

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

**O PAPEL DA COMPACTAÇÃO NA EVOLUÇÃO
DIAGENÉTICA EM DEPÓSITOS APTIANOS DO PRÉ-SAL
NA BACIA DE SANTOS, BRASIL**

RODRIGO BARÃO ROSSONI

ORIENTADORA – Prof.^a Dr.^a Carla Cristine Porcher

CO-ORIENTADOR – Prof. Dr. Edinei Koester

Porto Alegre, 2023

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

**O PAPEL DA COMPACTAÇÃO NA EVOLUÇÃO
DIAGENÉTICA EM DEPÓSITOS APTIANOS DO PRÉ-SAL
NA BACIA DE SANTOS, BRASIL**

RODRIGO BARÃO ROSSONI

ORIENTADORA – Prof^a. Dr^a. Carla Cristine Porcher

CO-ORIENTADOR – Prof. Dr. Edinei Koester

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Amanda Goulart Rodrigues – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Anderson José Maraschin – Instituto do Petróleo e dos Recursos Minerais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Patrick Francisco Führ Dal’ Bó – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro

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

Porto Alegre, 2023

CIP - Catalogação na Publicação

Rossoni, Rodrigo Barão

O PAPEL DA COMPACTAÇÃO NA EVOLUÇÃO DIAGENÉTICA EM
DEPÓSITOS APTIANOS DO PRÉ-SAL NA BÁCIA DE SANTOS,
BRASIL / Rodrigo Barão Rossoni. -- 2023.

117 f.

Orientadora: Carla Cristine Porcher.

Coorientador: Edinei Koester.

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

1. Pré-Sal. 2. Bacia de Santos. 3. Diagênese. 4.
Compactação. 5. Carbonatos. I. Porcher, Carla
Cristine, orient. II. Koester, Edinei, coorient. III.
Título.

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais e à minha irmã. Obrigado por todo suporte e por sempre estarem ao meu lado. Agradeço à Júlia por compartilhar essa experiência e tantos outros desafios comigo, muito obrigado por tudo. Também agradeço a minha família passo-fundense/porto-alegrense. Sou muito grato a todos vocês.

Agradeço aos meus orientadores, Carla e Edinei, pela oportunidade de trabalhar com rochas tão desafiadoras, pela ajuda, discussões, e suporte para a construção da dissertação e artigo. Agradeço ao Prof. De Ros, por todos os ensinamentos em petrologia sedimentar e sobre os depósitos do Pré-Sal, e pela paciência e dedicação na construção do artigo.

Agradeço a Petrobras pelo financiamento do projeto e permissão para publicação dos resultados obtidos. Agradeço ao Prof. Mexias pela oportunidade de fazer parte dessa pesquisa e aos colegas que de alguma forma me ajudaram durante a participação no projeto. Também agradeço ao PPGGEO pelo suporte, ensino e uso dos laboratórios.

Agradeço aos meus amigos, que infelizmente estivemos afastados devido a pandemia e que fizeram tanta falta durante esse período. Em especial, agradeço ao Luis, Marcelo, Shimba e Sommer.

RESUMO

A descoberta de enormes acumulações de petróleo nos depósitos carbonáticos lacustres do Pré-Sal no Atlântico Sul atraiu muito interesse em pesquisa e exploração nesses desafiadores depósitos. Apesar de diversos trabalhos publicados sobre o ambiente geológico, sedimentação lacustre e evolução diagenética desses depósitos incomuns formados por uma associação de argilominerais magnesianos e carbonatos, nenhum deles deu ênfase aos processos de compactação. Foi realizado um estudo petrológico e geoquímico em dois poços na Formação Barra Velha da Bacia de Santos, a fim de identificar os principais constituintes singenéticos e diagenéticos, bem como reconhecer as feições de compactação que afetam esses depósitos. Os depósitos do Pré-Sal são compostos principalmente por argilominerais magnesianos (Mg-esmectitas e kerolita), esferulitos de calcita e *shrubs* fascicular, os quais sofreram uma evolução diagenética heterogênea. Amostras com grandes quantidades de argilominerais preservadas se comportaram como unidades responsivas à compactação, enquanto amostras com pequenas quantidades de argilominerais preservadas ou originais se comportaram como unidades resistentes. A compactação mecânica ocorreu durante o soterramento raso, promovendo um empacotamento fechado dos constituintes, reorientação e fraturamento dos esferulitos de calcita coalescidos e bioclastos, e a deformação dos argilominerais magnesianos da matriz. A dissolução por pressão ocorreu sob pressão e temperaturas crescentes durante o soterramento, desenvolvendo contatos suturados inter-agregados, com áreas localizadas com fábricas ajustadas (*fitted fabric*), *dissolution seams* e estilólitos com direções predominantemente horizontais à sub-horizontais das superfícies, como consequência do soterramento. Quartzo e calcita macrocristalino, quartzo drusiforme e dolomita em sela precipitaram durante a diagênese de soterramento, relacionados a fluidos bacinais e provavelmente a dissolução por pressão como fonte para as fases tardias de carbonato. Entender o papel da compactação é essencial para avaliar os *trends* de destruição da porosidade e modificações na espessura, e transferência de massa, os quais tiveram um impacto direto na qualidade, assim como na evolução dinâmica dos fluidos nos reservatórios profundos do Pré-Sal.

Palavras-chave: Pré-Sal; Bacia de Santos; Compactação; Diagênese; Carbonatos.

ABSTRACT

The discovery of huge oil accumulations in the South Atlantic Pre-Salt carbonate lacustrine deposits attracted much exploring and research interest on these challenging reservoirs. Despite several works published on the geological setting, lacustrine sedimentation and diagenetic evolution of these unusual deposits formed by an association of magnesian clay minerals and carbonates, none of them focused on the compaction processes. A petrological and geochemical study was performed on two wells cored in the Barra Velha Formation of the Santos Basin, in order to identify the main syngenetic and diagenetic constituents, as well as recognize the compaction features that affected these deposits. The Pre-Salt deposits are composed mainly by Mg-clays (Mg-smectites and kerolite), calcite spherulites and fascicular shrubs, which undergone a heterogeneous diagenetic evolution. Samples with large amounts of preserved clay minerals behaved as compaction responsive units, while samples with small amounts of preserved or original clays behaved as resistant units. Mechanical compaction took place during shallow burial, promoting a closer packing of constituents, reorientation and fracturing of coalesced calcite spherulites and bioclasts, and deformation of the Mg-clays from matrix. Pressure dissolution took place under increasing pressure and temperature during burial, developing inter-aggregate sutured contacts, with localized fitted fabric areas, dissolution seams and stylolites, with predominantly horizontal and sub-horizontal directions, as consequence of overburden. MacrocrySTALLINE quartz and calcite, drusy quartz, and saddle dolomite precipitated during burial diagenesis, related to basinal fluids and probably to pressure dissolution as source for the late carbonate phases. Understanding the role of compaction is essential to evaluate trends of porosity destruction and thickness modification, and mass transference, which had a direct impact on the quality, as well as on the dynamic evolution of fluids in the deep Pre-Salt reservoirs.

Keywords: Pre-Salt; Santos Basin; Compaction; Diagenesis; Carbonates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. A) Delimitação das bacias da margem continental brasileira. B) Detalhe marcado pelo retângulo pontilhado amarelo em A, mostrando os limites da Bacia de Santos com o Alto de Florianópolis à sul e com o Alto de Cabo Frio à norte. Polígono azul claro mostra a extensão da província Pré-Sal na bacia (modificado de Herlinger <i>et al.</i> , 2017).....	12
Figura 2. Carta estratigráfica simplificada do Cretáceo inferior da Bacia de Santos (modificado de Moreira <i>et al.</i> , 2007; Wright, 2022).	14
Figura 3. Modelo esquemático dos tipos de lagos de Carroll & Bohacs (1999), no qual os classifica em lagos do tipo overfilled, underfilled e balance filled com base na taxa de sedimentação e acomodação (modificado de Carroll & Bohacs, 1999). P = precipitação e E = evaporação.....	17
Figura 4. O ciclo diagenético e os trends dos principais processos (modificado de Armenteiros, 2010).....	23
Figura 5. Diagrama com as principais características, controles, e alguns exemplos dos tipos de dissolução por pressão (modificado de Wanless, 1979).....	28
Figura 6. Tipos e características das principais feições de dissolução por pressão que ocorrem em subsuperfície (modificado de Koepnick, 1984; Moore, 1989).	29
Figura 7. Representação esquemática da evolução diagenéticas das principais petrofacies identificadas nos depósitos do Pré-Sal da Bacia de Santos na área estudada. a) Resíduo insolúvel em contato suturado entre esferulitos de calcita composto por argilominerais magnesianos (MgC), romboedro de dolomita (RD) e pirita (Py). b) Resíduo insolúvel em contato suturado entre shrubs composto por kerolita (Ker), dolomita microcristalina (MD) e estroncianita (Str). c) Resíduo insolúvel de uma dissolutions seam composto por matriz híbrida (HM), pirita (Py) e quartzo (Qtz).....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química das principais espécies de argilominerais magnesianos. O símbolo quadrado na estevensita indica vacâncias na folha octaédrica (modificado de Pozo & Calvo, 2018).....	18
---	----

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	10
2.	CONTEXTO GEOLÓGICO.....	11
2.1.	Localização da área de estudo	11
2.2.	Evolução tectônica	12
2.3.	Estratigrafia da Bacia de Santos	12
3.	ESTADO DA ARTE	15
3.1.	Ambiente lacustre	15
3.1.1.	Argilominerais magnesianos	18
3.1.2.	Carbonatos.....	20
3.2.	Diagênese em rochas carbonáticas	22
3.2.1.	Mesodiagênese: Compactação	24
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1.	Revisão bibliográfica	29
4.2.	Petrografia ótica	30
4.3.	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	30
4.4.	Microsonda Eletrônica (ME)	31
4.5.	Integração dos dados.....	32
5.	SÍNTESE DOS RESULTADOS	33
6.	CONCLUSÕES.....	37
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
8.	ARTIGO SUBMETIDO.....	46
	Introduction	48
	Geological Setting.....	49
	Materials and methods.....	51
	Results.....	52
	Petrofacies.....	52

Diagenesis.....	57
Discussion	66
Depositional environment.....	66
Eodiagenesis.....	68
Mesodiagenesis.....	70
Paragenetic Evolution.....	77
Conclusions	79
Acknowledgements.....	81
References	82
9. ANEXOS.....	89
9.1. Tabelas de Microsonda.....	89
9.1.1. Petrofácies shrubstone – análises pontuais em argilominerais da matriz	89
9.1.2. Petrofácies shrubstones – análises pontuais em argilominerais nos contatos suturados.....	91
9.1.3. Petrofácies spherulstones – análises pontuais em argilominerais da matriz	92
9.1.4. Petrofácies spherulstones – análises pontuais em argilominerais nos contatos suturados interagregado.....	96
9.2. Análises de MEV e EDS.....	97
9.2.1. Petrofácies shrubstone	97
9.2.2. Petrofácies spherulstones	101
9.3. Petrografia semi-quantitativa.....	115

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno do artigo “The role of compaction in the diagenetic evolution of Pre-Salt Aptian deposits of Santos Basin, Brazil”, submetido ao periódico *Petroleum Geoscience*. A sua organização compreende as seguintes partes principais:

- a) Texto integrador composto pela introdução ao tema e os principais objetivos da dissertação de mestrado, no qual estão sumarizados o contexto geológico, o estado da arte sobre o tema da pesquisa, e os materiais e o métodos utilizados.
- b) Resumo dos principais resultados obtidos e interpretações a partir da análise dos dados.
- c) Artigo intitulado “*The role of compaction in the diagenetic evolution of Pre-Salt Aptian deposits of Santos Basin, Brazil*”, submetido ao periódico *Petroleum Geoscience* (Qualis A2) desenvolvido pelo autor durante o desenvolvimento desse mestrado.
- d) Anexos, compreendendo:
 - a. Tabela de dados de microsonda eletrônica.
 - b. Dados com imagens de microscópio eletrônico de varredura e análises químicas em EDS.
 - c. Tabela de resultados de petrografia semiquantitativa.

1. INTRODUÇÃO

O Pré-Sal da Bacia de Santos é um dos maiores depósitos carbonáticos não marinhos no mundo, produzindo 2,2 milhões de barris de óleo por dia e 96 milhões m³ de gás (ANP, 2022). Nos últimos anos, uma série de estudos nesses depósitos se intensificaram e diferentes abordagens foram trabalhadas, desde o ambiente deposicional e modificações diagenéticas, até diferentes propostas de classificação, os quais também se estenderam para os depósitos equivalentes das bacias de Campos e Kwanza (Terra *et al.*, 2010; Wright & Barnett, 2015; Pietzsch *et al.*, 2018; Farias *et al.*, 2019; Lima & De Ros, 2019; Gomes *et al.*, 2020; Lima *et al.*, 2020; da Silva *et al.*, 2021; Carramal *et al.*, 2022; Carvalho *et al.*, 2022; Netto *et al.*, 2022b; Wright, 2022). Contudo, nenhum desses trabalhos abordaram de maneira apropriada a diagênese de soterramento, mais especificamente os processos de compactação, os quais possuem um impacto direto na porosidade e permeabilidade dos depósitos do Pré-Sal.

Reconhecer as diferentes maneiras como as rochas carbonáticas respondem ao soterramento ou ao *stress* tectônico é essencial para um conhecimento completo dessas rochas (Wanless, 1979). O processo de compactação em rochas carbonáticas é predominantemente marcado pela destruição da porosidade e perda de espessura dos depósitos, além de atuar como uma importante fonte de fluidos para cimentação posterior causada pela dissolução por pressão (Choquette & James, 1987; Moore, 1989; Tada & Siever, 1989). O desenvolvimento e as principais feições resultantes da compactação são fortemente dependentes da quantidade de argilominerais presentes nas rochas e das modificações eodiagenéticas, os quais determinam como esses processos irão se manifestar nas rochas (Wanless, 1979; Buxton & Sibley, 1981; Tada & Siever, 1989). Dessa maneira, o correto reconhecimento das feições de compactação, aliado com a devida identificação dos principais constituintes deposicionais e diagenéticos, é essencial para compreender a evolução do soterramento das rochas carbonáticas.

As amostras do Pré-Sal estudadas nesse trabalho são formadas por uma deposição cíclica de silicatos magnesianos singenéticos (ex.: estevensita, kerolita), por *shrubs* fasciculares e esferulitos de calcita que precipitaram em um ambiente lacustre altamente alcalino (Wright & Barnett, 2015; Lima & De Ros, 2019; Wright, 2022). A ocorrência das feições de compactação nas amostras estudadas representa

um excelente estudo de caso para melhorar nosso conhecimento acerca da diagênese de soterramento, e mais especificamente os processos de compactação, que afetam e impactam os depósitos do Pré-Sal.

O trabalho tem como objetivo identificar os principais constituintes singenéticos e diagenéticos, assim como caracterizar as principais feições texturais, dando ênfase principalmente nas feições de compactação física e química e nas relações paragenéticas de amostras de dois testemunhos da Formação Barra Velha da Bacia de Santos. Para isso, foram realizadas análises de petrografia ótica semiquantitativa, associadas as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com um Espectrômetro de Energia Dispersada (EDS) e análises de química mineral quantitativa na Microsonda Eletrônica (ME).

2. CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1. Localização da área de estudo

A Bacia de Santos está localizada na região sudeste da margem continental brasileira e cobre uma área em torno de 350.000 km². A bacia está limitada a norte pelo Alto de Cabo Frio com a Bacia de Campos, e está limitada na porção sul pelo Plataforma de Florianópolis com a Bacia de Pelotas (Fig. 1) (Moreira *et al.*, 2007). A Bacia de Santos, devido à natureza e aos campos tensionais regionais durante a fase ruptura, pertence às bacias do segmento predominantemente distensivo da margem leste brasileira (Milani *et al.*, 2007).

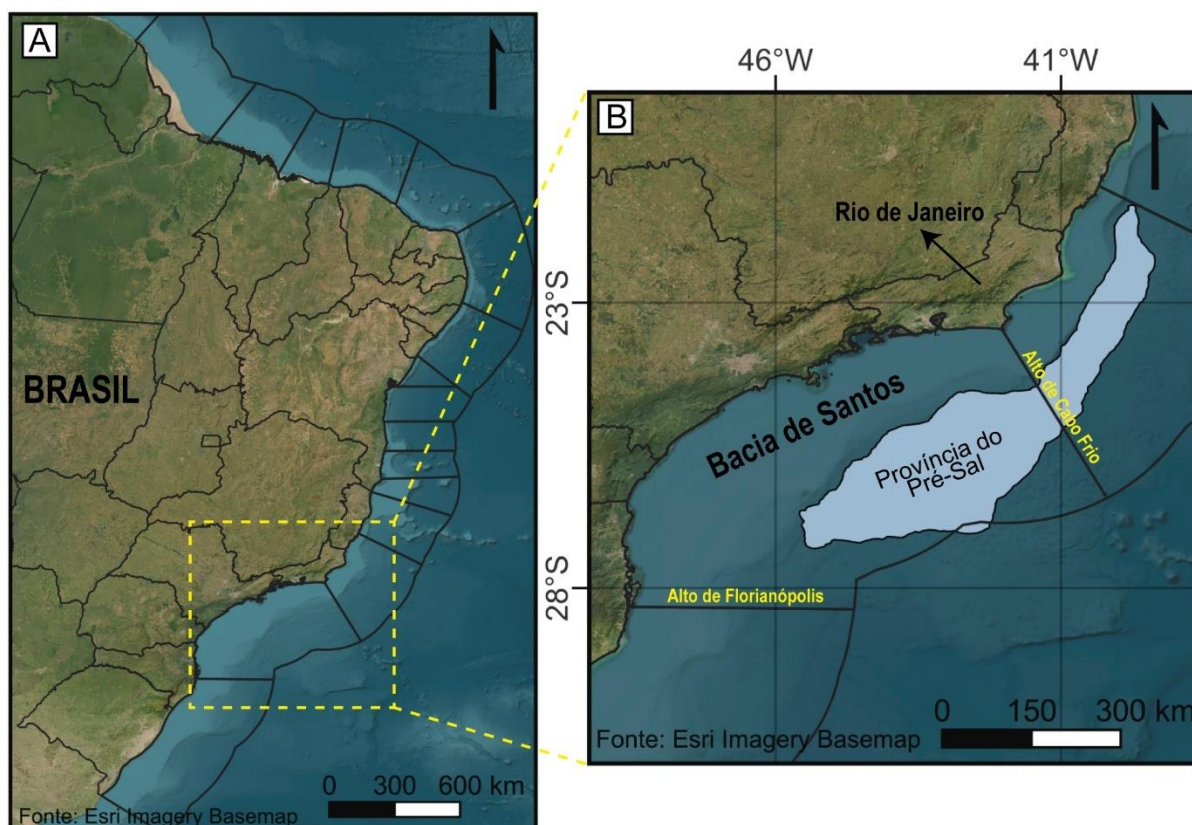


Figura 1. A) Delimitação das bacias da margem continental brasileira. B) Detalhe marcado pelo retângulo pontilhado amarelo em A, mostrando os limites da Bacia de Santos com o Alto de Florianópolis à sul e com o Alto de Cabo Frio à norte. Polígono azul claro mostra a extensão da província Pré-Sal na bacia (modificado de Herlinger *et al.*, 2017).

2.2. Evolução tectônica

A Bacia de Santos formou-se durante a quebra do supercontinente Gondwana e a abertura do Oceano Atlântico Sul. A tectônica extensional que levou ao rifte continental iniciou na porção mais a sul da América do Sul, entre o sul da Argentina e África, durante o Jurássico Superior e o Cretáceo Inferior e avançou em direção a porção norte. O processo de rifteamento desenvolveu-se principalmente ao longo de estruturas colisionais do final do Proterozoico ao início do Paleozoico como os cinturões orogênicos Dom Feliciano, Ribeira e Araçuaí. O arcabouço estrutural da Bacia de Santos é definido por falhas normais orientadas paralelamente à costa, localmente segmentadas por zonas de transferência de alto ângulo (Chang *et al.*, 1992; Milani *et al.*, 2007; Mohriak *et al.*, 2008; Szatmari & Milani, 2016).

2.3. Estratigrafia da Bacia de Santos

A evolução tectono-estratigráfica da Bacia de Santos é dividida em três supersequências: rifte, post-rifte ou sag, e Drifte. A supersequência rifte, limitada no

topo pela discordância Pré-Alagoas, corresponde a porção basal do Grupo Guaratiba (Fig. 2). Ela contém os fluxos basálticos Eocretáceo da Formação Camboriú, a sequência Barremiana talco-estevensita da Formação Piçarras, ricas em estevensita e outros silicatos magnesianos, e os calcarenitos bioclásticos e calcirruditos Neobarremiano/Eoaptiano da Formação Itapema (Moreira *et al.*, 2007).

A supersequência Pós-Rifte (sag) corresponde a porção superior do Grupo Guaratiba (Fig. 2), o qual contém as formações Barra Velha, da qual são as amostras do presente estudo, e Ariri. A Formação Barra Velha foi depositada durante o Eoaptiano em um ambiente lacustre, contendo depósitos não usuais originalmente descritos como estromatólitos microbiais e laminitos nas porções proximais e folhelhos nas porções mais distais, além de grainstones e packstones (Moreira *et al.*, 2007). Esses depósitos, assim como os depósitos equivalentes da Fm. Macabu da Bacia de Campos, foram reinterpretados posteriormente como ciclotemas formados por Mg-silicatos laminados, esferulitos de calcita e *shrubs* fasciculares, os quais se desenvolveram em um ambiente altamente alcalino sob condições evaporíticas (Wright & Barnett, 2015; Farias *et al.*, 2019; Lima & De Ros, 2019; Gomes *et al.*, 2020; Lima *et al.*, 2020; Pietzsch *et al.*, 2020; Carramal *et al.*, 2022; Wright, 2022). Esse ambiente lacustre envolve períodos de alta recarga pluvial, marcado por depósitos laminados e silicificados, além de depósitos retrabalhados (intraclastos de esferulitos e *shrubs*), e períodos de evaporação, marcado pela deposição de argilominerais magnesianos e formação de calcita fascicular (*shrubs*) e esferulítica (Wright & Barnett, 2015).

Geocronologia (GTS - 2012)			Litoestratigrafia Bacia de Santos		Discordâncias
CRETÁCEO INFERIOR	Aptiano	115	Alagoas	Ariri	Pré-Sal
		118		Barra Velha	
	Barremiano	126	Jiquiá	Itapema	Pré-Alagoas
			Buracica	Piçarras	Topo Rifte Inferior
	Hauteriviano	131	Aratu	Camboriú	Topo Basalto

Figura 2. Carta estratigráfica simplificada do Cretáceo inferior da Bacia de Santos (modificado de Moreira *et al.*, 2007; Wright, 2022).

Os argilominerais magnesianos pertencem ao grupo das esmectitas trioctaédricas (saponita e estevensita), kerolita (forma hidratada do talco), camadas mistas de kerolita-estevensita, e sepiolita, os quais foram depositadas a partir da coluna d'água em um ambiente lacustre alcalino, de clima árido e baixa energia, com momentos de *input* detrítico (Tosca & Wright, 2015; Herlinger *et al.*, 2017; Lima & De Ros, 2019; Gomes *et al.*, 2020; da Silva *et al.*, 2021; Carramal *et al.*, 2022; Carvalho *et al.*, 2022; Netto *et al.*, 2022a, 2022b).

A precipitação das crostas de calcita fascicular (*shrubs*) estão relacionadas principalmente às condições singenéticas, mas podem ocorrer também durante a eodiagênese, e estão relacionados a uma precipitação inorgânica, similar à de travertinos abióticos (Chafetz & Folk, 1984; Chafetz & Guidry, 1999) e estromatólitos abióticos (Grotzinger & Knoll, 1999; Riding, 2008), e a períodos de rápida degaseificação de CO₂ em soluções altamente saturadas (Tosca & Wright, 2015; Lima & De Ros, 2019; Wright, 2022).

Os esferulitos de calcita formaram-se durante a eodiagênese deslocando e substituindo a matriz (Tosca & Wright, 2015; Herlinger *et al.*, 2017; Lima & De Ros,

2019), contudo, não há um consenso a respeito do mecanismo de crescimento desses esferulitos nesses lagos salinos/alcalinos. Alguns autores sugerem uma origem abiótica relacionada com pH e concentrações de SiO₂ elevadas como fatores cruciais (Tutolo & Tosca, 2018), enquanto outros sugerem uma origem relacionada a presença de específicos ácidos orgânicos derivados de microrganismos (Mercedes-Martín *et al.*, 2016, 2017).

Esses depósitos passaram por processos intensos de substituição, dissolução e cimentação, sendo a porosidade secundária a mais importante nos depósitos do Pré-Sal da Bacia de Santos e Campos (Tosca & Wright, 2015; Herlinger *et al.*, 2017; Lima & De Ros, 2019; Carramal *et al.*, 2022; Carvalho *et al.*, 2022; Wright, 2022). Além disso, há uma importante contribuição de fluidos hidrotermais que chegam através de sistemas de falhas e fraturas nos depósitos do Pré-Sal da Bacia de Campos, causando dissolução e precipitação de fases minerais típicas de hidrotermalismo (Lima & De Ros, 2019; Lima *et al.*, 2020). Diversos sistemas de classificação foram propostos para os depósitos do Pré-Sal (Terra *et al.*, 2010; Lima & De Ros, 2019; Gomes *et al.*, 2020; Wright & Barnett, 2020; De Ros & Oliveira, 2023), com a maior parte utilizando principalmente os constituintes citados acima e modificações diagenéticas subsequentes.

Os evaporitos da Formação Ariri foram depositados por ingressões de águas marinhas na bacia no final do Aptiano. Esses depósitos são compostos por intercalações de halita com anidrita e sais mais solúveis (silvita, carnalita e taquidrita), os quais compõem os grandes diápiros de sal em águas profundas (Moreira *et al.*, 2007; Mohriak *et al.*, 2008).

3. ESTADO DA ARTE

3.1. Ambiente lacustre

Lagos e depósitos lacustres são muito importantes para entender e prever mudanças climáticas e questões paleoclimáticas, além de serem fontes significativas de biodiversidades e recursos econômicos (Carroll & Bohacs, 1999). Há uma grande diversidade de tipos de lagos na Terra, os quais podem variar desde tamanhos e profundidades, até em composições químicas. De maneira geral, lagos são corpos d'água que ocupam depressões na crosta terrestre e que podem se originar de

diferentes maneiras, principalmente (> 90%) através de processos tectônicos e glaciais (Renaut & Gierlowski-Kordesch, 2010).

Lagos do tipo perene se referem a depressões continentais com uma contínua cobertura de água com profundidade variada (condições subaquosas), enquanto lagos do tipo efêmero se referem a depressões continentais com exposições periódicas dos sedimentos (condições subaquosas e subaéreas) e estão relacionados a um ambiente palustre. As águas dos lagos podem ser estratificadas, e isso se deve a diferença de salinidade ou da temperatura na coluna d'água. Quando a diferença se deve a temperatura, a parte superior mais quente e leve (*epilimnion*) é separada da parte inferior mais fria e pesada (*hypolimnion*) por uma termoclina (*metalimnion*). De maneira semelhante, quando a diferença se deve a salinidade, a parte superior é chamada de *mixolimnion* e a parte inferior é chamada de *monimolimnion* (Verrecchia, 2007; Gierlowski-Kordesch, 2010; Renaut & Gierlowski-Kordesch, 2010). Tucker & Wright (1990) classificaram os lagos abertos e perenes em quatro principais zonas: uma zona de águas rasas (litoral); uma zona de transição para as águas profundas (sublitoral); uma zona afótica que está tipicamente abaixo da termoclina (profunda) e, por fim, a zona fótica acima da zona profunda no lago aberto (pelágica).

O clima e a tectônica são os principais fatores que controlam o tipo de sedimentação lacustre, os quais juntos regulam a hidrologia (entrada e saída de água superficial, subterrânea, e precipitação direta), a entrada de sedimento (carga de leito, em suspensão, solutos dissolvidos) e mudanças de temperatura (Carroll & Bohacs, 1999; Gierlowski-Kordesch, 2010; Renaut & Gierlowski-Kordesch, 2010). O balanço entre as taxas potenciais de acomodação (maior parte tectônica) com o suprimento de água e sedimento (maior parte climático) controla as ocorrências, distribuição, caracterização, e estratigrafia dos lagos (Carroll & Bohacs, 1999). A partir disso, Carroll & Bohacs (1999) propuseram uma classificação no qual subdividem as bacias lacustres em três diferentes categorias: *overfilled*, *balanced fill*, e *underfilled* (Fig. 3). Lagos são classificados como *overfilled* quando as taxas de influxo de água e sedimento geralmente excedem o potencial de acomodação, enquanto lagos do tipo *balanced-fill* possuem o potencial de acomodação aproximadamente iguais a taxa de influxo de água e sedimento. Lagos do tipo *underfilled* são classificados dessa maneira pois o potencial de acomodação excede continuamente o suprimento de água e sedimento (Carroll & Bohacs, 1999). Essa última categoria é responsável pelo

desenvolvimento praticamente de quase todos os lagos do tipo salino (Deocampo & Jones, 2014).

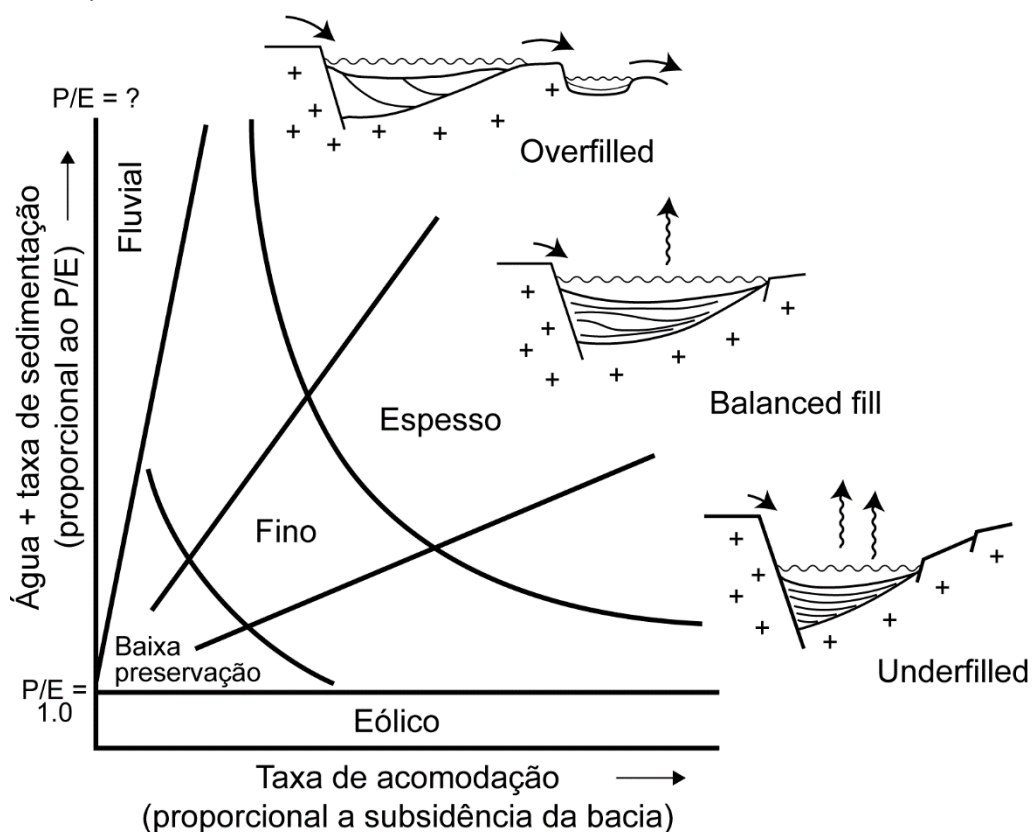


Figura 3. Modelo esquemático dos tipos de lagos de Carroll & Bohacs (1999), no qual os classifica em lagos do tipo *overfilled*, *underfilled* e *balance filled* com base na taxa de sedimentação e acomodação (modificado de Carroll & Bohacs, 1999). P = precipitação e E = evaporação.

A maior parte dos lagos salinos/alcalinos são encontrados em bacias hidrologicamente fechadas (endorreicas), e estão altamente associados à atividades tectônicas compressivas ou extensionais (Deocampo & Jones, 2014; Pecoraino *et al.*, 2015). A ocorrência desses lagos depende da combinação de fatores como clima, geologia e topografia da área, e geoquímica. O clima possui uma importante função na quantidade de entrada de água na bacia fechada, a qual deve ser balanceada com a saída por evaporação a fim de produzir elevadas salinidades. O suprimento de água via precipitação e/ou escoamento deve ser suficiente para manter um corpo lacustre permanente, enquanto as taxas de evaporação devem exceder a entrada de água na bacia. Climas áridos e semiáridos são os ideais para formar lagos salinos/alcalinos, onde o potencial de evaporação é sempre maior do que a recarga meteórica. As condições geológicas podem influenciar no desenvolvimento de uma bacia fechada através de diferentes morfologias da área (crateras, caldeiras, grábens), assim como pela litologia das rochas e sedimentos disponíveis para intemperismo ou para o tempo de residência de águas subterrâneas, os quais são controles fundamentais para a química inicial das águas/solutos que entram na bacia. Por fim, a composição química

final dos lagos é influenciada também pela composição das águas que entram no lago por subsuperfície, nascentes ou escoamento, da presença de CO₂ dissolvido e dos processos de dissolução/precipitação mineral (Deocampo & Jones, 2014; Pecoraino *et al.*, 2015).

Durante a evolução química das águas em bacias hidrologicamente fechadas e evaporativas, ocorre o fracionamento de uma série de solutos (principalmente SiO₂, Na, K, Ca, Mg, HCO₃, Cl, SO₄), no qual alguns serão removidos preferencialmente da solução, enquanto outros irão se tornar relativamente mais abundantes. Conseqüentemente, a precipitação de uma fase mineral, a qual será determinada a partir de diferentes ramificações devido à química inicial da solução, terá um profundo impacto na subsequente evolução composicional dessas salmouras (Eugster & Jones, 1979).

3.1.1. Argilominerais magnesianos

Argilominerais magnesianos são membros da família dos filossilicatos ricos em magnésio, e incluem os minerais 2:1 como a kerolita e as esmectitas trioctaédricas (estevensita, saponita, hectorita), assim como os argilominerais em cadeia ou fibrosos (sepiolita e paligorskita) (Tab. 1). Devido ao fato de todas as espécies possuírem Mg na sua estrutura, uma subdivisões baseado na quantidade de alumínio pode ser feita: argilominerais livres ou com insignificantes valores de alumínio (sepiolita, kerolita e estevensita), e argilominerais ricos em alumínio (saponita e paligorskita) (Calvo & Pozo, 2015; Pozo & Calvo, 2018).

Tabela 1. Composição química das principais espécies de argilominerais magnesianos. O símbolo quadrado na estevensita indica vacâncias na folha octaédrica (modificado de Pozo & Calvo, 2018).

Argilominerais	Composição
Esmectitas trioctaédricas	Saponita: Mg ₃ (Si _{3,67} Al _{0,33})O ₁₀ (OH) ₂ M ^{+0,33}
	Hectorita: (Mg _{2,67} Li _{0,33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ M ^{+0,33}
	Estevensita: (Mg _{2,67} □ _{0,33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ M ^{+0,33}
Paligorskita	(Mg, Al, Fe ⁺³) ₅ (Si,Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ .4H ₂ O
Sepiolita	Mg ₈ Si ₁₂ O ₃₀ (OH) ₄ (OH ₂) ₄ .8H ₂ O
Kerolita	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂

Os argilominerais magnesianos são uma das variedades de argilominerais mais geoquimicamente instáveis e podem responder de forma rápida a perturbações ambientais, formando-se muito cedo durante a diagênese e/ou através de precipitação direta da água (Tosca, 2015). Argilominerais formados de maneira autigênica são aqueles que foram “formados ou gerados no local” e, dessa maneira, são indicadores de aspectos específicos da química do ambiente deposicional. Em contrapartida, os argilominerais diagenéticos são aqueles formados após a deposição, ou seja, não refletem a química do ambiente deposicional da bacia, mas sim a química da água dentro dos poros dos sedimentos depois da deposição. Há dois principais processos relacionados a autigênese de argilominerais: neoformação e transformação. Neoformação é a formação de argilominerais por precipitação direta da solução, o qual implica na cristalização de uma nova estrutura mineral a partir de íons sem necessitar de uma estrutura mineral preexistente. O segundo envolve a formação de argilominerais por transformação de um mineral precursor (ex.: argilominerais detríticos), no qual toda ou parte da estrutura preexistente é herdada (Calvo & Pozo, 2015; Pozo & Calvo, 2018).

A formação de argilominerais magnesianos é altamente favorecida quando estão relacionados à ambientes como de lagos salinos/alcalinos em bacias hidrologicamente fechadas. Nesse ambiente, os tempos de residência dos solutos são maiores e as águas do sistema lacustre possuem altas concentrações de sais dissolvidos e, quando as taxas de evaporação igualam ou excedem a entrada de água na bacia, as salmouras (*brines*) resultantes se tornam cada vez mais concentradas e alcançam a supersaturação. Além disso, a litologia da área fonte possui grande influência na química dos lagos, no qual irão determinar como as salmouras irão evoluir e quais serão os minerais precipitados a partir dela (Calvo & Pozo, 2015; Pozo & Calvo, 2018). Lagos que se desenvolvem próximos à áreas vulcânicas tendem a apresentar águas ricas em Ca, Mg, SiO₂ e HCO₃, os quais comumente alcançam pH alcalinos e desencadeiam a formação de argilominerais magnesianos (Tosca & Wright, 2015). Exemplos de lagos salinos onde argilominerais magnesianos são atualmente formados são Great Salt Lake em Utah (EUA), Lake Abert em Oregon (EUA) e diversas bacias lacustres recentes no Leste da África (Pozo & Calvo, 2018).

Os principais fatores físico-químicos que controlam a formação dos argilominerais magnesianos são pH (alcalinidade), pCO₂, salinidade e concentração de magnésio (Pozo & Calvo, 2018). Apesar de serem quase exclusivamente

compostas por Mg e Si e compartilhem estruturas cristalinas muito parecidas, os argilominerais magnesianos possuem diferenças significativas quando analisadas em detalhe. Essas diferenças observadas no detalhe mostram que cada argilomineral magnesiano possui um significado genético específico que influenciará na interpretação geoquímica do ambiente deposicional (Tosca & Wright, 2015). De maneira geral, a formação dos argilominerais é favorecida em ambientes lacustres salinos/alcalinos devido aos altos valores de alcalinidade e altos níveis de sílica (>100 mg/L). Altos valores de salinidade favorecem a formação da estevensita enquanto a sepiolita e a kerolita são formadas sob condições de salinidade menores, com altos valores da razão Si/Mg favorecendo a formação da sepiolita. A formação de kerolita ao invés de sepiolita é favorecida por um aumento no pH, ao mesmo tempo em que as quantidades de magnésio na solução diminuem. A sepiolita também pode se formar a partir da dissolução da estevensita, saponita e kerolita. A formação de camadas mistas kerolita-estevensita também representam um importante processo nesse sistema, no qual se formam como consequência de um aumento na salinidade-alcalinidade devido à evaporação. Em contrapartida, entradas de argilas detríticas, principalmente caulinita, illita, clorita e esmectitas aluminosas, nas margens das bacias do sistema lacustre favorecem a formação de argilominerais magnesianos ricos em alumínio como saponita e paligorskita (Pozo & Calvo, 2018).

3.1.2. Carbonatos

A maior parte dos lagos contém um ou mais tipos de minerais carbonáticos e, assim como os argilominerais magnesianos, dependem da área fonte, salinidade das águas, e da hidrologia da bacia dos lagos para se formar (Gierlowski-Kordesch, 2010). Carbonatos lacustres aparecem no registro geológico como camadas espessas (dezenas de centímetros até alguns metros), com bioturbações, biohermas de algas, e traços de raízes (transição para carbonatos palustres), intercalados com camadas de margas. Esses carbonatos laminados resultam de variações sazonais na produtividade orgânica, precipitação e re-dissolução dos minerais, assim como a entrada de detritos (incluindo fluxos turbidíticos) e que, a partir de distintas morfologias, podem ser identificados (Verrecchia, 2007). De modo geral, as diferentes texturas observadas nos carbonatos podem ser diferenciadas primeiramente por aquelas precipitadas diretamente no substrato (ex. *boundstones*) ou aquelas não formadas no momento da deposição (ex. pelóides, grãos envelopados, esqueletais, intraclastos) (Della Porta, 2015).

Sedimentos de tamanho silte e argila formam a principal parte dos depósitos carbonáticos lacustres e, devido a isso, eles parecem tão homogêneos nos afloramentos. Contudo, esses depósitos também podem formar margas, no qual as fases carbonáticas são constituídas por acumulações de minerais precipitados bioquimicamente. Outro importante tipo de carbonato lacustre são os *chalks*, que se formam de maneira semelhante as margas, mas são depositados predominantemente nas zonas pelágicas a hemi-pelágicas e comumente aparecem inalterados. Carbonatos maciços estão normalmente associados com um aumento da taxa de sedimentação e por uma intensa bioturbação (Verrecchia, 2007). Carbonatos estromatolíticos são caracterizados como crostas laminadas autigênicas formadas na interface água-sedimento em nascentes, rios, lagos e mares, podendo estar relacionados a processos microbiais (*microbial mats*), abióticos (*sparry crusts*), ou ambos (Riding, 2008). Em relação à forma, estromatólitos podem variar morfológicamente desde simples domos e cones, até estruturas colunares mais complexas. Além disso, eles podem formar lentes e folhas finas até formações maiores que se estendem por centenas de metros verticalmente à centenas de quilômetros lateralmente (Grotzinger & Knoll, 1999). Além disso, esses depósitos, quando próximos as margens dos lagos, podem ser retrabalhados e formar areias bioclásticas e oolíticas (Verrecchia, 2007).

Carbonatos lacustres podem também ser associados com travertinos em alguns ambientes geomorfológicos, no qual os fluxos de córregos e cachoeiras entram em contato com alguns lagos (Verrecchia, 2007). Travertinos se formam onde águas subterrâneas quentes, ricas em cálcio e bicarbonato, emergem através de nascentes e que, a partir da desgaseificação de CO₂, precipitam rapidamente depósitos carbonáticos (Guo & Riding, 1998). Esses depósitos podem ser formados a partir de precipitação tanto biogênica, quanto abiogênica, possuem diversas morfologias (depósitos de cascatas, terraços etc.) e podem ser compostos por camadas lateral e verticalmente contínuas de *shrubs* com laminações de sedimentos tamanho silte e argila (Chafetz & Folk, 1984; Pentecost, 1990). Distintas classificações de fácies de carbonatos não-marinhos e, especificamente, lacustres, realizadas com base em diversos exemplos atuais e/ou levando em conta questões morfológicas, texturais e geoquímicas podem ser encontradas nos trabalhos de Platt & Wright (1991), Freytet & Verrecchia (2002), Gierlowski-Kordesch (2010), Della Porta (2015).

A temperatura e a pressão de CO_2 são importantes controles na precipitação de carbonato de cálcio, no qual a elevação do primeiro ou a redução do segundo terá como resultado a subsequente precipitação mineral. Contudo, o grau de supersaturação resultante do aumento da temperatura é baixo, de modo que a remoção do CO_2 é a principal causa de precipitação nos lagos. O processo mais importante de remoção de CO_2 é a fotossíntese, resultando em uma precipitação de CaCO_3 biologicamente induzida, mas outras formas como por desgaseificação natural para a atmosfera ou por agitação em áreas influenciadas por ondas podem também remover CO_2 (Tucker & Wright, 1990).

A deposição de carbonatos no ambiente lacustre pode ser atribuída a quatro principais processos: (i) concentração por evaporação, no qual a precipitação de carbonato é principalmente de origem química sob condições de altas temperaturas; (ii) mediação biogênica, o qual calcita e dolomita precipitam através da ajuda da micro e macrobiota; (iii) sedimentos transportados pela água (tanto extra quanto intrabasinais) e por (iv) suprimento eólico (Gierlowski-Kordesch, 2010). Nos ambientes hidrologicamente fechados, as águas dos lagos vão se tornando progressivamente enriquecidas em íons dissolvidos e aumentam a salinidade. No momento em que as salmouras alcançam a saturação, os primeiros precipitados são calcita e aragonita. A natureza dos precipitados irá depender da razão Mg/Ca , assim como irá depender das quantidades de HCO_3^- na água do lago (Tucker & Wright, 1990). Esses valores iniciais irão determinar os diferentes caminhos de evolução das salmouras no ambiente lacustre, os quais foram detalhadas por Eugster & Jones (1979). Os precipitados que se formam a partir das salmouras em lagos perenes salinos podem decantar e acumular-se no fundo do lago; em painéis salinas efêmeras (*salt pans*); como crostas eflorescentes nas margens dos corpos lacustres ou como crescimentos deslocantes dentro de camadas lamosas próximas as superfícies (Tucker & Wright, 1990).

3.2. Diagênese em rochas carbonáticas

Diagênese de sedimentos carbonáticos compreende todos os processos que afetam os sedimentos após a deposição até o domínio do metamorfismo incipiente à condições de temperatura e pressão mais elevadas. Os estudos a respeito da diagênese em carbonatos frequentemente envolvem a tentativa de identificação da mineralogia original de vários cimentos, sua importância em termos de química dos

fluido nos poros e ambiente diagenético, e sobre o momento no qual ocorreram os processos de precipitação e alteração (Tucker & Wright, 1990).

A diagênese de carbonatos ocorre em três principais ambientes: marinho, meteórico e subsuperfície. Os dois primeiros ambientes ocorrem na superfície ou próximo a ela e correspondem a zona eodiagenética (*sensu* Choquette & Pray, 1970), enquanto o último ocorre em condições de soterramento, no qual as soluções nos poros estão isoladas dos fluidos superficiais, e corresponde a zona mesodiagenética (*sensu* Choquette & Pray, 1970) (Moore, 1989; Tucker & Wright, 1990). As rochas carbonáticas, depois de passarem pela diagênese e serem soerguidas, podem sofrer os efeitos novamente de águas meteóricas, correspondendo a zona da telodiagênese (Fig. 4) (*sensu* Choquette & Pray, 1970).

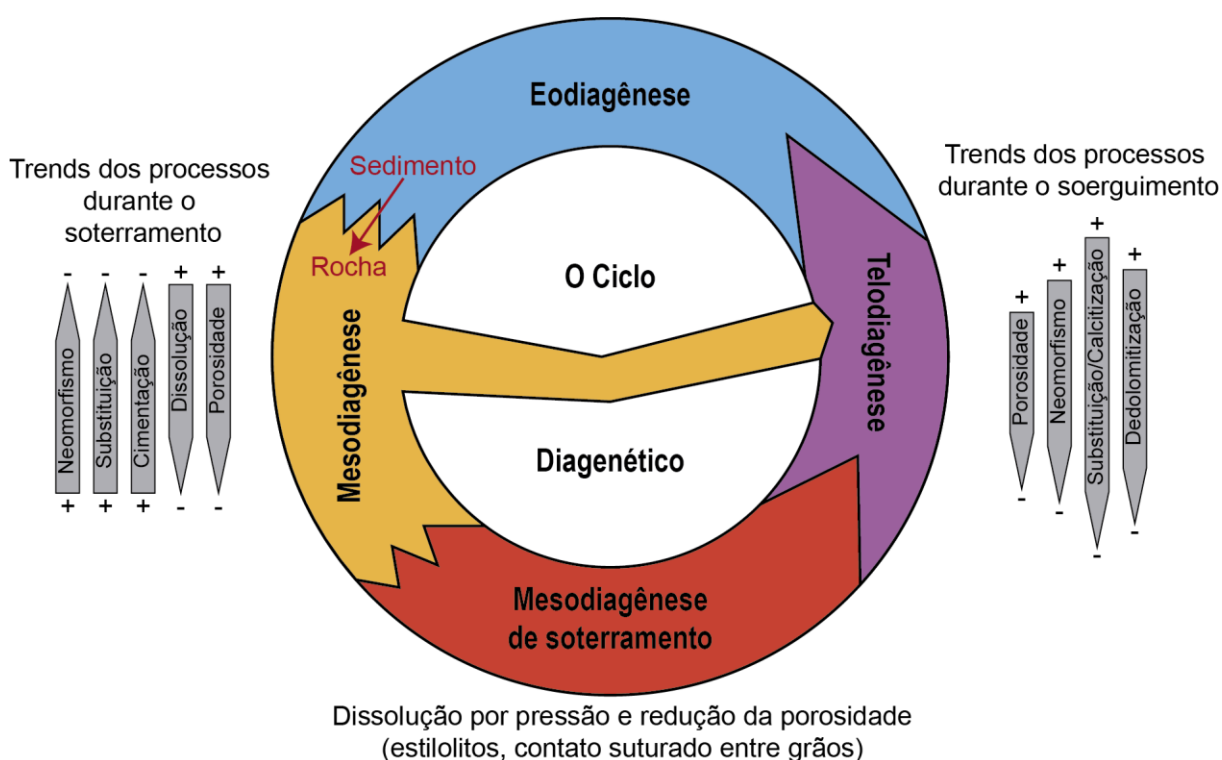


Figura 4. O ciclo diagenético e os trends dos principais processos (modificado de Armenteiros, 2010).

A diagênese inclui seis principais tipos de processos: cimentação, micritização microbiana, neomorfismo, dissolução, compactação e dolomitização. A precipitação de cimentos em sedimentos carbonáticos é o principal processo diagenético e ocorre quando os fluidos nos poros estão supersaturados em relação a fase que será precipitada, a qual pode variar principalmente entre aragonita, calcita alto e baixo magnésio e dolomita através de diversas morfologias. A mineralogia que irá cimentar os sedimentos carbonáticos depende da química da água, principalmente pCO_2 e a

taxa Mg/Ca, além do suprimento carbonático. A micritização resulta na formação de envelopes micríticos ao redor de bioclastos e grãos completamente micritizados. Esses envelopes possuem um papel importante durante a diagênese por manter a forma de grãos bioclásticos de aragonita depois da dissolução. Neomorfismo é usualmente descrito um processo de substituição e recristalização no qual há uma mudança de mineralogia. O processo de neomorfismo ocorre na presença de água através de dissolução-reprecipitação. A recristalização refere-se a mudanças no tamanho dos cristais sem nenhuma mudança mineralógica. Por fim, os processos de dissolução ocorrem como resultado da passagem de fluidos subsaturados em relação a fase carbonática presente. A compactação ocorre durante o soterramento, resultando em um empacotamento mais apertado dos grãos, fraturamento, eventual dissolução nos contatos e formação de estilólitos. Dolomitização é o principal processo de alteração para muitos carbonatos, no qual a dolomita pode precipitar tanto próximo a superfície, quanto em subsuperfície (Tucker & Wright, 1990; Tucker, 2001; Armenteros, 2010). Os processos de compactação serão aprofundados no próximo subcapítulo, junto a uma introdução do estágio mesodiagenético, a fim de detalhar os principais fatores que influenciam o seu desenvolvimento e quais são os principais produtos resultantes.

3.2.1. Mesodiagênese: Compactação

A diagênese de soterramento em rochas carbonáticas foi definida por Choquette & James (1987) como qualquer mudança ou conjunto de mudanças que ocorre abaixo da zona próxima a superfície (eodiagênese) e acima do domínio do metamorfismo de baixo grau, correspondendo, assim, a zona mesodiagenética. Esses limites podem variar de uma bacia sedimentar para outra, ou inclusive dentro de uma mesma bacia. O desenvolvimento do ambiente diagenético de soterramento ocorre quando uma sequência sedimentar é soterrada sob o alcance de processos superficiais, resultando em uma série de mudanças na temperatura, pressão, química dos fluidos nos poros, e hidrologia (Choquette & James, 1987; Moore, 1989). Essas mudanças permitem que algumas reações químicas aconteçam mais rápido, como é o caso da precipitação da dolomita que é favorecida em temperaturas mais altas, da calcita devido aos valores de solubilidade menores a temperaturas maiores, entre outros minerais como as argilas e gipsita-anidrita. A pressão dos poros também aumenta com o aumento da profundidade (pressão hidrostática), impactando

diretamente na prevenção ou retardo do desenvolvimento da compactação física, dissolução por pressão e cimentação (Tucker & Wright, 1990).

A composição das águas de subsuperfície (ou formação) são geralmente salmouras com salinidades que podem alcançar altos valores e que, dependendo da bacia, também aumentam segundo a profundidade. A composição é fortemente depletada em K^+ , Mg^{2+} , e SO_4^{2-} , fracamente depletada em Na^+ e consideravelmente enriquecida em Ca^{2+} . Vários mecanismos foram propostos para explicar o aumento da salinidade em relação à água do mar e meteórica como pela dissolução dos horizontes evaporíticos (mas estes são ausentes em algumas bacias), infiltração de salmouras formadas por evaporação, e filtração por membranas ou osmose reversa, no qual uma salmoura residual é produzida forçando preferencialmente as moléculas de água para cima através de horizontes de folhelhos semipermeáveis. As taxas de fluxo dos fluidos nos poros também são menores em subsuperfície em relação aos ambientes de superfície (Tucker & Wright, 1990).

O ambiente de subsuperfície é dominado por um complexo conjunto de processos, os quais estão relacionados diretamente a redução, manutenção ou aumento da porosidade nas sequencias sedimentares (Wanless, 1983; Choquette & James, 1987). Entre esses processos estão o de compactação, cimentação, dolomitização de subsuperfície, diferentes reações minerais, e alteração e maturação de matéria orgânica com produção de ácidos orgânicos e hidrocarbonatos (Choquette & James, 1987).

O processo de compactação possui grande importância por estar diretamente relacionado a grandes perdas de espessura, e pode ser dividido em duas grandes categorias: compactação física (mecânica) e química (dissolução por pressão). A compactação física pode iniciar logo após a deposição, enquanto a química necessita de uma profundidade um pouco maior. A natureza dos sedimentos depositados, assim como a história eodiagenética, são importantes fatores no tipo de estruturas de compactação que irão se formar (Tucker & Wright, 1990).

A compactação física (mecânica) inicia assim que sedimentos compactados sob uma carga começam a perder água (*dewatering*), perdem porosidade, e diminuem em espessura, enquanto há um rearranjo de partículas e formação de um empacotamento mais fechado (Choquette & James, 1987; Tucker & Wright, 1990). O processo de *dewatering* ocorre nos primeiros metros, com uma pequena redução de

porosidade para 80-75%. Em seguida, as partículas são rearranjadas e grãos alongados são reorientados em sedimentos com mais grãos, enquanto sedimentos com uma maior quantidade de argilominerais continuam o processo de *dewatering* até que uma estrutura estável é alcançada com porosidades próximas a 40%. Por fim, a tensão devido ao soterramento é aplicada no contato dos grãos, e é acomodada por deformação de forma dúctil (*squeezing*) ou rúptil (fraturamento e quebra). Os efeitos da compactação mecânica, assim como da compactação química, em sedimentos suportados por grãos podem ser menores devido a cimentação eodiagenética, tanto no ambiente marinho como meteórico, no qual os cimentos intergranulares tendem a proteger os grãos do aumento da pressão durante o soterramento (Choquette & James, 1987; Moore, 1989). As feições típicas de compactação mecânica variam entre o afinamento da laminação entre nódulos e grãos, buracos esmagados ou amassados, matéria orgânica esmagada, estruturas de escape de gás, grãos rotacionados, empacotamento mais fechado, quebra e fraturamento de grãos/bioclastos/nódulos, além de eliminar estruturas como fraturas de dissecação ou *birdeyes*, ou também transformar uma *wackstones* em um *packstones* (Choquette & James, 1987). À medida que o soterramento continua, e a pressão e a temperatura continuam aumentando, os processos de compactação física cessam para dar lugar aos processos de compactação química (dissolução por pressão).

O processo de dissolução por pressão possui um importante papel nas rochas carbonáticas, o qual pode ser responsável pela redução da espessura em sequências sedimentares e perda de porosidade, assim como ser uma importante fonte de CaCO_3 para cimentação em subsuperfície (Choquette & James, 1987). Dissolução por pressão é o processo pelo qual os grãos sofrem dissolução nos seus contatos (Bathurst, 1972). O processo é relacionado a um aumento da tensão elástica no contato dos grãos devido a carga ou tectônica, levando a um aumento do potencial química e, logo, da solubilidade no mineral sob tensão, resultando em um ponto de dissolução no contato (Bathurst, 1972; Wanless, 1983; Choquette & James, 1987; Moore, 1989; Tada & Siever, 1989). Esse estágio é marcado por um aumento na carga litostática (soterramento), o qual é acompanhado por dissolução nos grãos (Moore, 1989). O processo de dissolução por pressão combinado a precipitação/cimentação é chamado de *solution transfer* (Bathurst, 1972) ou compactação química (Lloyd, 1977).

As rochas carbonáticas respondem de diferentes maneiras sob tensão, no qual fatores como competência das rochas e impurezas que podem conter possuem

grande influência. A competência das rochas pode ser dividida entre unidades resistentes (*resistance*) e responsivas (*responsive*). Uma unidade será resistente devido sua mineralogia, química e tamanho dos cristais/grãos, empacotamento, fábrica e cimentação, enquanto uma unidade será responsiva quando não há estrutura interna resistente (Wanless, 1979; Buxton & Sibley, 1981). De maneira geral, as principais impurezas que as rochas carbonáticas podem conter são partículas inertes (grãos siliciclásticos e argilominerais), íons na estrutura da calcita (ex. Mg), e íons disponíveis em fluidos intersticiais (íons livres, adsorvidos, ou em minerais instáveis) (Wanless, 1979). Os argilominerais possuem um importante papel no desenvolvimento dos processos de dissolução por pressão, embora ainda não tenham sido completamente compreendidos. Sua importância está relacionada à um aumento nas taxas de dissolução por pressão, na melhora das taxas de difusão dentro e ao longo dos argilominerais entre os grãos/nódulos, assim como inibindo o desenvolvimento de sobre-crescimentos que poderiam retardar o desenvolvimento das feições de dissolução (Tada & Siever, 1989; Dewers & Ortoleva, 1994; Aharonov & Katsman, 2009). Bons exemplos de como a quantidade de argilominerais e minerais finos contra modificações eodiagenéticas influenciam no desenvolvimento das feições de dissolução por pressão podem ser observados nos *chalks* do sul da Inglaterra (Garrison & Kennedy, 1977), nos carbonatos pseudonodulares da Cracóvia (Matyszkiewicz & Kochman, 2016), e nos carbonatos nodulares italianos da formação The Rosso Ammonitico Veronese (Clari & Martire, 1996). Essas variações determinam como a dissolução por pressão irá se manifestar e quais tipos de fenômenos irão surgir como resultado disso (Dewers & Ortoleva, 1994).

Wanless (1979) propôs três estilos básicos de dissolução por pressão (Fig. 5), relacionando-as com os principais tipos morfológicos resultantes e sua ocorrência, os quais sofreram pequenas variações de significado por Buxton & Sibley (1981) e Bathurst (1987).

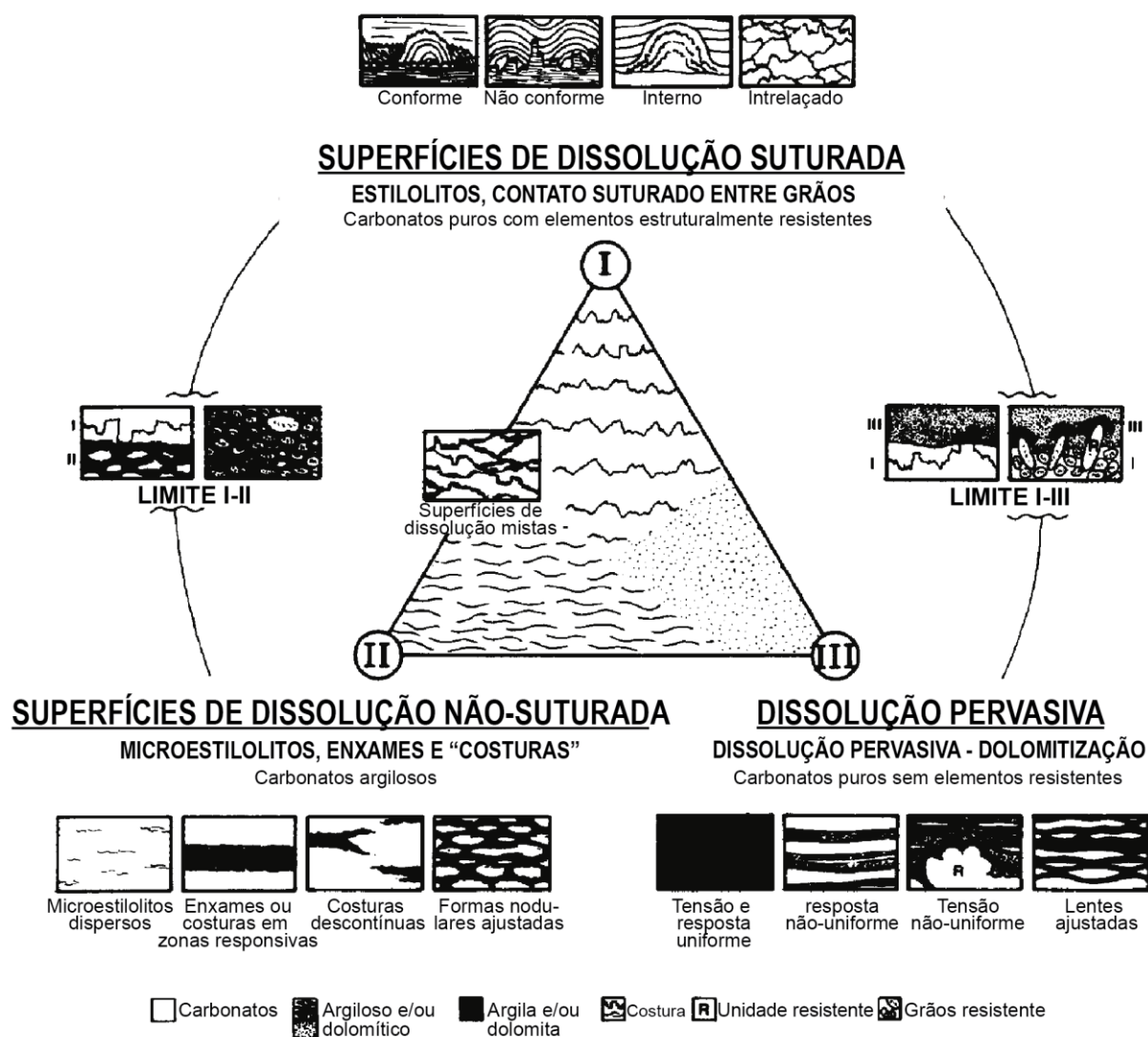


Figura 5. Diagrama com as principais características, controles, e alguns exemplos dos tipos de dissolução por pressão (modificado de Wanless, 1979).

As superfícies de dissolução suturadas (*Sutured solution surfaces*) compreendem os estilolitos e os contatos suturados entre grãos/nódulos que se formam dentro ou nos limites entre unidades resistentes com quantidades baixas ou inexistentes de material insolúvel. Estilolitos são superfícies irregulares entrelaçadas de rocha que produzem diferentes tipos de padrões (arredondados, retos, pontudo etc.) observadas desde afloramentos, até furos de sondagens (Toussaint *et al.*, 2018). Os contatos suturados se diferenciam dos estilolitos em matéria de escala, no qual o último corta uma superfície inteira contínua enquanto o primeiro está limitado ao contato dos grãos (Bathurst, 1972). Rochas com predomínio de contatos suturados correspondem às fábricas ajustadas (*fitted fabric*) de Buxton & Sibley (1981). As superfícies de dissolução não suturadas (*Non-sutured solution surfaces*), ou *dissolution seams* (Bathurst, 1987), são compostas por microestilolitos (superfície única de argilomineral), enxames de microestilolitos (enxames anastomosados de

microestilolitos), e “costuras” de argilominerais (*clay seams*) que se formam em carbonatos com uma quantidade significativa de argilominerais ou materiais finos disseminados. Essas feições são normalmente associadas a carbonatos nodulares e podem formar acamamentos diagenéticos (Wanless, 1983; Bathurst, 1987). Dissolução perversiva (*Non-seam pressure solution*) ocorre em unidades que não possuem resistência estrutural interna à tensão e quantidades insignificantes de material insolúvel, no qual pode resultar em uma completa dissolução de uma unidade (Fig. 6).


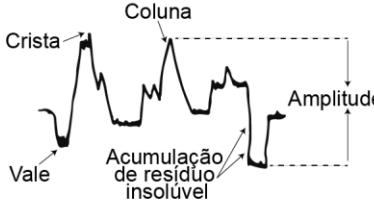

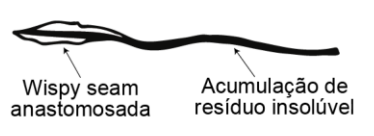
Contato Sutorado		<ol style="list-style-type: none"> 1. Contatos suturados entre grãos. 2. Amplitude < 0.25 mm. 3. Quantidade menor de resíduo insolúvel.
Estilolito		<ol style="list-style-type: none"> 1. Superfícies suturadas das colunas interpenetrantes. 2. Superfícies lateralmente contínuas. 3. Amplitude ≥ 1 cm. 4. Quantidades variadas de resíduo insolúvel entre as superfícies e ao longo de superfícies individuais.
Wispy Seam		<ol style="list-style-type: none"> 1. Superfícies suturadas e onduladas convergentes e divergentes. 2. Superfícies individuais lateralmente descontínuas. 3. Amplitude da superfície individual de < 1cm. 4. Resíduo insolúvel acumulado ≤ 1 mm.
Superfície de dissolução		<ol style="list-style-type: none"> 1. Superfícies onduladas. 2. Superfícies lateralmente contínuas. 3. Acumulação de resíduo insolúvel ≥ 1 mm.

Figura 6. Tipos e características das principais feições de dissolução por pressão que ocorrem em subsuperfície (modificado de Koepnick, 1984; Moore, 1989).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia aplicada incluiu uma revisão bibliográfica, petrografia ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análises em Microsonda Eletrônica (ME), realizadas no Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.1. Revisão bibliográfica

Durante o desenvolvimento da dissertação foram levantados os principais trabalhos e artigos que abordavam os depósitos do Pré-Sal das bacias de Santos e

Campos, com ênfase especialmente para os localizados na Formação Barra Velha, assim como os principais processos e produtos relacionados à compactação física e química em rochas carbonáticas. Além disso, também foi realizado uma revisão bibliográfica sobre o desenvolvimento de argilominerais magnesianos e carbonatos em ambiente lacustre, com o objetivo de contextualizar com os dados obtidos no trabalho.

4.2. Petrografia ótica

O trabalho de petrografia ótica contou com um total de 47 amostras extraídas a partir de testemunhos de 2 poços selecionados da Formação Barra Velha na Bacia de Santos em porções não-reservatório com boa preservação de argilominerais. As amostras foram impregnadas com resina azul epóxi e foram preparadas 50 lâminas delgadas, as quais foram tingidas com alizarina vermelha-S e ferrocianeto de potássio para identificar a composição mineralógica dos minerais carbonáticos (Dickson, 1966).

A petrografia ótica foi realizada em um microscópio de luz polarizada da marca Olympus – BX51 acoplado com câmera para registro fotográfico. A caracterização petrográfica semiquantitativa dos principais constituintes detríticos, singenéticos e diagenéticos do intervalo estudado foi realizada por avaliação visual utilizando os comparadores de Terry & Chilingarian (1955). A petrografia ótica também incluiu a caracterização das principais feições estruturais e texturais, hábitos, e relações paragenéticas dos constituintes singenéticos e diagenéticos, além da caracterização dos principais tipos de poros. Todas as amostras *in situ* foram classificadas de acordo com o diagrama para as proporções originais de esferulitos de calcita, shrubs e argilominerais essencialmente magnesianos de De Ros & Oliveira (2023).

4.3. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em equipamento da marca JEOL JSM-6610 LV acoplado com um detector de BSE (*backscattered electron*) para análises texturais e um detector de EDS (*energy-dispersive spectrometry*) da marca Bruker XFLASH 5030 para a caracterização da composição química mineral de maneira qualitativa. Nove lâminas delgadas foram recobertas com carbono e fragmentos de amostras foram recobertas com ouro e carbono devido a necessidade de interação entre o feixe eletrônico com a amostra para serem utilizadas no MEV.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é usado principalmente para obtenção de informações sobre as feições morfológicas superficiais de materiais na escala de micrômetros, incluindo a observação direta dos intercrescimentos cristalinos, texturas ou relações de reação (Klein & Dutrow, 2009). Ele consiste basicamente de uma fonte de elétrons; lentes para focalizá-los em um feixe fino; estruturas para o feixe faça uma varredura em um raster; arranjos para detectar os elétrons (e possivelmente outros sinais) emitidos pela amostra, e um sistema de visualização (monitor) para as imagens obtidas (Reed, 2005). A técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons, acelerados por uma diferença de potencial e focalizados por um campo magnético, que varre uma área específica das amostras em uma câmara de vácuo, as quais podem ser pequenos fragmentos ou lâminas delgadas. A interação desse feixe de elétrons com as amostras resulta em uma componente de espalhamento elástico pelos núcleos dos átomos, a qual gera um sinal de baixa e outro de alta energia, e um espalhamento inelástico pela eletrosfera dos átomos da amostra, o qual gera raios X característicos e emissão de luz na catodoluminescência (Klein & Dutrow, 2009; Hinrichs & Vasconcellos, 2014).

Os sinais de baixa energia (em torno de 5 eV) gerados pelo espalhamento elástico geram os elétrons secundários que são utilizados para obter imagens contendo informações topográficas (*Secondary Electron Image – SE*) e permitem obter alta magnificação. De mesmo modo, os sinais de alta energia (milhares de eV) dão origem aos elétrons retro-espalhados que carregam informações sobre o número atômico médio da região amostrada e são utilizados para formar imagens (*Backscattered Electron Image – BSE*) (Hinrichs & Vasconcellos, 2014). Além disso, o MEV possui um sistema de detecção de raios X por dispersão em energia (*Energy Dispersive System – EDS*) que permite uma análise espectral dos raios X gerados na amostra diretamente sob o feixe de elétrons, possibilitando informações químicas qualitativas para identificação mineral (Klein & Dutrow, 2009).

4.4. Microsonda Eletrônica (ME)

As análises de química mineral quantitativa foram obtidas em uma Microsonda Eletrônica (ME) da marca CAMECA SX-Five com cinco detectores WDS (*wavelength-dispersive X-ray spectrometry*) acoplados, operando a 15 keV e 15 nA. Foram utilizadas cinco lâminas delgadas recobertas com carbono usadas no MEV para realizar as análises de química mineral quantitativa. Os óxidos analisados por WDS para a identificação dos argilominerais foram MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, FeO,

MnO, TiO₂, Na₂O e F, os quais foram utilizados posteriormente para o cálculo da fórmula unitária com base em 11 oxigênios.

A Microsonda Eletrônica (ME) mede quantitativamente a composição química *in situ* a partir de um volume de 1-3 μm^3 do mineral, sendo mais precisas que os dados obtidos por EDS e podendo detectar pequenas diferenças químicas (< 0,01% de peso). Dessa maneira, pode-se detectar zoneamento e heterogeneidades químicas, determinar a exata estequiometria do mineral, além de gerar dados químicos para determinar outros parâmetros como pressão e temperatura. A ME utiliza um feixe de elétrons emitido a partir do aquecimento de um filamento de tungstênio que são acelerados para baixo na coluna como consequência de uma diferença de potencial de 10-20 KeV entre o filamento e a amostra. Esses elétrons são focados a partir de um conjunto de lentes eletromagnéticas, os quais atingem a amostra em alta velocidade, penetrando em uma profundidade que é aproximadamente três vezes maior do que o diâmetro do feixe, analisando um volume pequeno de material (entre 10 a 20 μm^3). Os elétrons incidentes deslocam elétrons das camadas mais internas dos átomos constituintes da amostra, de maneira que os elétrons de camadas externas preenchendo essas vagas, liberando energia pela emissão de raios X cujo comprimento de onda é característico para cada elemento e que serão identificados pelos espectrômetros de raios X por dispersão em energia (WDS) (Klein & Dutrow, 2009).

4.5. Integração dos dados

A integração dos dados contou com a compilação dos dados de Difractometria de raios X de rocha-total (pó) e petrografia ótica obtido pela equipe do projeto “Estudo e Caracterização das Argilas do Pré-Sal”, financiado pela PETROBRAS, além dos resultados obtidos através da petrografia semiquantitativa e de detalhe, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análises de química quantitativa por Microsonda Eletrônica (ME). Os dados obtidos foram tratados e interpretados para aprofundar os conhecimentos sobre os depósitos *in situ* do Pré-Sal da Formação Barra Velha da Bacia de Santos em relação aos processos deposicionais e diagenéticos, com ênfase nos processos de compactação.

5. SÍNTESE DOS RESULTADOS

- O estudo contou com um total de 47 amostras de dois testemunhos da Formação Barra Velha da Bacia de Santos, amostrados principalmente nas porções não reservatório com boa preservação dos argilominerais.
- A análise petrográfica de 50 lâminas delgadas, aliado com os dados obtidos através do projeto “Estudo e Caracterização das Argilas do Pré-Sal”, em parceria com a Petrobrás, permitiu caracterizar os principais constituintes singenéticos e diagenéticos das rochas estudadas, e classificá-las de acordo com os diagramas para as rochas *in situ* do Pré-Sal de De Ros & Oliveira (2023) em *spherulstones*, *shrubstones*, *mudstones*, além de *dolostones* e *muddy calcarenites*.
- As rochas classificadas como *spherulstones*, que compreende os *spherulstones* e *muddy spherulstones* (*sensu* De Ros & Oliveira, 2023), são originalmente constituídos de uma matriz argilosa e esferulitos de calcita. Os argilominerais que constituem a matriz são compostos por esmectitas trioctaédricas (estevensita e saponita) e kerolita, identificadas através de análises de WDS realizados nesse trabalho e pelos dados de XRD obtidos pelo projeto e publicados no artigo de da Silva *et al.* (2021).
- As rochas classificadas como *shrubstones*, que compreende os *muddy shrubstones* e *shrubstones* (*sensu* De Ros & Oliveira, 2023), são constituídos por agregados fasciculares de calcita (*sensu* Kendall, 1977), com boa preservação da fábrica fibrosa, e por argilominerais magnesianos nos espaços interagregados. Os argilominerais magnesianos são compostos por kerolita, identificada através de análises de WDS.
- As rochas classificadas como *mudstones* (*sensu* De Ros & Oliveira, 2023) são originalmente compostas por finas laminações de argilominerais magnesianos e matriz híbrida. Os argilominerais magnesianos correspondem a estevensita, saponita e kerolita, identificadas por análises de DRX obtidos pelo projeto e publicados no artigo de da Silva *et al.* (2021).
- As rochas classificadas como *dolostones* e *muddy calcarenites* (*sensu* De Ros & Oliveira, 2023) são formadas pela substituição pervasiva dos constituintes originais por romboédros de dolomita e formadas por intraclastos de calcita esferulítica, fasciculada e microcristalina, respectivamente.

- Os principais produtos diagenéticos identificados foram calcita (cripto- a microcristalina, macrocristalina e blocosa), dolomita (cripto- a microcristalina, lamelar, fibrosa, blocosa, romboédrica e em sela), sílica (cripto- a microcristalina, calcedônia microesferulítica, macrocristalina e drusiforme), além de constituintes diagenéticos menores como pirita, magnesita, dawsonita, K-feldspato, goedkenita e estroncianita. A compactação (física e química) foi intensa e ocorre ao longo dos dois testemunhos. Os principais tipos de poros encontrados foram inter e intragregado, intercristalino, de dissecação, móldico, vugular, de fratura, e canais ao longo das superfícies de dissolução.
- Os argilominerais singenéticos (kerolita e estevensita) foram precipitados diretamente da coluna d'água em um ambiente fechado lacustre altamente alcalino. Saponita formou-se por transformação das esmectitas aluminosas a partir de *input* detríticos episódicos.
- Os argilominerais magnesianos formaram o substrato no qual as calcitas fasciculares se desenvolveram como agregados coalescidos e não-coalescidos na interface água-sedimento. Contudo, parte dessas calcitas fasciculares também precipitaram sob condições eodiagenéticas dentro dos sedimentos rasos.
- O crescimento dos esferulitos de calcita ocorreu sob condições eodiagenéticas, deslocando e substituindo os argilominerais magnesianos da matriz antes de qualquer compactação.
- Amostras com grandes quantidades de argilominerais preservados se comportam como unidades responsivas, enquanto amostras com poucas quantidades de argilominerais originais ou preservados se comportam como unidades resistentes.
- A compactação mecânica ocorreu durante condições de soterramento raso, promovendo um empacotamento mais apertado dos esferulitos de calcita e formas transicionais, e reorientando e fraturando ostracodes e bioclastos fosfáticos. Além disso, a compactação mecânica resultou em um fraturamento limitado dos esferulitos de calcita coalescidos, assim como a deformação e *pinching* da matriz de argilominerais magnesianos entre os esferulitos.

- As principais feições de dissolução por pressão que afetam os *spherulstones*, *shrubstones*, *mudstones* e *dolostones* são os contatos suturados, com fábricas ajustadas (*fitted fabric*) localizadas, *dissolution seams* e estilolitos. As direções predominantemente sub-horizontais a horizontais das superfícies de dissolução por pressão indicam que a orientação predominante do eixo de tensão foi vertical, como consequência do soterramento. Contudo, orientações sub-verticais secundárias dos contatos suturados também indicam uma componente de encurtamento sub-horizontal.
- A precipitação de calcita e quartzo macrocristalino, quartzo drusiforme e dolomita em sela ocorrem durante a mesodiagênese, provavelmente relacionado a percolação de fluidos baciais. A dissolução por pressão pode ter constituído uma fonte de CaCO_3 para a precipitação dessas fases carbonáticas posteriores. A dissolução mesodiagenética possui uma importância menor nos depósitos estudados, assim como qualquer potencial de influência de fluidos hidrotermais.

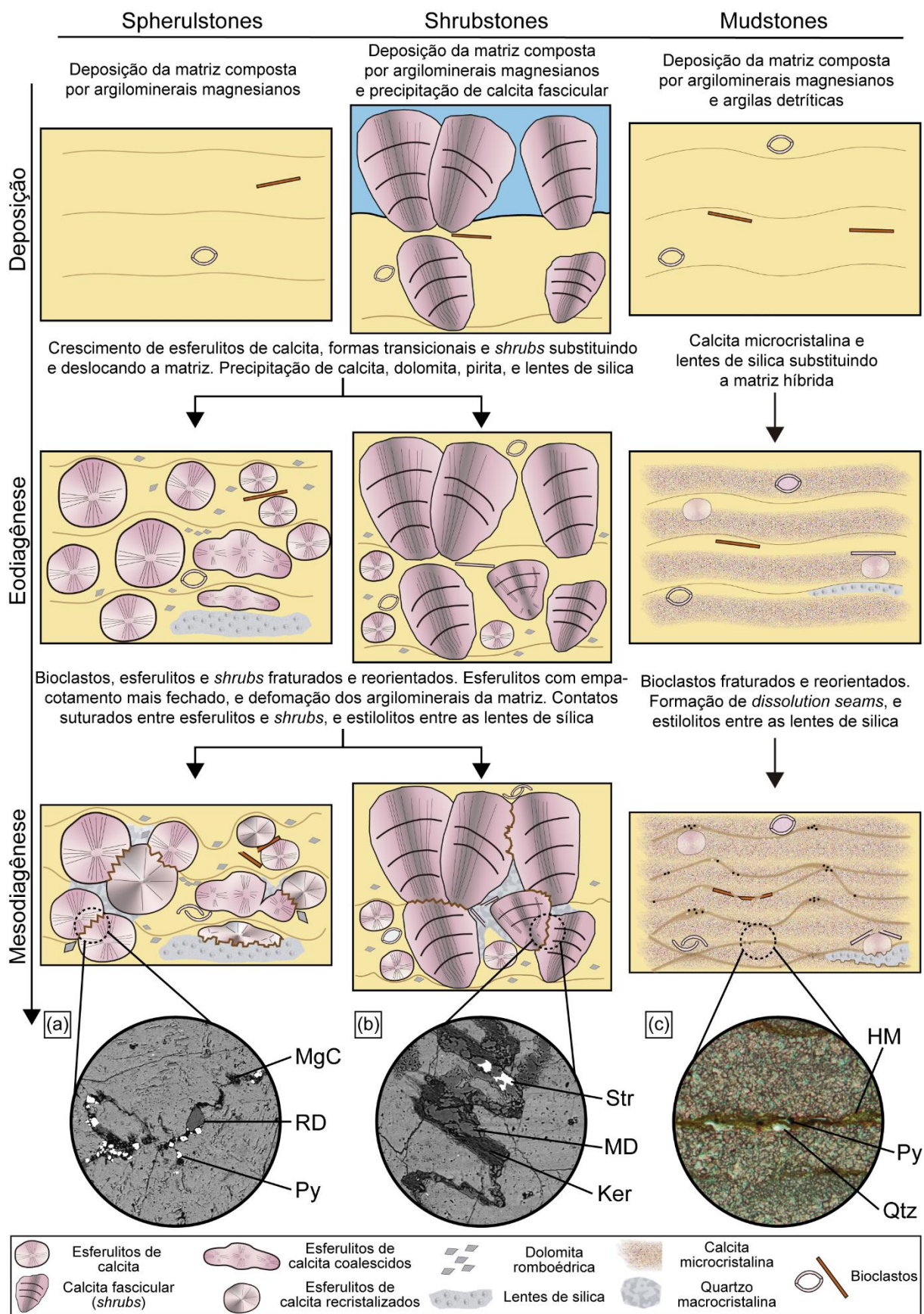


Figura 7. Representação esquemática da evolução diagenéticas das principais petrofácies identificadas nos depósitos do Pré-Sal da Bacia de Santos na área estudada. a) Resíduo insolúvel em contato suturado entre esferulitos de calcita composto por argilominerais magnesianos (MgC), romboedro de dolomita (RD) e pirita (Py). b) Resíduo insolúvel em contato suturado entre *shrubs* composto por kerolita (Ker), dolomita microcristalina (MD) e estroncianita (Str). c) Resíduo insolúvel de uma *dissolutions seam* composto por matriz híbrida (HM), pirita (Py) e quartzo (Qtz).

6. CONCLUSÕES

O estudo integrado de petrografia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microsonda eletrônica (ME) das rochas *in situ* do Pré-Sal da Formação Barra Velha da Bacia de Santos permitiu compreender como se deu a deposição e evolução diagenética dos depósitos na área estudada, e principalmente reconhecer o papel da compactação e os seus principais produtos associados. As variações composicionais e texturais que ocorreram antes do soterramento, representados pela presença ou não de argilominerais magnesianos, *shrubs* e esferulitos, assim como os demais processos eodiagenéticos que ocorreram como substituição e cimentação por calcita, dolomita e sílica, foram os principais fatores que definiram as diferentes formas de evolução das feições de compactação nas amostras estudadas.

A ocorrência dessas feições nos depósitos da Formação Barra Velha estudados representam um excelente estudo de caso para aprimorar o conhecimento a respeito dos processos mesodiagenéticos nas sucessões do Pré-Sal, especialmente a respeito do papel da compactação e seus produtos. Uma melhor compreensão desses processos é essencial para avaliar os *trends* de destruição da porosidade e modificações na espessura, os quais possuem um impacto direto na qualidade, bem como a evolução dinâmica dos fluidos em reservatórios profundos do Pré-Sal.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aharonov, E., Katsman, R., 2009. Interaction between pressure solution and clays in stylolite development: Insights from modeling. *American Journal of Science* 309, 607–632.
- ANP, 2022. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Home Page: www.anp.gov.br
- Armenteros, I., 2010. Diagenesis of Carbonates in Continental Settings. In: Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Eds.), *Carbonates in Continental Settings: Geochemistry, Diagenesis and Applications, Developments in Sedimentology*. Elsevier, 61–151.
- Bathurst, R.G.C., 1987. Diagenetically enhanced bedding in argillaceous platform limestones: stratified cementation and selective compaction. *Sedimentology* 34, 749–778.
- Bathurst, R.G.C., 1972. Pressure-Solution. In: Bathurst, R.G.C. (Ed.), *Carbonate Sediments and Their Diagenesis, Developments in Sedimentology*. Elsevier, 459–473.
- Buxton, T.M., Sibley, D.F., 1981. Pressure solution features in a shallow buried limestone. *Journal of Sedimentary Research* 51, 19–26.
- Calvo, J.P., Pozo, M., 2015. Geology of magnesian clays in sedimentary and non-sedimentary environments. In: Pozo, M., Galán, E. (Eds.), *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*, 2. Digilabs - Bari, Italy, 123–174.
- Carramal, N.G., Oliveira, D.M., Cacela, A.S.M., Cuglieri, M.A.A., Rocha, N.P., Viana, S.M., Toledo, S.L.V., Pedrinha, S., de Ros, L.F., 2022. Paleoenvironmental insights from the deposition and diagenesis of Aptian pre-salt magnesium silicates from the Lula Field, Santos Basin, Brazil. *Journal of Sedimentary Research* 92, 12–31.
- Carroll, A.R., Bohacs, K.M., 1999. Stratigraphic classification of ancient lakes: Balancing tectonic and climatic controls. *Geology* 27, 99–102.

- Carvalho, A.M.A., Hamon, Y., Gomes De Souza Jr, O., Goulart Carramal, N., Collard, N., 2022. Facies and diagenesis distribution in an Aptian pre-salt carbonate reservoir of the Santos Basin, offshore Brazil: A comprehensive quantitative approach. *Marine and Petroleum Geology* 141, 105708.
- Chafetz, H., Folk, R.L., 1984. Travertines: Depositional morphology and the bacterially constructed constituents. *Journal of Sedimentary Petrology* 54, 289–316.
- Chafetz, H.S., Guidry, S.A., 1999. Bacterial shrubs, crystal shrubs, and ray-crystal shrubs: bacterial vs. abiotic precipitation. *Sedimentary Geology* 126, 57–74.
- Chang, H.K., Kowsmann, O., Adrian, A., 1992. Tectonics and stratigraphy of the East Brazil Rift system: an overview. *Tectonophysics* 213, 97–138.
- Choquette, P.W., James, N.P., 1987. Diagenesis #12. Diagenesis in Limestones - 3. The Deep Burial Environment. *Geoscience Canada* 14, 3–35.
- Choquette, P.W., Pray, L.C., 1970. Geologic Nomenclature and Classification of Porosity in Sedimentary Carbonates. *AAPG Bulletin* 54, 207–250.
- Clari, P., Martire, L., 1996. Interplay of Cementation, Mechanical Compaction, and Chemical Compaction in Nodular Limestones of the Rosso Ammonitico Veronese (Middle–upper Jurassic, Northeastern Italy). *Journal of Sedimentary Research* 66, 447–458.
- da Silva, M.D., Gomes, M.E.B., Mexias, A.S., Pozo, M., Drago, S.M., Célia, R.S., Silva, L.A.C., Netto, P., Gomes, L.B., Porcher, C.C., Dani, N., Driemeyer, D., Ramnani, C.W.D., Santos, J.F., 2021. Mineralogical Study of Levels with Magnesian Clay Minerals in the Santos Basin, Aptian Pre-Salt Brazil. *Minerals* 11, 970.
- De Ros, L.F., Oliveira, D.M., 2023. An Operational Classification System for the South Atlantic Pre-salt Rocks, *in press*.
- Della Porta, G., 2015. Carbonate build-ups in lacustrine, hydrothermal and fluvial settings: Comparing depositinoal geometry, fabric types and geochemical signature. *Geological Society, London, Special Publications* 418(1), 17–68.

- Deocampo, D.M., Jones, B.F., 2014. Geochemistry of Saline Lakes. *Treatise on Geochemistry* 5. Elsevier, 437–469.
- Dewers, T., Ortoleva, P., 1994. Formation of Stylolites, Marl/Limestone Alternations, And Dissolution (Clay) Seams by Unstable Chemical Compaction Of Argillaceous Carbonates. In: Wolf, K.H., Chilingarian, G.V. (Eds.), *Diagenesis, IV, Developments in Sedimentology*. Elsevier, 155–216.
- Dickson, J., 1966. A modified staining technique for carbonates in thin section. *Nature* 205, 587–587.
- Eugster, H.P., Jones, B.F., 1979. Behavior of major solutes during closed-basin brine evolution. *American Journal of Science* 279, 609–631.
- Farias, F., Szatmari, P., Bahniuk, A., França, A.B., 2019. Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications. *Marine and Petroleum Geology* 105, 251–272.
- Freytet, P., Verrecchia, E.P., 2002. Lacustrine and palustrine carbonate petrography: an overview. *Journal of Paleolimnology* 27, 221–237.
- Garrison, R.E., Kennedy, W.J., 1977. Origin of solution seams and flaser structure in upper cretaceous chalks of southern England. *Sedimentary Geology* 19, 107–137.
- Gierlowski-Kordesch, E.H., 2010. Lacustrine Carbonates. In: Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Eds.), *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes, Developments in Sedimentology*. Elsevier, 1–101.
- Gomes, J.P., Bunevich, R.B., Tedeschi, L.R., Tucker, M.E., Whitaker, F.F., 2020. Facies classification and patterns of lacustrine carbonate deposition of the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazilian Pre-salt. *Marine and Petroleum Geology* 113, 104176.
- Grotzinger, J.P., Knoll, A.H., 1999. Stromatolites in Precambrian carbonates: Evolutionary Mileposts or Environmental Dipsticks? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 27, 313–358.

- Guo, L., Riding, R., 1998. Hot-spring travertine facies and sequences, Late Pleistocene, Rapolano Terme, Italy: Hot-spring travertines. *Sedimentology* 45, 163–180.
- Herlinger, R., Zambonato, E.E., De Ros, L.F., 2017. Influence of Diagenesis On the Quality of Lower Cretaceous Pre-salt Lacustrine Carbonate Reservoirs from Northern Campos Basin, Offshore Brazil. *Journal of Sedimentary Research* 87, 1285–1313.
- Hinrichs, R., Vasconcellos, M.A.Z., 2014. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em baixo vácuo. In: Hinrichs, R. (Ed.), *Técnicas Instrumentais Não Destrutivas Aplicadas a Gemas Do RS*. IGeo/UFRGS, Porto Alegre, 93–106.
- Kendall, A.C., 1977. Fascicular-optic Calcite: A Replacement of Bundled Acicular Carbonate Cements. *Journal of Sedimentary Petrology* 47, 1056–1062.
- Klein, C., Dutrow, B., 2009. Métodos Analíticos e de Imagem na Ciência dos Minerais. In: *Manual de Ciência dos Minerais*. Bookman Editora, 333–356.
- Lima, B.E.M., De Ros, L.F., 2019. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. *Sedimentary Geology* 383, 55–81.
- Lima, B.E.M., Tedeschi, L.R., Pestilho, A.L.S., Santos, R.V., Vazquez, J.C., Guzzo, J.V.P., De Ros, L.F., 2020. Deep-burial hydrothermal alteration of the Pre-Salt carbonate reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil: Evidence from petrography, fluid inclusions, Sr, C and O isotopes. *Marine and Petroleum Geology* 113, 104-143.
- Lloyd, R.M., 1977. Porosity reduction by chemical compaction - stable isotope model (abstr.), AAPG Bulletin 809.
- Matyszkiewicz, J., Kochman, A., 2016. Pressure dissolution features in Oxfordian microbial-sponge buildups with pseudonodular texture, Kraków Upland, Poland. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 86, 355–377.
- Mercedes-Martín, R., Brasier, A.T., Rogerson, M., Reijmer, J.J.G., Vonhof, H., Pedley, M., 2017. A depositional model for spherulitic carbonates associated with alkaline, volcanic lakes. *Marine and Petroleum Geology* 86, 168–191.

- Mercedes-Martín, R., Rogerson, M.R., Brasier, A.T., Vonhof, H.B., Prior, T.J., Fellows, S.M., Reijmer, J.J.G., Billing, I., Pedley, H.M., 2016. Growing spherulitic calcite grains in saline, hyperalkaline lakes: experimental evaluation of the effects of Mg-clays and organic acids. *Sedimentary Geology* 335, 93–102.
- Milani, E., Rangel, H., Bueno, G., Stica, J., Winter, W., Caixeta, J., Neto, O., 2007. Bacias Sedimentares Brasileiras - Cartas Estratigráficas. *Boletim de Geociências da Petrobras* 15, 183–205.
- Mohriak, W., Nemčok, M., Enciso, G., 2008. South Atlantic divergent margin evolution: rift-border uplift and salt tectonics in the basins of SE Brazil. Geological Society, London, Special Publications 294, 365–398.
- Moore, C.M., 1989. Burial Diagenetic Environment. In: Carbonate diagenesis and porosity, *Developments in Sedimentology* 46. Elsevier, 237–315.
- Moreira, J.L.P., Madeira, C.V., Gil, J.A., Machado, M.A.P., 2007. Bacia de Santos. *Boletim de Geociências da Petrobras* 15, 531–549.
- Netto, P.R.A., Pozo, M., da Silva, M.D., Gomes, M.E.B., Mexias, A., Ramnani, C.W., Parizek-Silva, Y., Borghi, L., Rios-Netto, A. de M., 2022a. Paleoenvironmental Implications of Authigenic Magnesian Clay Formation Sequences in the Barra Velha Formation (Santos Basin, Brazil). *Minerals* 12, 200.
- Netto, P.R.A., Pozo, M., da Silva, M.D., Mexias, A.S., Gomes, M.E.B., Borghi, L., Rios-Netto, A.M., 2022b. Authigenic Mg-clay assemblages in the Barra Velha Formation (Upper Cretaceous) from Santos Basin (Brazil): The role of syngenetic and diagenetic process. *Applied Clay Science* 216, 106339.
- Pecoraino, G., D'Alessandro, W., Inguaggiato, S., 2015. The Other Side of the Coin: Geochemistry of Alkaline Lakes in Volcanic Areas. In: Rouwet, D., Christenson, B., Tassi, F., Vandemeulebrouck, J. (Eds.), *Volcanic Lakes, Advances in Volcanology*. Springer Berlin Heidelberg, 219–237.
- Pentecost, A., 1990. The formation of travertine shrubs: Mammoth Hot Springs, Wyoming. *Geological Magazine* 127, 159–168.
- Pietzsch, R., Oliveira, D.M., Tedeschi, L.R., Queiroz Neto, J.V., Figueiredo, M.F., Vazquez, J.C., de Souza, R.S., 2018. Palaeohydrology of the Lower Cretaceous

pre-salt lacustrine system, from rift to post-rift phase, Santos Basin, Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 507, 60–80.

- Pietzsch, R., Tedeschi, L.R., Oliveira, D.M., dos Anjos, C.W.D., Vazquez, J.C., Figueiredo, M.F., 2020. Environmental conditions of deposition of the Lower Cretaceous lacustrine carbonates of the Barra Velha Formation, Santos Basin (Brazil), based on stable carbon and oxygen isotopes: A continental record of pCO₂ during the onset of the Oceanic Anoxic Event 1a (OAE 1a) interval? *Chemical Geology* 535, 119457.
- Platt, N., Wright, V.P., 1991. Lacustrine carbonates: facies models, facies distributions and hydrocarbon aspects. In: Anadón, P., Cabrera, L.I., Kelts, K. (Eds.), *Lacustrine Facies Analysis*, Special Publication International Association of Sedimentologists. 57–74.
- Pozo, M., Calvo, J., 2018. An Overview of Authigenic Magnesian Clays. *Minerals* 8, 520.
- Reed, S.J.B., 2005. Scanning electron microscopy. In: *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, 2nd ed. Cambridge, 41–77.
- Renaut, R.W., Gierlowski-Kordesch, E.H., 2010. Lakes. In: James, N.P., Dalrymple, R.W. (Eds.), *Facies Model 4*. Geological Association of Canada, 541–576.
- Riding, R., 2008. Abiogenic, microbial and hybrid authigenic carbonate crusts: components of Precambrian stromatolites. *Geologia Croatica* 61, 73–103.
- Szatmari, P., Milani, E.J., 2016. Tectonic control of the oil-rich large igneous-carbonate-salt province of the South Atlantic rift. *Marine and Petroleum Geology* 77, 567–596.
- Tada, R., Siever, R., 1989. Pressure Solution During Diagenesis. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 17, 89–118.
- Terra, G.J.S., Spadini, A.R., França, A.B., Leite, C., Zambonato, E.E., Erthal, M.M., Blauth, M., Franco, M.P., Matsuda, N.S., 2010. Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentares brasileiras. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 18, 9–29.

- Terry, R.D., Chilingarian, G.V., 1955. Summary of “Concerning some additional aids in studying sedimentary formations” by M. S. Shvetsov., *Journal of Sedimentary Petrology* 229–234.
- Tosca, N.J., 2015. Geochemical pathways to Mg-silicate formation. In: Pozo, M., Galán, E. (Eds.), *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*, 2. Digilabs - Bari, Italy, 283–330.
- Tosca, N.J., Wright, V.P., 2015. Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: a model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil. *Geological Society, London, Special Publications* 435, 33–46.
- Toussaint, R., Aharonov, E., Koehn, D., Gratier, J.-P., Ebner, M., Baud, P., Rolland, A., Renard, F., 2018. Stylolites: A review. *Journal of Structural Geology* 114, 163–195.
- Tucker, M.E., 2001. Limestones. In: *Sedimentary Petrology*. Blackwell Science Ltd, 110–165.
- Tucker, M.E., Wright, V.P., 1990. Diagenetic Processes, Products and Environments. In: *Carbonate Sedimentology*. Blackwell Science Ltd, 314–364.
- Tutolo, B.M., Tosca, N.J., 2018. Experimental examination of the Mg-silicate-carbonate system at ambient temperature: Implications for alkaline chemical sedimentation and lacustrine carbonate formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 225, 80–101.
- Verrecchia, E.P., 2007. Lacustrine and Palustrine Geochemical Sediments. In: Nash, D.J., McLaren, S.J. (Eds.), *Geochemical Sediments and Landscapes*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 298–329.
- Wanless, H.R., 1983. Burial Diagenesis in Limestones. In: Parker, A., Sellwood, B.W. (Eds.), *Sediment Diagenesis*. Springer Netherlands, 379–417.
- Wanless, H.R., 1979. Limestone Response to Stress: Pressure Solution and Dolomitization. *Journal of Sedimentary Research* 49, 437–462.

- Wright, V.P., 2022. The mantle, CO₂ and the giant Aptian chemogenic lacustrine carbonate factory of the South Atlantic: Some carbonates are made, not born. In: Baceta, J.I. (Ed.), *Sedimentology* 69, 47–73.
- Wright, V.P., Barnett, A.J., 2020. The textural evolution and ghost matrices of the Cretaceous Barra Velha Formation carbonates from the Santos Basin, offshore Brazil. *Facies* 66, 7.
- Wright, V.P., Barnett, A.J., 2015. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. *Geological Society, London, Special Publications* 418, 209–219.

8. ARTIGO SUBMETIDO



Petroleum Geoscience <em@editorialmanager.com>

Para: Você



Qui, 09/03/2023 11:55

Dear Mr Rossoni,

Your submission entitled "The role of compaction in the diagenetic evolution of Pre-Salt Aptian deposits of Santos Basin, Brazil" has been assigned the following manuscript number: petgeo2023-029.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on to Editorial Manager as an author.

The URL is <https://www.editorialmanager.com/petgeo/>.

If you have posted a version of this submission to a preprint server, please ensure that it is updated according to the GSL preprint policy (<https://www.geolsoc.org.uk/Publications/Preprint-Policy>)

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Petroleum Geoscience Editorial Office

The role of compaction in the diagenetic evolution of Pre-Salt Aptian deposits of Santos Basin, Brazil

Rodrigo B. Rossoni ^{1*}, Carla C. Porcher ¹, Edinei Koester ¹, Júlia S. Sobiesiak ¹; Luis A. C. da Silva ¹; André S. Mexias ¹; Márcia E. B. Gomes ¹; Camila W. Ramnani ², Luiz F. De Ros ¹

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

² Petrobras Research Center, CENPES, Av. Horácio Macedo 950, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

ORCID ID: RBR, 0000-0002-1948-2252; CCP, 0000-0002-0418-3954; EK, 0000-0002-4424-4782; LFDR, 0000-0003-2651-8097; JS, 0000-0003-0804-733X; LS, 0000-0002-9886-8371; AM, 0000-0003-0375-6439; MEBG, 0000-0002-7514-8208; CWR, 0000-0002-1899-8361

Present addresses: RBR, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil.

Corresponding author (e-mail: rodrigo-rossoni@hotmail.com)

Abstract: The discovery of huge oil accumulations in the South Atlantic Pre-Salt carbonate lacustrine deposits attracted much exploration and research interest on these challenging reservoirs, but no work has focused on the compaction processes. A petrological and geochemical study was performed on two wells cored in Santos Basin to identify the main syngenetic and diagenetic constituents, and to recognize the compaction features that affected these deposits. They are mainly composed of Mg-clays, calcite spherulites and fascicular shubs, which have undergone a heterogeneous diagenetic evolution. Mechanical compaction occurred during shallow burial, promoting a closer packing of constituents, reorientation and fracturing of calcite spherulites and bioclasts, and deformation of the clay matrix. Pressure dissolution occurred under increasing pressure and temperature during burial, developing inter-aggregate sutured contacts, dissolution seams and stylolites, as consequence of overburden. Macrocrystalline quartz and calcite, drusy quartz, and saddle dolomite precipitated during burial diagenesis, related to basinal fluids and probably to pressure dissolution, as source for the late carbonate phases. Understanding the role of compaction is essential to evaluate trends of porosity destruction, thickness modification and mass transference, which directly impacted the quality and the dynamic evolution of fluids in the deep Pre-Salt reservoirs.

Keywords: Pre-Salt, Santos Basin, Compaction, Diagenesis, Carbonates, Burial

Introduction

The exploration of the Santos Basin started in the 1970s, without much initial success. The discovery of the huge Pre-Salt accumulations in 2006 expanded the frontiers of petroleum exploration in Brazil (Abelha & Petersohn, 2018). The Pre-Salt carbonate deposits of the Santos Basin represent one of the most significant petroleum accumulations in the World, producing 2.2 million barrels of oil per day and 96 million m³ of gas, and current reserves of 8.5 billion barrels of oil and 200 billion m³ of gas (ANP, 2022). In the past fifteen years, studies on the Pre-Salt deposits were intensified and focused on their depositional environment, diagenetic modifications, and classification in Santos Basin, as well as of equivalent deposits in Campos and Kwanza basins (Terra *et al.*, 2010; Tosca & Wright, 2015; Wright & Barnett, 2015, 2020; Herlinger *et al.*, 2017; Farias *et al.*, 2019; Lima & De Ros, 2019; Gomes *et al.*, 2020; Lima *et al.*, 2020; da Silva *et al.*, 2021; Carramal *et al.*, 2022; Carvalho *et al.*, 2022; Netto *et al.*, 2022a; Wright, 2022). Despite this large number of studies, none properly addressed the effects of burial diagenesis, specifically of the compaction processes, which directly impacted the porosity and permeability of the Pre-Salt reservoirs.

Recognizing how carbonate rocks respond to overburden or tectonic stress is essential to know these rocks (Wanless, 1979). The role of the compaction processes on carbonate rocks is dominantly a trend of overall porosity destruction and thickness loss, along with a significant source for later, porosity occluding, subsurface cements by pressure dissolution (Choquette & James, 1987; Moore, 1989; Tada & Siever, 1989). The development of the resulting fabrics from compaction is largely dependent on clay mineral amounts and the early diagenetic modifications, which determine how these processes will manifest in the rocks (Wanless, 1979; Buxton & Sibley, 1981; Tada & Siever, 1989). In this way, the correct recognition of the compaction features and a proper identification of the main depositional and early diagenetic constituents are essential to understanding the burial evolution of carbonate rocks.

The studied Aptian Pre-Salt deposits are essentially formed by syngenetic magnesium silicates (e.g. stevensite, kerolite), and by calcite spherulites and fascicular shrubs, which precipitated in a highly alkaline lacustrine environment (Wright & Barnett, 2015; Lima & De Ros, 2019; Wright, 2022). Nevertheless, the impact of compaction features was not examined, so far, in the characteristic *in situ* Pre-Salt deposits. Their occurrence in these deposits indicates the importance of improving our understanding

of how burial diagenesis, more specifically the compaction processes, affected the Pre-Salt deposits. This work aimed to identify the main compaction features and their role in the diagenetic evolution of two major oilfields from the Barra Velha Formation of Santos Basin.

Geological Setting

Santos Basin is located in the southeastern Brazilian continental margin and covers an area of 350.000 km². The basin is limited to the north by the Cabo Frio High, with the Campos Basin, and to the south by Florianópolis High, with the Pelotas Basin (Moreira *et al.* 2007; Fig. 1).

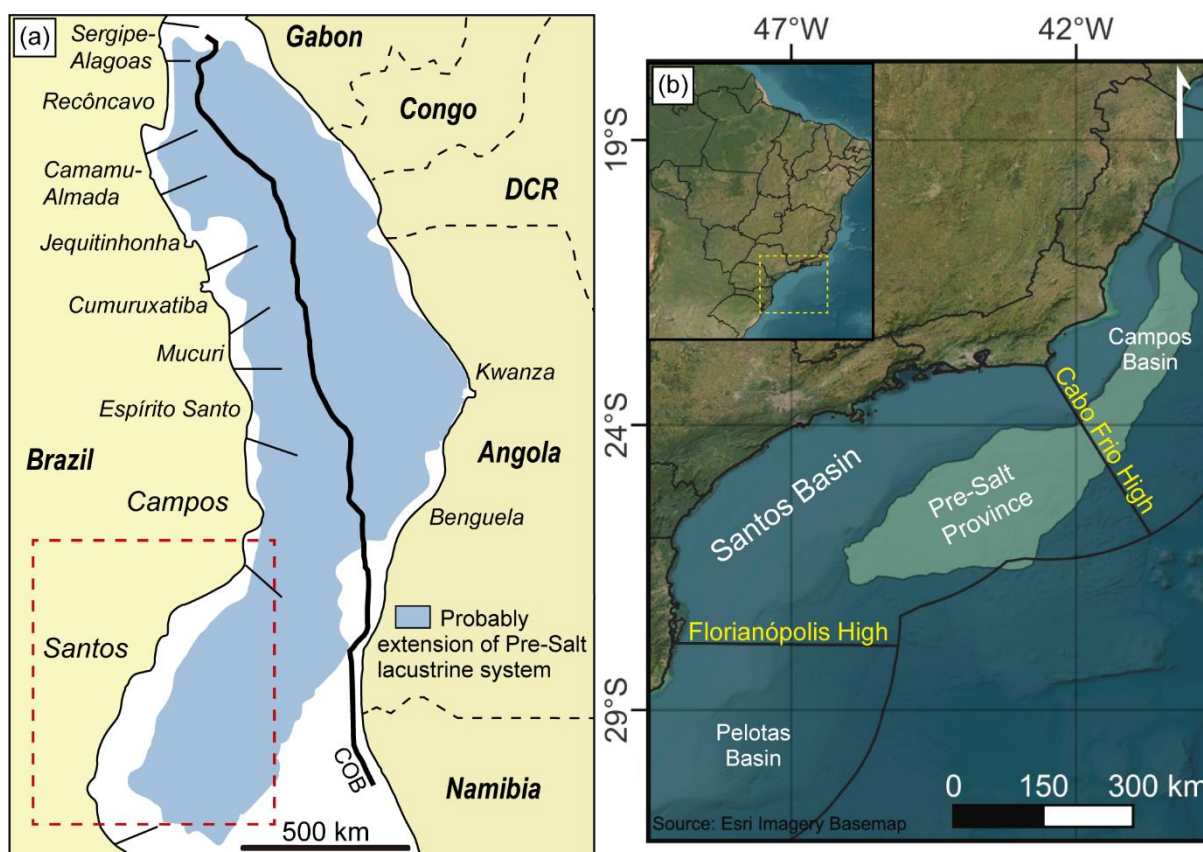


Figure 1. a) Probable extension of the lacustrine Pre-Salt system during the Aptian (assumed as equivalent to the extension of the overlying evaporites; modified from Szatmari *et al.*, 2021). b) Location of the Santos Basin in the southeast region of Brazilian continental margin (red dashed square in a)), limited to the north by the Cabo Frio High, with the Campos Basin, and to the south by Florianópolis High, with the Pelotas Basin. The green polygon represents the Pre-Salt province (modified from Herlinger *et al.*, 2020).

The basin was formed during the break-up of Gondwana supercontinent and the opening of South Atlantic Ocean. The extensional tectonics that led to the onset of continental rifting started in the Late Jurassic/Early Cretaceous in the southernmost

portion of South America and advanced towards North. This rifting developed mainly along inherited Late Proterozoic Ediacaran to Early Paleozoic collisional structures. The structural framework is defined by normal faults oriented parallel to the coast segmented locally by high-angle transfer zones (Chang *et al.*, 1992; Milani *et al.*, 2007; Mohriak *et al.*, 2008; Szatmari & Milani, 2016).

The tectonic-stratigraphic evolution of Santos Basin is divided into three supersequences: rift, post-rift or sag, and drift. The rift supersequence, limited at the top by pre-Alagoas unconformity, corresponds to the basal section of the Guaratiba Group. It contains the Early Cretaceous basaltic flows of the Camboriú Formation, the Barremian sequence of the Piçarras Formation, rich in stevensite and other magnesian silicates, and the Late Barremian to Early Aptian bioclastic calcarenites and calcirudites of the Itapema Formation (Moreira *et al.*, 2007).

The post-rift (sag) supersequence corresponds to the upper section of the Guaratiba Group, containing the Barra Velha Formation and the Ariri Formation. The Barra Velha Formation was deposited during Early Aptian in a lacustrine environment, containing unusual deposits originally described as microbial stromatolites and laminites at proximal areas and shales at distal areas, besides grainstones and packstones (Moreira *et al.*, 2007). These deposits were re-interpreted as cyclothems formed by laminated Mg-silicates, calcitic spherulites and fascicular shrubs that evolved in a highly alkaline lacustrine environment under evaporitic conditions (Wright & Barnett, 2015; Farias *et al.*, 2019; Lima *et al.*, 2020; Pietzsch *et al.*, 2020).

The evaporites from the Ariri Formation were deposited by the ingression of marine waters in the basin in Late Aptian, comprising halite intercalated with anhydrite and more soluble salts (sylvite, carnallite and tachyhydrite), which formed huge salt diapirs in deep waters (Moreira *et al.*, 2007; Mohriak *et al.*, 2008). They were covered by Cretaceous and Tertiary marine, first carbonate, and later clastic deposits (Moreira *et al.* 2007; Fig. 2).

Chronostratigraphy (GTS - 2012)			Lithostratigraphy Santos Basin		Unconformities	
LOWER CRETACEOUS	Aptian	115	Alagoas	GUARATIBA GROUP	Ariri	Pre-Salt
		118			Barra Velha	
	Barremian	126	Jiquiá		Itapema	Pre-Alagoas
			Buracica		Piçarras	Top Lower Rift
	Hauterivian	131	Aratu		Camboriú	Top Camboriú

Figure 2. Simplified Lower Cretaceous stratigraphic chart for the Santos Basin (modified from Moreira *et al.*, 2007; Wright, 2022).

Materials and methods

The study included 47 samples from two wells drilled in two major fields producing from the Barra Velha Formation of the Santos Basin, cored predominantly in non-reservoir portions with good preservation of the clay minerals. Fifty thin sections were prepared with blue epoxy resin impregnation and stained with alizarin red-S and potassium ferrocyanide to identify the carbonate minerals (Dickson, 1966). The applied analytical methods included optical petrography with plane-polarized light (PL) and crossed-polarized light (XL), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and electron microprobe (EM) analyses, performed at the Petrology and Geochemistry Center (CPGq) from the Geosciences Institute of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Brazil.

The semi-quantitative optical petrography characterization was performed on an Olympus BX51 microscope, using the comparison charts of Terry & Chillingar (1995) for visual estimation of the amounts of detrital, syngenetic and diagenetic constituents.

Petrography also included a characterization of the main structural and textural features, habits, and paragenetic relationships of syngenetic and diagenetic constituents, and pore types. In this article, the diagenetic stages “eodiagenesis” and “mesodiagenesis” are used *sensu* Choquette & Pray (1970). Bulk-rock X-ray diffraction analyses were obtained in a Siemens diffractometer (BRUKER AXS D500) operating at 40 kV and 30 mA (1.5406 Å CuK α radiation) for 47 samples, to identify the total mineralogy. Nine polished thin sections were coated with carbon for SEM and EM analysis. SEM was conducted in a JEOL JSM-6610 LV microscope with a backscattered electron (BSE) detector for textural analyses and equipped with a Bruker XFLASH 5030 energy-dispersive spectrometry (EDS) detector, to recognize the elemental mineral composition. Quantitative chemical analyses of clay minerals and carbonates were acquired in a CAMECA SX-Five electron microprobe with five wavelength-dispersive X-ray spectrometry (WDS) detectors operating at 15 keV and 15 nA.

Results

Petrofacies

A significant number of classification systems were proposed for the Pre-Salt deposits in recent years by several authors. The system proposed by Wright and Barnett (2015) for the *in situ* and reworked deposits was followed by other schemes over the last years (Lima & De Ros, 2019; Gomes *et al.*, 2020; Wright & Barnett, 2020; De Ros & Oliveira, 2023). For the present work, the classification scheme proposed by De Ros & Oliveira (2023) proved to be the most suitable. Their system for the *in situ* rocks is based on the original proportions of calcite shrubs, spherulites and mud (originally constituted essentially by syngenetic Mg-silicates). The results of the thin sections analysis were plotted into the De Ros & Oliveira (2023) diagram for the *in situ* rocks (Fig. 3), and the petrofacies were then distributed into the two studied wells, named S1 and S2, to observe their distribution (Fig. 4).

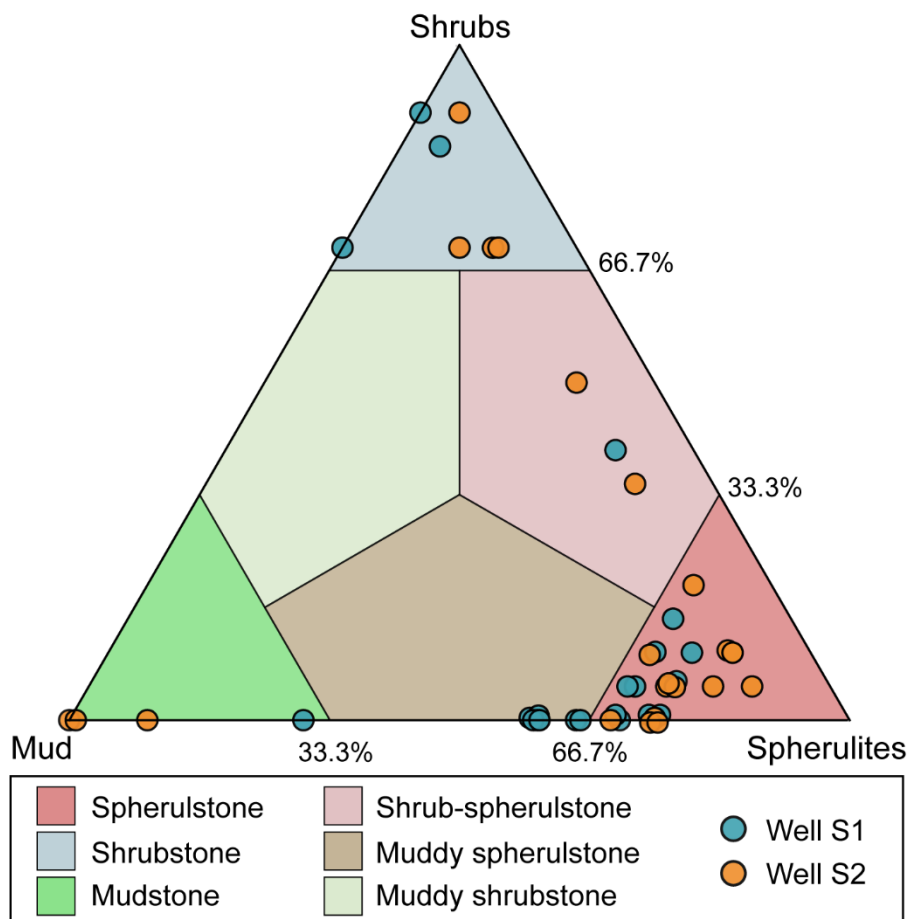


Figure 3. Main composition of the fifty in situ studied samples from S1 (blue dots) and S2 (orange dots) wells of the Santos Basin plotted on the compositional classification diagram of De Ros & Oliveira (2023), according to the original proportions of calcite shrubs, spherulites and mud (originally constituted essentially by syngenetic Mg-silicates).

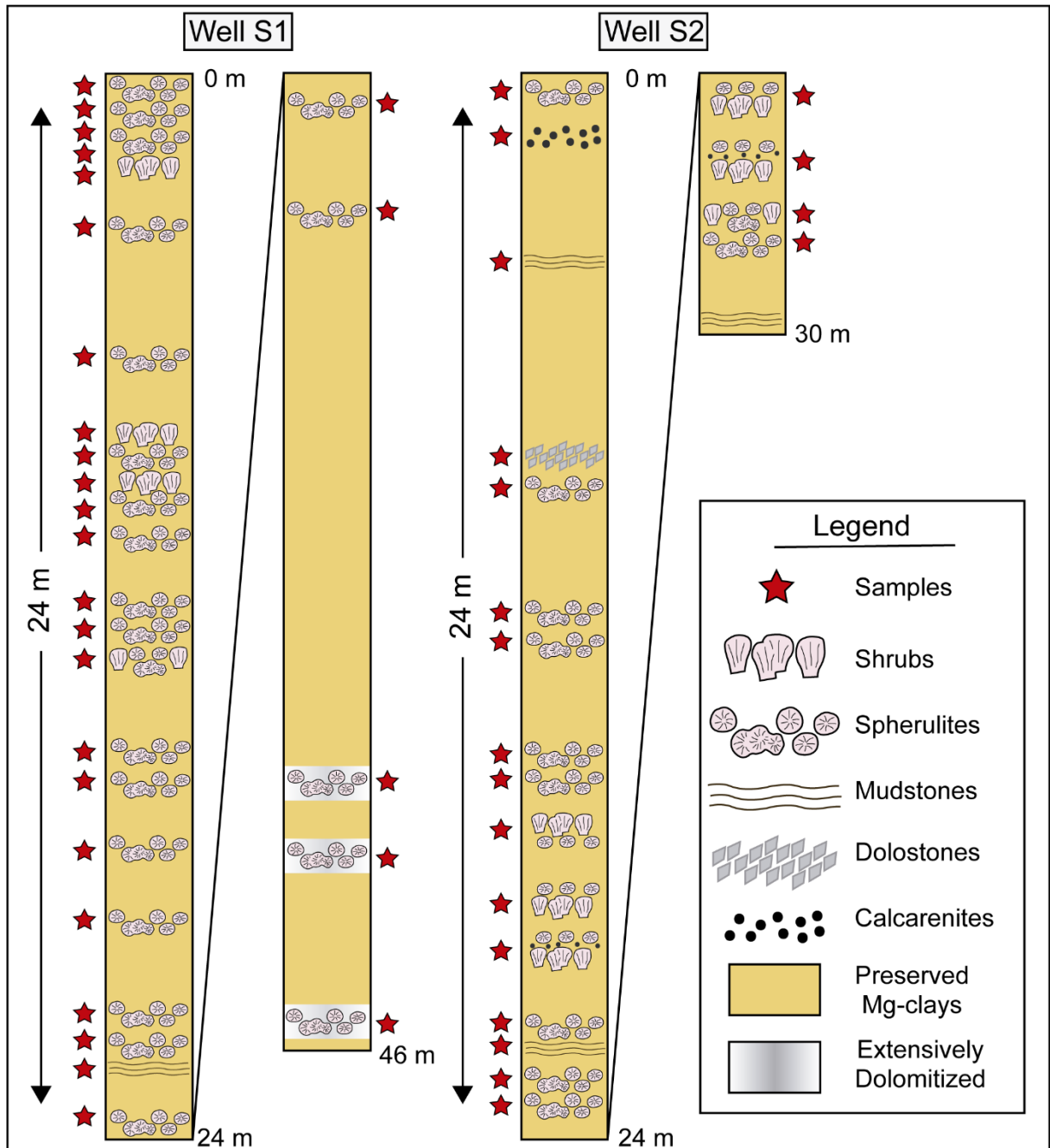


Figure 4. Distribution of the main lithotypes on the cores of the wells S1 and S2 from Barra Velha Formation of Santos Basin.

Spherulstones. The most common petrofacies in the studied samples corresponds to spherulitic rocks, comprising spherulstones and muddy spherulstones (*sensu* De Ros & Oliveira, 2023) originally constituted by mud matrix and calcite spherulites. The matrix is originally composed of magnesian clays, mainly trioctahedral smectites (saponite and stevensite) and kerolite, as identified by WDS and XRD (da Silva *et al.*, 2021), originally deposited essentially as parallel-oriented laminae, usually with light to dark brown colour, and high birefringence (Fig. 5A, 5B). Siliciclastic silt to fine sand

grains of quartz, feldspars, biotite, and muscovite, occur scattered in the matrix or concentrated along discontinuous levels, not exceeding 10% in volume. Mg-clay peloids and ooids also occur scattered in the matrix, in discontinuous levels, or engulfed by the spherulites. Calcite spherulites replaced and displaced the clay matrix during eodiagenesis. They are fibrous-radiated aggregates, spherical to sub-spherical, coalesced (Fig. 5A) or non-coalesced (Fig. 5B) with rounded or lobate borders, ranging from 0.1 to 1.0 mm in diameter. Some spherulites have nuclei composed of siliciclastic grains or clay peloids. Rare ostracod and phosphatic bioclasts occur locally.

Shrubstones. This petrofacies corresponds to shrubstones, muddy shrubstones and shrub-spherulstones (*sensu* De Ros & Oliveira, 2023), which are constituted by a fascicular calcite aggregates (Kendall, 1977), with feathery, increasingly divergent fibrous calcite fabric, and magnesian clays in the inter-aggregate spaces. The fascicular aggregates occur typically as laterally coalesced continuous layers, 0.5 to 6.5 mm thick (Fig. 5C). The original fibrous fabric is commonly well preserved (Fig. 5C), usually with growth lines marked by fluid inclusions and clay peloids. Transitional forms between fascicular and spherulitic calcite aggregates, such as asymmetric and lobate spherulites, occur commonly (Fig. 5D). Inter-aggregate clay matrix is typically composed of kerolite, as identified by WDS (Tab. 1), usually with light brown colour, and low birefringence (Fig. 5D). Siliciclastic quartz, feldspar, biotite, and muscovite grains, clay peloids, ostracod and phosphatic bioclasts occur scattered in the matrix or engulfed by the fascicular and transitional forms.

Mudstones. This petrofacies corresponds to mudstones (*sensu* De Ros & Oliveira, 2023) which are originally constituted by thinly laminated Mg-clay or hybrid matrix. It occurs as intercalation of thin levels of syngenetic Mg-clays and terrigenous mud, with colours varying from light to dark brown and plane-parallel to wavy lamination (Fig. 5E). The syngenetic magnesian clay minerals correspond to stevensite, saponite and kerolite (da Silva *et al.*, 2021), which occur as continuous thin laminae, usually with good parallel fabric, and high birefringence. Siliciclastic components are silt to fine sand grains of quartz, feldspars, biotite, muscovite, and terrigenous clays (mostly illite-smectite). The syngenetic Mg-clays were partial to extensively replaced by microcrystalline calcite and dolomite.

Table 1. Average ranges and median (M_d) of chemical electron microprobe points analysis (oxide wt%) in the Mg-clays of matrix and sutured contacts in spherulstone and shrubstone petrofacies, and their crystallochemical formulas (based on 22 oxigens), in the Pre-Salt deposits of Santos Basin in the studied area.

Petrofacies	Spherulstone						Shrubstone					
	Matrix n = 123 Mg-smectite			Sutured contact n = 22 Mg-smectite			Matrix n = 63 Kerolite			Sutured contact n = 11 Kerolite		
	x - min	x - max	M_d	x - min	x - max	M_d	x - min	x - max	M_d	x - min	x - max	M_d
SiO ₂	46,88	62,49	52,84	46,73	63,09	53,52	57,21	62,70	60,31	57,58	61,86	60,82
TiO ₂	0,01	0,73	0,04	0,01	0,93	0,07	0,00	0,34	0,02	0,01	0,27	0,02
Al ₂ O ₃	0,72	4,63	2,47	0,04	4,94	1,51	0,08	0,62	0,42	0,07	0,62	0,10
FeO	0,23	2,17	0,63	0,35	2,98	0,55	0,17	1,47	0,22	0,20	0,35	0,26
MnO	0,00	0,06	0,01	0,00	0,08	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,03	0,00
MgO	21,08	30,05	26,18	18,52	29,02	24,72	26,79	30,09	28,78	25,85	30,04	28,85
CaO	0,28	1,41	0,55	0,51	13,60	1,12	0,07	0,33	0,13	0,21	5,37	0,50
Na ₂ O	0,23	0,81	0,46	0,07	0,86	0,49	0,15	0,45	0,30	0,11	0,49	0,20
K ₂ O	0,12	1,03	0,22	0,00	2,67	0,52	0,08	0,46	0,28	0,02	0,40	0,06
F	0,20	1,02	0,52	0,28	1,31	0,69	0,28	0,82	0,46	0,14	0,74	0,46
Total	80,03	91,99	84,01	80,07	93,91	82,87	87,09	94,03	90,83	87,12	93,25	91,24
Si	7,054	8,548	7,699	7,207	8,079	7,830	7,917	8,104	7,993	7,782	8,091	7,993
Ti	0,001	0,075	0,004	0,001	0,107	0,007	0,000	0,034	0,002	0,001	0,028	0,002
Al iv	0,000	0,752	0,298	0,000	0,506	0,141	0,000	0,083	0,007	0,000	0,048	0,007
Al vi	0,000	0,441	0,118	0,000	0,645	0,096	0,003	0,097	0,054	0,000	0,094	0,014
Fe	0,026	0,276	0,079	0,044	0,383	0,066	0,019	0,171	0,024	0,022	0,041	0,029
Mn	0,000	0,008	0,001	0,000	0,010	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,003	0,000
Mg	4,300	6,657	5,584	4,138	5,690	5,379	5,449	5,820	5,700	5,349	5,949	5,685
Ca	0,040	0,221	0,086	0,083	2,247	0,178	0,010	0,049	0,019	0,029	0,760	0,070
Na	0,066	0,237	0,131	0,021	0,252	0,135	0,038	0,117	0,077	0,028	0,132	0,051
K	0,022	0,196	0,040	0,000	0,523	0,097	0,013	0,078	0,047	0,003	0,071	0,010

Dolostones. This petrofacies corresponds to dolostones (*sensu* De Ros & Oliveira, 2023) formed by pervasive replacement of the original constituents by rhombohedral dolomite and locally by micro- to cryptocrystalline dolomite, which occurs only in the S2 core. Ghosts of calcite spherulites and remnants of clay matrix occur locally, partially replaced by microcrystalline quartz, microcrystalline and framboidal pyrite. Macrocrystalline calcite and quartz partially filled inter-crystalline and vugular pores. Rare phosphatic bioclasts occur locally.

Muddy calcarenites. This petrofacies corresponds to fine grained intraclastic muddy calcarenites (*sensu* De Ros & Oliveira, 2023) with irregular lamination, which occurs only in the S2 core. The spherulitic, fascicular and microcrystalline calcite intraclasts were intensely recrystallized. Clay peloids, intraclasts, and thin and discontinuous intercalated laminations of magnesian clays were partially replaced by dolomite.

Diagenesis

Calcite. Calcite is the main diagenetic product in the analysed spherulstone, shrubstone, and mudstone petrofacies. Besides the previously described spherulitic, fascicular and transitional forms, calcite also occurs with crypto- to microcrystalline, macrocrystalline, and blocky habits. Microcrystalline calcite extensively replaced the clay matrix in the mudstones (Fig. 5E), and partially replaced the clay matrix in the spherulstones and shrubstones. Cryptocrystalline calcite also replaced clay peloids interstitial and within spherulites and shrubs. Macrocrystalline calcite subhedral to anhedral mosaic, of medium to coarse crystal size, replaced clay matrix, and filled inter- and intra-aggregate dissolution pores, intraparticle pores in ostracods, and fractures. Coarse blocky calcite occurs filling fractures associated with saddle and macrocrystalline dolomite. Calcite spherulites, shrubs and transitional forms were partially recrystallized as triangular sectors, wedges, or xenomorphic mosaic with or without preservation of the original optical orientation.

Dolomite. Dolomite is common in all petrofacies and occurs with crypto to microcrystalline habits, as lamellar and fibrous aggregates, with blocky, rhombohedral, and saddle habits. Crypto- to microcrystalline dolomite partially replaced spherulites, shrubs and transitional forms, mainly along their margins, and the clay minerals from the matrix. Microcrystalline dolomite replaced the matrix of mudstones. The pervasive replacement of the original constituents by rhombohedral dolomite generated local dolostones. Lamellar dolomite aggregates less than 0.1 mm thick replaced clay minerals and filled pores from shrinkage of matrix in spherulstones. Dolomite occurs mainly with blocky habit in spherulstones and dolostones, as euhedral to subhedral rhombohedral crystals, less than 0.1 mm in size, which partially to extensively replaced the inter-aggregate clay matrix (Fig. 5F, 5G). Some rhombs have cloudy cores with micro-inclusions of host matrix material (Fig. 5F), and overgrowths of saddle dolomite. Saddle dolomite is subhedral to anhedral, less than 0.3 mm in size, with characteristic sweeping extinction, and occurs only in the spherulstones. It partially to extensively replaced the clay matrix and filled dissolution pores. Coarse blocky dolomite filled dissolution pores in spherulstones and shrubstones.

Silica. Silica is a diagenetic product less common than calcite and dolomite, and occurs as cryptocrystalline phase, microcrystalline quartz, micro-spherulitic chalcedony, macrocrystalline, and drusy quartz. Crypto- to microcrystalline silica

partially to totally replaced spherulites, shrubs, and transitional forms, but more commonly the inter-aggregate clay matrix (Fig. 5F). Lenses 0.2 to 1 mm thick composed of crypto- and microcrystalline silica and micro-spherulitic chalcedony replaced the spherulites and inter-aggregate clay matrix in the spherulstones and mudstones. Drusy quartz filled vugular pores associated with these silica lenses. Macrocrystalline quartz mosaic replaced the inter-aggregate clay matrix (Fig. 5G), and filled dissolution pores, intraparticle pores in ostracods, and fractures.

Minor diagenetic products. Less abundant diagenetic products include pyrite, magnesite, dawsonite, K-feldspar, goedkenite $((\text{Sr,Ca})_2\text{Al}(\text{OH})[\text{PO}_4]_2)$, and strontianite. Pyrite occurs in all petrofacies with a microcrystalline, botryoidal, and rarely cubic habit, replacing mainly the Mg-clay and hybrid matrix. It also replaced calcite spherulites and clay peloids. Magnesite occurs in spherulstones, mudstones and dolostones as cryptocrystalline (Fig. 5F) and lamellar aggregates, less than 0.1 mm thick, replacing clay minerals and filling pores formed by shrinkage of clay matrix. Dawsonite occurs associated with subhedral K-feldspar and prismatic goedkenite filling inter-aggregate pores in spherulstones. Strontianite occurs in shrubstones as subhedral to anhedral crystals associated with subhedral dolomite along dissolution surfaces.

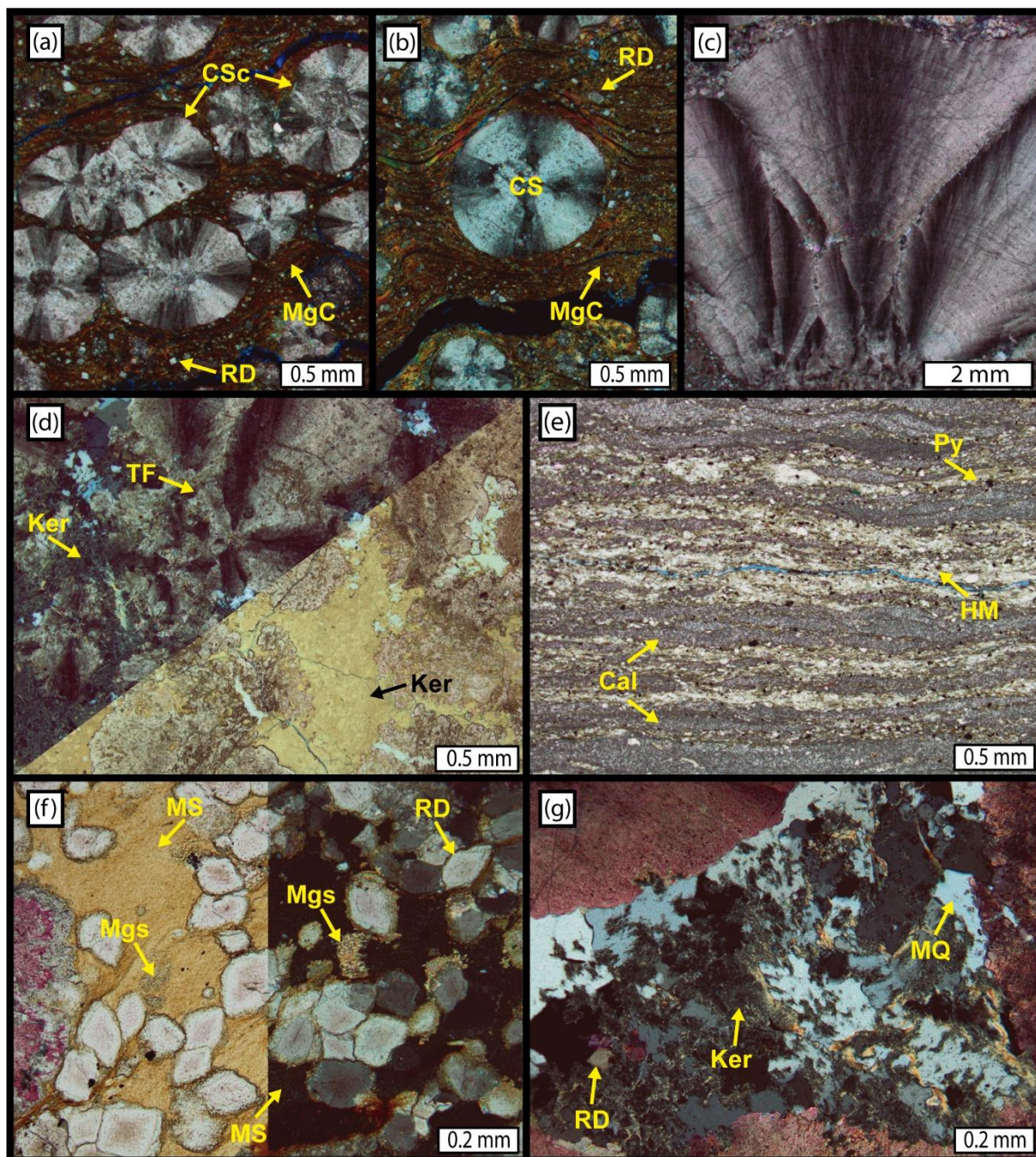


Figure 5. Photomicrographs of the petrofacies and the main syngenetic and diagenetic features identified in the Pre-Salt deposits of Santos Basin in the studied area. a) and b) Spherulstone petrofacies with laminated Mg-clay (MgC) matrix replaced and displaced by coalesced calcite spherulites (CSc) and non-coalesced calcite spherulites (CS), and by rhombohedral dolomite (RD) (crossed polarizers; XP). c) Shrubstone petrofacies of coalesced fascicular calcite aggregates with a well-preserved original fibrous fabric (XP). d) Crossed and uncrossed polarizers photomicrographs of transitional forms (TF) and inter-aggregate clay matrix composed of kerolite in shrubstone petrofacies. e) Laminated mudstone composed of a laminated hybrid matrix (HM) extensively replaced by microcrystalline calcite (Cal) (stained pink), and by pyrite (Py) (uncrossed polarizers; //P). f) Uncrossed and crossed polarizers photomicrographs of laminated Mg-clay matrix partially replaced by cloudy-core rhombohedral dolomite (RD), microcrystalline magnesite (Mgs), and mimetically replaced by cryptocrystalline silica in spherulstone petrofacies. g) Inter-aggregate space with kerolite (Ker) partially replaced by rhombohedral dolomite (RD) and macrocrystalline quartz (MQ) in shrubstone petrofacies (XP).

Mechanical and chemical compaction. Mechanical compaction affected all petrofacies, chiefly specific constituents in fascicular shrub and spherulitic petrofacies. Ostracods and phosphatic bioclasts are normally fractured and reoriented (Fig. 6A, 6B). Coalesced aggregates of calcite spherulites, shrubs and transitional forms are also fractured, both in high angle (Fig. 6C), and in low angle directions. Non-coalesced spherulites were packed more closely, deforming the inter-aggregate matrix and in places fractured against each other. The pinching of matrix clays laminae between calcite spherulites is a very common feature in spherulstones (Fig. 6D). Carbonaceous fragments were commonly deformed, draping calcite spherulites or bioclasts.

Chemical compaction is very common in the analysed samples, and occurs in all petrofacies, as sutured contacts among constituents, as dissolution seams, and as stylolites. The fabrics resulting from chemical compaction recognized in the studied samples were described following the terminology of Wanless (1979), Buxton & Sibley (1981), and Bathurst (1987). Stylolites are serrated surfaces cutting several constituents of the rocks, normally with concentration of less soluble (non-carbonate) residues, and belong to the *sutured seam solution* category of Wanless (1979). Sutured contacts are limited to the boundary between two constituents. Rocks with a predominance of sutured contacts correspond to the *fitted fabric* of Buxton & Sibley (1981). *Dissolution seams* (*sensu* Bathurst, 1987) are smoother, wavy surfaces seam of insoluble (non-carbonate) residue which lacks the sutured of stylolites. Both *fitted fabric* and *dissolution seam* are equivalent to the *non-sutured seam solution* of Wanless (1979). Sutured contacts are commonly observed among calcite spherulites, shrubs and transitional forms, but also occur among ostracod and phosphatic bioclasts. Dissolution seams occur mainly in mudstones but are also recognized in spherulstones. Stylolites commonly constitute the contacts between different petrofacies and levels containing clay peloids or silicified lenses, but also occur within or between different petrofacies.

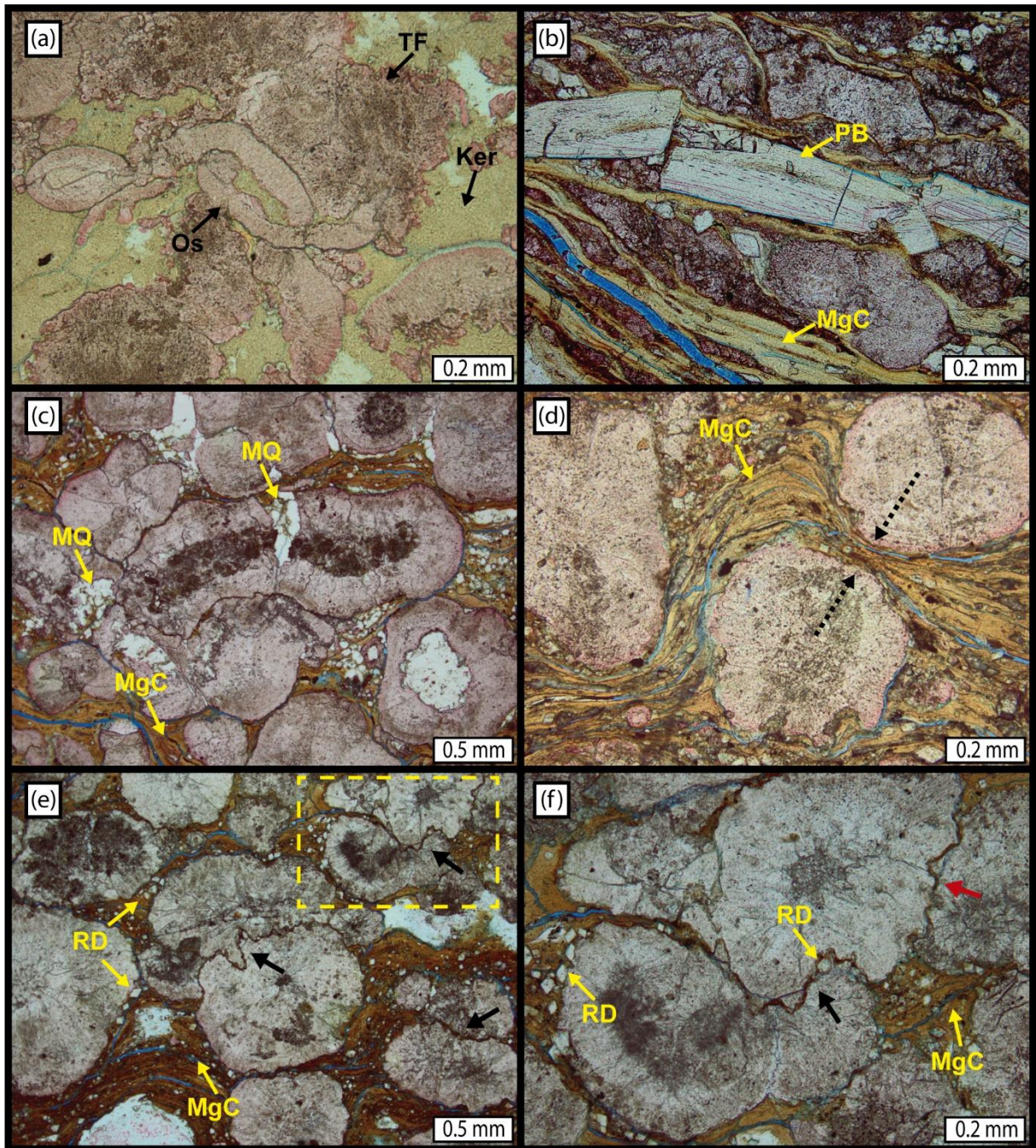


Figure 6. Photomicrographs of the physical and chemical compaction features identified in the Pre-Salt deposits of Santos Basin in the studied area. a) Fractured and reoriented ostracod bioclasts in the inter-aggregate space of transitional forms (TF) (stained pink) with kerolite (Ker) matrix (//P). b) Fractured and reoriented phosphatic bioclasts (PB) in laminated Mg-clay matrix (MgC) partially replaced by microcrystalline calcite (stained pink) (//P). c) Coalesced calcite spherulite (stained pink) with vertical fracture filled by macrocrystalline quartz (MQ) (//P). d) Non-coalesced calcite spherulites (stained pink) packed more closely, deforming and pinching the inter-aggregate Mg-clays (MgC) matrix laminae (//P). e) Sutured contacts (black arrows) between calcite spherulites (CS) with low amplitude, jagged morphology, and rounded teeth. Rhombohedral dolomite replaced the Mg-clay matrix (MgC) in the vicinity of the calcite spherulites or along the sutured contacts. f) Detail of the yellow dashed square in e) of sub-vertical (red arrow) and sub-horizontal (black arrow) sutured contact among calcite spherulites (stained pink) with jagged morphology and rounded teeth. Rhombohedral dolomite (RD) in its vicinity replacing the Mg-clays and along the sutured contact as insoluble residue with dark brown Mg-clays (//P).

Sutured contacts among calcite spherulites, shubs or intraclasts are the most common chemical compaction features found in the analysed samples and occur pervasively in the cores of the two studied wells. These features are common among calcite spherulites and are characterized by serrated surfaces, predominantly oriented sub-horizontally but also sub-vertically, where various aggregates are involved (Fig. 6E, 6F). In places, the extensive development of these features resulted in a fitted fabric (Fig. 7A). Most of the sutured contacts among calcite spherulites show small amplitude, with jagged (zig-zag) morphology and rounded to flat teeth. Subordinated, non-serrated concave-convex contacts are also present. In shrubstones, these features are also common and characterized as serrated surfaces, oriented both sub-horizontally (Fig. 7B) and sub-vertically (Fig. 7C) between fascicular aggregates and transitional forms (Fig. 7D). The morphology varies between jagged and rectangular, with rounded to flat teeth, and small to moderate amplitudes.

The dissolution seams identified in the studied rocks are non-serrated surfaces, usually continuous to anastomosing, oriented horizontally or sub-horizontally (Fig. 7E). These features followed or deformed the original lamination, locally grading laterally into multiple branches of dissolution surfaces (Fig. 7F). In some samples, they end laterally against spherulites or intraclasts. The thickness of insoluble residues along dissolution seams is less than 0.1 mm, with small amplitudes. Dissolution seams also occur, although rarely, as continuous non-serrated surfaces less than 0.1 mm thick between rhombohedral or saddle dolomite crystals in spherulstones.

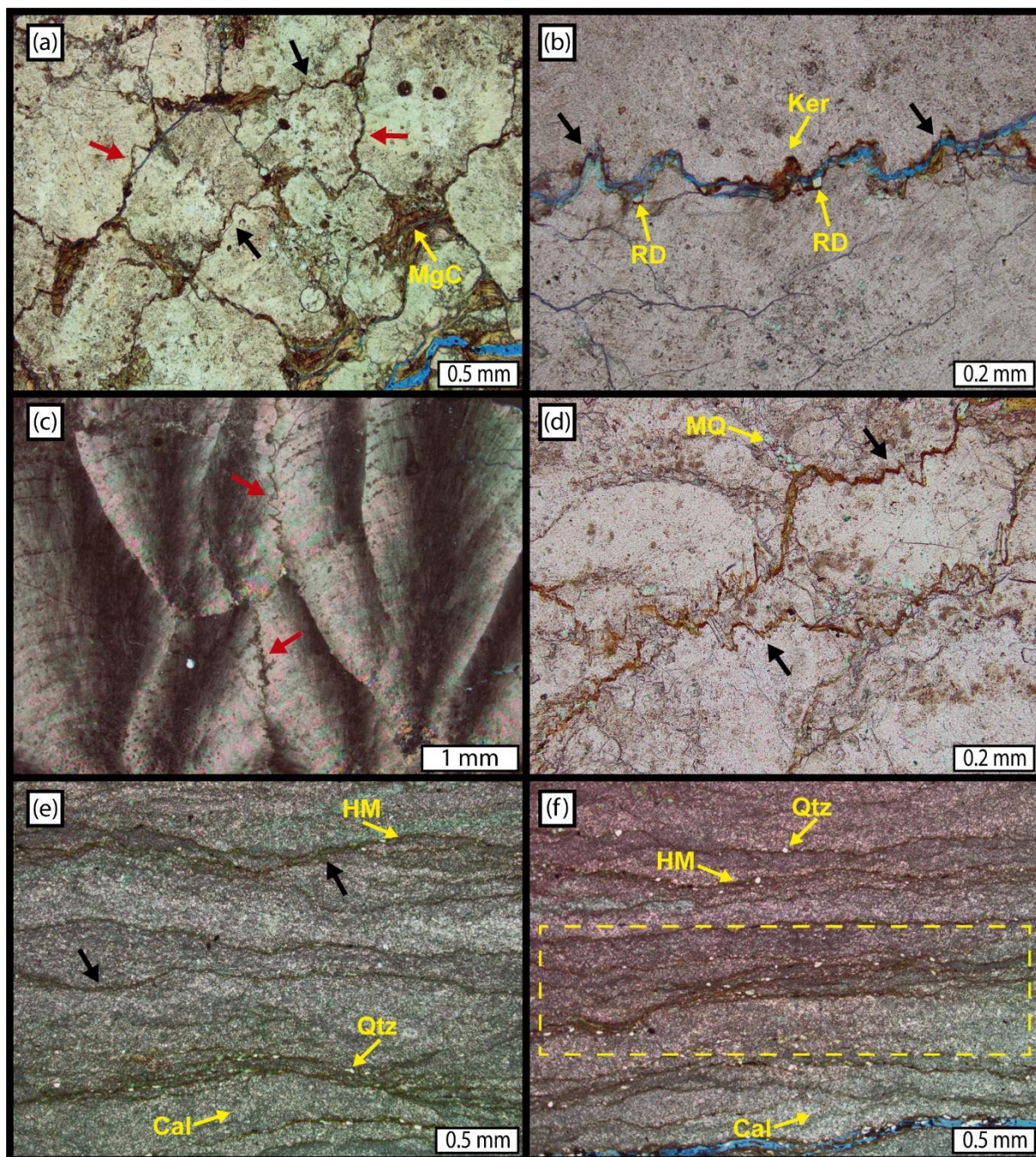


Figure 7. Photomicrographs of the chemical compaction features identified in the Pre-Salt deposits of Santos Basin in the studied area. a) Intense chemical compaction among calcite spherulites (fitted fabric), with sutured contacts in both sub-horizontal (black arrows) and sub-vertical directions (red arrows) and interstitial Mg-clays (//P). b) Detail of a sub-horizontal sutured contact (black arrow) among fascicular shrubs, with dissolution porosity. The remains of the residue are rhombohedral dolomite (RD) and kerolite (Ker) (//P). c) Sub-vertical sutured contact (red arrows) among fascicular calcite aggregates, with jagged morphology, rounded teeth, and low amplitude (XP). d) Detail of jagged morphology in transitional forms. A small fracture perpendicular to the sutured contact was filled with macrocrystalline quartz (MQ) (//P). e) Dissolution seams (black arrows) in mudstone, partially replaced by microcrystalline calcite (Cal) (Stained pink), with insoluble residue composed by hybrid matrix (HM) and quartz grains (Qtz) (//P). f) Dissolution seams in mudstone, partially replaced by microcrystalline calcite (Cal) (Stained pink), laterally grading into multiple branches of dissolution surfaces (dashed square). Insoluble residue composed of a hybrid matrix (HM) and quartz grains (Qtz) (//P).

In the studied rocks, the stylolites are serrated surfaces, normally oriented horizontally to sub-horizontally, with jagged to rectangular morphology consisting of teeth with rounded and flat ends, and small to moderate amplitude. Stylolitic surfaces occur between levels of shrebs and spherulites or transitional forms (Fig. 8A), as well as within the same petrofacies, as in some dolostones (Fig. 8B), or between different petrofacies and silicified lenses (Fig. 8C) and peloidal levels (Fig. 8D).

All pressure dissolution surfaces show variable amounts of insoluble residues with black to brown colour, composed of different proportions of clay minerals, siliciclastic grains, dolomite, silica, pyrite, strontianite, and organic matter. Clays with brown colour are usually oriented parallel to the suture contacts, dissolution seams and stylolites. The composition of these clay minerals is the same as the adjacent matrix (Mg-smectites or kerolite), as indicated by WDS analyses (Tab. 1; Fig. 8E, 8F). The clays along sutured contacts were commonly replaced by silica. The siliciclastic grains are mainly quartz, feldspars, and micas, as identified by EDS analyses. Quartz silt is very abundant as insoluble residue along dissolution seams in mudstones. Rhombohedral and saddle dolomite occur concentrated along stylolites and sutured contacts or in its vicinity (Fig. 6F, 7B, 8E). Secondary overgrowths of saddle dolomite on rhombohedral crystals are less developed along sutured contacts than on the rhombs replacing the laminated matrix in spherulstones (Fig. 8E). The core of some dolomite rhombs and adjacent clay minerals were entirely replaced by silica along some sutured contacts. Small anhedral strontianite crystals are associated with microcrystalline dolomite along dissolution surfaces in shrubstones (Fig. 8F). Small anhedral to subhedral calcite crystals are also associated with some dissolution surfaces along sutured contacts and stylolites. Cubic or microcrystalline pyrite and amorphous organic matter are concentrated along dissolution surfaces, mainly in the mudstones, but are also common in spherulstones.

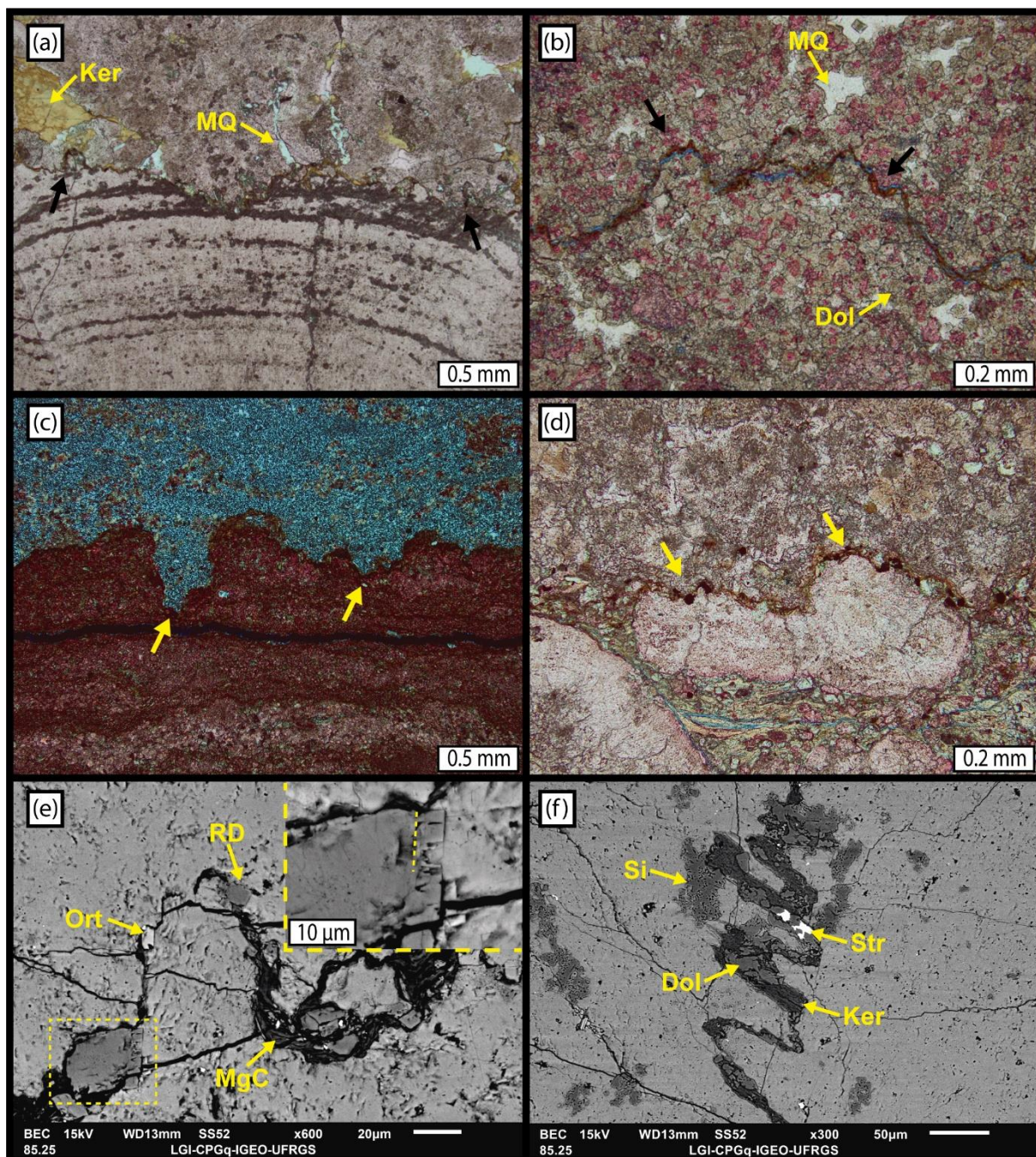


Figure 8. Chemical compaction features identified in the Pre-Salt deposits of Santos Basin in the studied area. a) Stylolite (black arrow) between fascicular calcite (stained pink) and calcite spherulites/transitional forms (stained pink), showing low amplitude, jagged morphology, and rounded teeth, with kerolite (Ker) insoluble residue. Small fractures perpendicular to the stylolite were filled with macrocrystalline quartz (MQ) (//P). b) Stylolite (black arrows) with low amplitude, jagged morphology and rounded teeth, in a dolostone, with Mg-clays (MgC) insoluble residue (//P). c) Stylolite (yellow arrows) between a silica lens (upper portion) and mudstone (lower portion), showing moderate amplitude, jagged morphology and rounded teeth, and Mg-clays (MgC) insoluble residue (XP). d) Stylolite (black arrow) between coalesced calcite spherulites and a peloidal level, showing low amplitude and rounded teeth (//P). e) Mg-clay (MgC), detrital orthoclase (Ort), and rhombohedral dolomite (RD; yellow square) residually concentrated along a sutured contact in spherulstone petrofacies. Detail of rhombohedral dolomite with overgrowth of dolomite (yellow line) on the right top of the image (BSE). f) Insoluble residue along a sub-vertical sutured contact with kerolite (Ker), microcrystalline dolomite (Dol), microcrystalline silica (Si), and strontianite (Str) in shrubstone petrofacies (BSE).

Porosity. The main pore types found in the analysed samples are inter- and intra-aggregate, inter-crystalline, shrinkage, moldic, vugular, fractures, and channels along dissolution surfaces. Inter-aggregate pores were generated by the dissolution of inter-aggregate clay matrix in spherulstones and shrubstones. Intra-aggregate pores were generated by dissolution of calcite spherulites, shrubs and transitional forms in spherulstones and shrubstones. Shrinkage pores were generated by dehydration of Mg-clay matrix in spherulstones, shrubstones and mudstones. Primary intraparticle pores occur in ostracods in spherulstones and shrubstones. Inter-crystalline pores were generated by dissolution of clay matrix remaining after dolomite replacement in dolostones. Vugular pores occur locally in silica lenses in all petrofacies. Channel pores, generated by dissolution along stylolites, sutured contacts, and dissolution seams are common in spherulstones, shrubstones and mudstones (Fig. 7B).

Fractures are locally associated with the dissolution surfaces, normally arranged perpendicular to the sutured contacts, with a width less than 0.1 mm, filled mainly by calcite and quartz (Fig. 7D, 8A), but also by dolomite. In the fascicular shrub petrofacies, fractures up to 0.2 mm wide, oriented sub-horizontally, were filled by macrocrystalline quartz.

Discussion

Depositional environment

The Pre-Salt deposits of Barra Velha Formation are constituted by variable amounts of syngenetic Mg-clay minerals, calcite fascicular shrubs, and spherulites, which were partially to totally replaced by calcite, dolomite, and silica during diagenesis, as well as by re-sedimented deposits of spherulitic and fascicular intraclasts. Wright & Barnett (2015) suggested that these deposits are arranged cyclically, involving periods of higher pluvial recharge, marked by laminated and silicified deposits and by re-sedimented deposits of spherulitic and shrub intraclasts, and periods of evaporation, characterized by the deposition of Mg-clays and formation of fascicular shrubs and calcite spherulites. However, the huge extension of the Pre-Salt lacustrine system indicates that the observed high-frequency alternation of these characteristic deposits cannot be simply ascribed to climatic variations. The depositional environment of the sag Pre-Salt deposits of the Brazilian Santos and Campos basins and their counterparts in Africa has been intensively discussed and attributed to a lacustrine

sedimentation in a highly alkaline/saline environment (Wright & Barnett, 2015; Saller *et al.*, 2016; Sabato Ceraldi & Green, 2017; Pietzsch *et al.*, 2018; Lima & De Ros, 2019; Gomes *et al.*, 2020; Lima *et al.*, 2020; Carramal *et al.*, 2022; Carvalho *et al.*, 2022; Wright, 2022). Saline/alkaline lakes represent a closed hydrological system (endorheic basins) in which evaporation constitutes the main water exit. Their occurrence depends on the geology/topography of the area, on an inflow sufficient to sustain a body of water but not exceeding the evaporation rate, and on the geochemical composition of groundwater, spring, or surface water entering the basin (Gierlowski-Kordesch, 2010; Deocampo & Jones, 2014; Pecoraino *et al.*, 2015).

The syngenetic Mg-clay minerals that occur throughout all the studied wells comprise trioctahedral smectites (saponite and stevensite) and kerolite (a hydrated form of talc), as observed by chemical WDS analyses (Tab. 1) and by other analyses in the studied wells (da Silva *et al.*, 2021). These Mg-clays were deposited both as a laminated matrix and as peloids of silt to fine sand size in spherulstones and mudstones (Fig. 5A, 5B, 5E), and as massive aggregates in the inter-aggregate spaces in shrubstones (Fig. 5D). They were partially to extensively replaced by calcite, dolomite, and silica, or dissolved, during both early and burial diagenesis. The same association can be recognized by other authors in Campos and Santos basins, in addition to mixed-layer kerolite-stevensite and sepiolite (Tosca & Wright, 2015; Herlinger *et al.*, 2017; Lima & De Ros, 2019; Gomes *et al.*, 2020; da Silva *et al.*, 2021; Carramal *et al.*, 2022; Carvalho *et al.*, 2022; Netto *et al.*, 2022b, 2022a). These Mg-clay minerals suggests an environment controlled by physico-chemical factors such as pH (alkalinity), P_{CO_2} and salinity (Pozo & Calvo, 2018). Kerolite is more likely to form in lower salinity and high pH (≥ 9) conditions, whereas a higher salinity favours the formation of stevensite. Mixed layers kerolite-stevensite may have formed by an increase in the salinity/alkalinity by evaporation but also during eodiagenesis, as interpreted in the Madrid Basin by Pozo & Casas (1999). Saponite may result from neoformation or transformation of terrigenous Al-smectites through reaction with Mg-rich waters (Pozo & Casas, 1999; Tosca & Wright, 2015; Pozo & Calvo, 2018). Their compositional and textural aspects indicate that the Pre-Salt Mg-clays were deposited from the water column in low-energy lacustrine settings, with episodes of detrital input, under an arid climate (da Silva *et al.*, 2021; Carramal *et al.*, 2022; Netto *et al.*, 2022b). The alteration of basic igneous rocks from the basement and coeval magmatism has been invoked

to maintain an elevated pH and supply the large amounts of Mg, Ca, and Si required (Tosca & Wright, 2015; Tutolo & Tosca, 2018).

The fascicular calcite aggregates (*sensu* Kendall, 1977) characteristic of the Pre-Salt deposits precipitated under syngenetic and eodiagenetic conditions. The Mg-clay deposits formed the substrate on which syngenetic fascicular calcite developed as non-coalesced and coalesced aggregates at the water-sediment interface. The fibrous microfabric of these fascicular aggregates is similar to those described for crystal shrubs of abiotic travertines (Pentecost, 1990; Chafetz & Guidry, 1999) and of sparry crusts in abiogenic stromatolites (Grotzinger & Knoll, 1999; Riding, 2008), as pointed out by Wright & Barnett (2015) and Lima & De Ros (2019). These features and the carbon isotopic values of the Pre-Salt fascicular shrubs corroborate the interpretation of Wright & Barnett (2015), Lima & De Ros (2019), and Wright (2022) suggesting an inorganic precipitation due to a rapid CO₂ degassing in a highly saturated solution.

Eodiagenesis

Besides their syngenetic precipitation as crusts on the sediment-water interface, a significant proportion of the fascicular shrubs were also precipitated within the sediments, essentially constituted by Mg-clays, during early diagenesis. This is indicated by the presence of Mg-clay laminated matrix and peloids in the interstitial spaces among the shrubs, and included in the shrubs, frequently concentrated along their growth lines. The common occurrence of transitional forms between shrubs and spherulites (Fig. 5D, 6A), such as asymmetrical and lobate spherulites, and the growth of shrubs from spherulites, indicates that the two types of aggregates were precipitated from essentially the same fluids, but under different conditions, with the spherulites being formed preferentially within the sediments and the shrubs preferentially on the sediment-water interface, as observed, e. g., by Lima & De Ros (2019).

Calcite spherulites precipitated under eodiagenetic conditions, as non-coalesced and coalesced aggregates. They developed within the Mg-clay substrate replacing and displacing them, as observed by the interruption and deformation of the laminated matrix (Fig 5B). The Mg-clay matrix displacement results from the pressure exerted by the crystal growth force and take place when oversaturation of parent brines occurs within unlithified, porous, and plastic host sediments to allow deformation (Sellés-Martínez, 1996; Armenteros, 2010). The Pre-Salt calcite spherulites precipitated

before any perceptible compaction of the Mg-clay sediments. However, spherulites can also grow during the compaction of the host matrix, as suggested by Sellés-Martínez (1996). There is no consensus about the growth mechanism of calcite spherulites in alkaline/saline lakes. Some authors suggest an abiotic origin related to an elevated pH and SiO₂ concentrations as the most crucial factors (Tutolo & Tosca, 2018), while other authors suggest an origin associated with the presence of specific microbe-derived organic acids (Mercedes-Martín *et al.*, 2016, 2017). The isotopic composition of the Pre-Salt spherulites (Lima & De Ros, 2019; Pietzsch *et al.*, 2020; Wright, 2022) indicates, however, that no significant organic fractionation was involved in their precipitation.

The Mg-clay matrix that was deposited from the water-sediment interface was partially and, in some cases, totally replaced by calcite, dolomite, silica, and pyrite during eodiagenesis. The laterally extensive replacement by microcrystalline calcite in the mudstones occurred probably due to lake chemistry variations. The replacement of the Mg-clays by crypto- and microcrystalline silica occurred during eodiagenesis, as lenses and continuous levels, some of them with micro-spherulitic chalcedony (Fig. 8C). According to Wright & Barnett (2020), the eodiagenetic precipitation of silica would be favoured by lower levels in alkalinity, related to higher lake levels and to flooding (pluvial) events. However, the dimensions of the huge lacustrine system would render such variations less likely by climatic causes alone.

The eodiagenetic replacement by dolomite occurred in three habits: as crypto- to microcrystalline, lamellar and fibrous aggregates, and rhombohedral blocky crystals. Shrinkage pores formed by the eodiagenetic dehydration of the Mg-clay were filled by the lamellar and fibrous aggregates of dolomite and/or of magnesite before any significant compaction, as suggested by Carramal *et al.* (2022). Rhombohedral dolomite is the most common habit in the studied rocks, replacing partially to totally the Mg-clays in spherulstones and dolostones, as suggested by several authors (e.g. Herlinger *et al.*, 2017; Pietzsch *et al.*, 2018; Lima & De Ros, 2019; Gomes *et al.*, 2020; Lima *et al.*, 2020; Wright & Barnett, 2020; Carramal *et al.*, 2022; Carvalho *et al.*, 2022). Later matrix dissolution left the rhombs apparently “floating” in interstitial spaces (Fig. 5B, 5F).

The preservation of large amounts of the Mg-clays in the studied wells after these eodiagenetic replacement processes was probably related to their relatively lower

structural position in the basin. Carvalho *et al.* (2022) and Carramal *et al.* (2022) related the voluminous accumulation and preservation of the Mg-clays in the Santos Basin with lower structural positions, and away from major faults.

Mesodiagenesis

Compaction, cementation, and dolomitization are among the main processes that occur during the burial of carbonate sequences due to the increase of temperature and pressure, and to changes in the chemistry and circulation of fluids (Choquette & James, 1987; Moore, 1989). Several features were recognized in the studied Pre-Salt rocks as the result of these processes in the burial realm, varying distinctly among the petrofacies. The differential response of the rocks during burial diagenesis may occur due to burial history (degree of overburden and diagenetic temperature), original composition and texture of the rocks, and pre-compactional diagenetic processes, such as cementation and replacement (Clari & Martire, 1996). Regarding the burial history, apparently there were no important variations in the intensity of overburden in the same well, neither between the two studied wells. The pre-burial compositional and textural variations, represented by the presence or absence of Mg-clays, shubs, spherulites, along with the differences in the eodiagenetic processes as calcite, dolomite, and silica replacement and cementation, were the main factors that defined the distinct ways of the burial evolution in the studied rocks.

Recrystallization, dolomitization, dissolution and cementation. The studied rocks experienced limited and localized processes of recrystallization, dolomitization, silicification, and cementation during mesodiagenesis. Recrystallization was more substantial in the calcite spherulites and transitional forms, but less intense in the fascicular shubs, which destroyed partially to totally the original fibrous fabric, with or without preservation of the original optical orientation (Fig. 9A, 9B). Recrystallization was promoted by the increase in temperature and pressure due to burial, but an influence of the pressure dissolution process cannot be ruled out (Baker *et al.*, 1980). Dolomitization was limited and occurred more intensely at the base of the well S1 in spherulstones petrofacies (Fig. 4), represented by saddle dolomite replacing the Mg-clays matrix, filling the secondary porosity, and as overgrowths on rhombohedral dolomite (Fig. 9C, 9E). Despite occurring in all petrofacies, silicification was important in spherulstones and shubstones, replacing the Mg-clays matrix or filling secondary

porosity as macrocrystalline and prismatic quartz, with associated macrocrystalline calcite and saddle dolomite (Fig. 9C, 9D).

Hydrothermal alteration of the Pre-Salt deposits, probably related to the circulation through fracture systems of fluids derived from magmatism and/or mantle exhumation, was suggested to explain these processes in the Campos Basin (Herlinger *et al.*, 2017; Lima & De Ros, 2019; Lima *et al.*, 2020). However, as Carvalho *et al.* (2022) observed in the Tupi Field of the Santos Basin, extensive hydrothermal processes were not found in the studied wells. The occurrence of a mineral assemblage typical of hydrothermal action is very scattered and random in the studied samples. Chemical compaction could partially explain the formation of late carbonate phases, although its limitations as a massive source of ions (Moore, 1989; Tucker & Wright, 1990).

Mesodiagenetic dissolution had minor impact on the studied samples, although generating intra-crystalline, vugular, and channel pores. Macrocrystalline and prismatic quartz filled the intra-aggregate pores in shubs and spherulites and the vugular pores in eodiagenetic silica lenses. Channel pores developed from the dissolution of insoluble residues and adjacent carbonates along the pressure dissolution features (Fig. 7B), which acted as conduits for the flow of solvent mesodiagenetic fluids. Such mesodiagenetic dissolution was probably related to acidic pore waters derived from the rift shales (Herlinger *et al.*, 2017), and not to hydrothermal fluids. This is suggested by the lack of minerals such as zeolites, Sr-barite, celestine, galena, chalcopyrite, or sphalerite filling these secondary pores, and the absence of major faults and fracture systems cutting the studied wells.

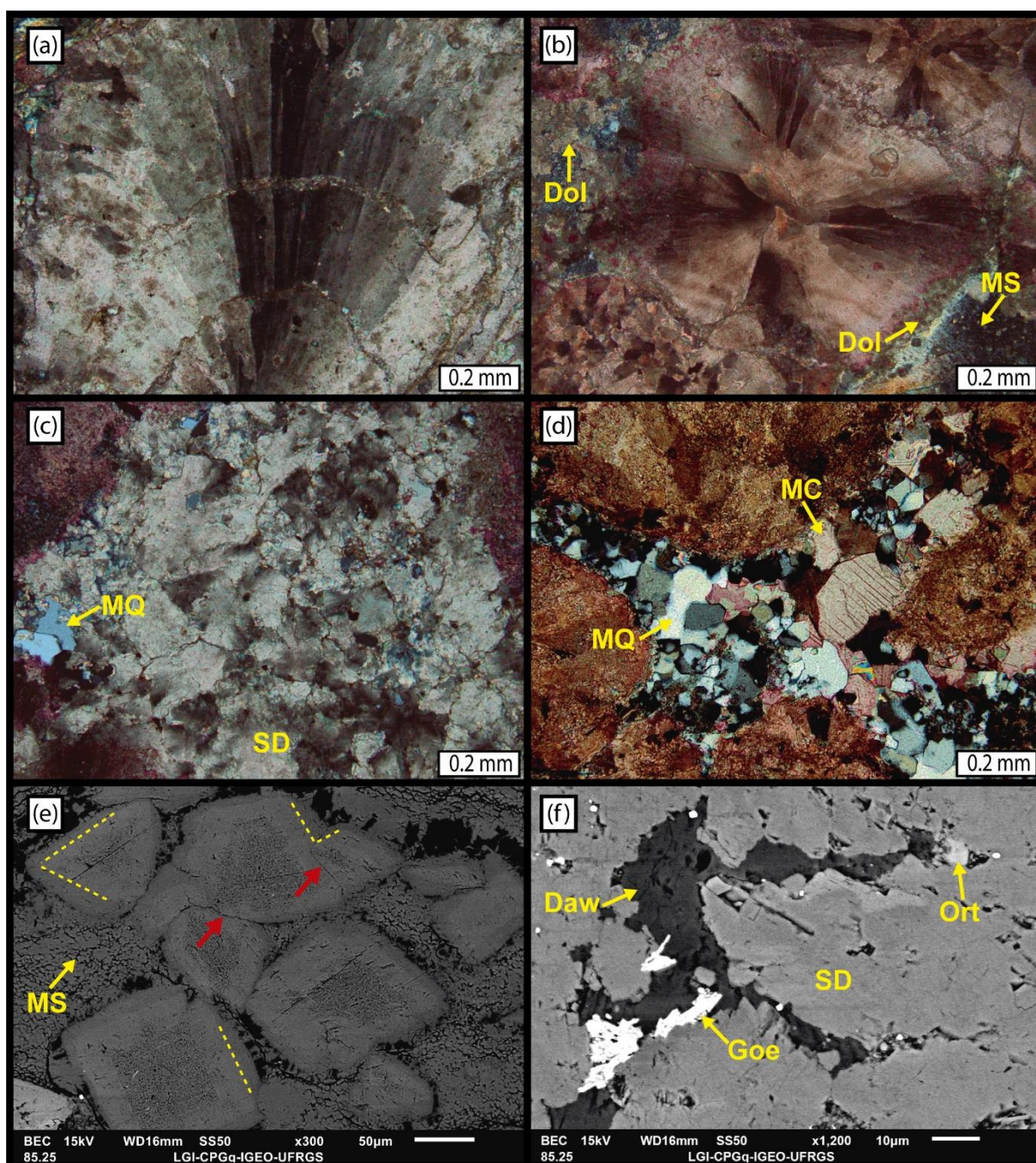


Figure 9. The main mesodiagenetic features besides compaction identified in the Pre-Salt deposits of Santos Basin in the studied area. a) Fascicular calcite moderately recrystallized, with preservation of optical orientation, in shrubstone petrofacies (XP). b) Recrystallized calcite spherulite (CS) (stained pink), with preservation of optical orientation, partially replaced by microcrystalline dolomite (Dol). Extensive replacement of Mg-clays matrix by microcrystalline silica (MS) and dolomite (Dol) in spherulstone petrofacies (XP). c) Mg-clay matrix totally replaced by saddle dolomite (SD), and macrocrystalline quartz (MQ) in spherulstones petrofacies (XP). d) Macrocrystalline calcite (MC) (stained pink) and macrocrystalline quartz (MQ) extensively replacing Mg-clays of the interstitial matrix in spherulstone petrofacies (XP). e) Rhombohedral dolomite with overgrowths of saddle dolomite (yellow line) in a Mg-clay matrix totally replaced by microcrystalline silica (MS). The red arrows marked the contact among rhombohedral dolomite before the saddle dolomite overgrowths (BSE). f) Dawsonite (Daw), prismatic goedkenite (Goe), and subhedral orthoclase (Ort) filling the saddle dolomite (SD) inter-crystalline pores in spherulstone petrofacies (BSE image).

Mechanical Compaction. It is possible that the Pre-Salt rocks of the studied wells, due to their important content of clay minerals and less intense eodiagenetic modifications, were more susceptible to compaction processes than many Pre-salt reservoirs. Features of mechanical compaction were identified in all petrofacies of the studied wells, mainly in spherulstones and shrubstones. Mechanical compaction of the spherulstones promoted a closer packing of the calcite spherulites and transitional forms, and the rotation and fracturing of elongate phosphatic bioclasts. The pinching and warping of Mg-clays matrix among calcite spherulites is the most common feature observed in spherulstones (Fig. 6D). Although most of the warping of matrix laminations is related to the eodiagenetic nodular growth of spherulites, part of the deformation is also associated with the compaction of the host (Sellés-Martínez, 1996). Collinson (1994) pointed out that the compaction of host sediments commonly leads to the deformation of the laminations around concretions. Netto *et al.* (2022b) also identified deformation features of the Mg-clay matrix due to compaction in Santos Basin Pre-Salt. Muddy sediments experience continued dewatering during early compaction, corresponding to the most important phase of porosity loss. After that, a near self-supported framework, reaching close to 40% porosity, can be achieved for muddy sediments at a few to several tens of meters of depth (Choquette & James, 1987; Tucker & Wright, 1990).

Owing to mechanical compaction, ostracods and phosphatic bioclasts were fractured (Fig. 6A, 6B). Fracturing also affected coalesced calcite spherulites (Fig. 6C) and shrubs. Carbonaceous fragments were squashed, draping calcite spherulites and bioclasts. Such fracturing was promoted by overburden stress accommodated by grain deformation in the form of brittle fracturing and breakage in the mudstones, shrubstones, and spherulstones (Choquette & James, 1987). In some cases, mechanical compaction may have generated spherulstones out of muddy spherulstones due to the closer packing of spherulites, as suggested for the formation of packstones from wackestones in marine carbonate sequences (Shinn & Robbin, 1983; Choquette & James, 1987; Tucker & Wright, 1990). After the deposits were mechanically compacted, and a stable framework was developed, pressure dissolution took place under increasing burial.

Chemical Compaction. Carbonate rocks respond in different ways to stress, depending on their competency and impurity content. Carbonate rocks can be divided concerning their competency into resistant or responsive units. Carbonate units are

resistant due to mineralogy, crystal size and chemistry, packing, fabric, and cementation. Other units are responsive, because they have no internal structural resistance to stress (Wanless, 1979; Buxton & Sibley, 1981). The studied Pre-Salt deposits responded differentially to overburden stresses. Portions with coalesced calcite spherulites and shubs, and levels intensively replaced by calcite or dolomite (e.g. calcitized mudstones or dolostones) acted as resistant units. Conversely, muddy spherulstones with non-coalesced calcite spherulites within abundant Mg-clay matrix, or mudstones with limited replacement of the clays, acted as responsive units. Characteristically, the impurities that most influence the response of carbonate rocks to stress are insoluble minerals and magnesium ions (Wanless, 1979). In the studied samples, the main impurities were the Mg-clays, as well as pyrite, dolomite, and organic matter, which were concentrated along the pressure dissolution features, forming structural surfaces that relieved local stress by lateral motion (shear).

In the Pre-Salt deposits, the Mg-clays had great importance in the development of the pressure dissolution features and represented the most distinct characteristic between the studied and conventional carbonate rocks. The exact role of clay minerals in the pressure dissolution processes is not yet fully understood, but several authors emphasize their importance in increasing pressure dissolution rates, enhancing diffusion along interparticle contacts, and inhibiting cementation (e.g. Tada & Siever, 1989; Dewers & Ortoleva, 1994; Aharonov & Katsman, 2009; and references therein).

Most of the studied samples present large amounts of preserved clay minerals, while in others the clays were intensely replaced or dissolved during eodiagenesis. Some samples, such as the syngenetic shubstones, had originally small amounts of clays. The chalks from Southern England (Garrison & Kennedy, 1977), the pseudonodular limestones from Kraków Upland (Matyszkiewicz & Kochman, 2016), and the nodular limestones from The Rosso Ammonitico Veronese (Clari & Martire, 1996) represent good examples of how the amount of clays influence the pressure dissolution of carbonates. These variations determine how pressure dissolution is manifested, and what types of phenomena emerge due to it (Dewers & Ortoleva, 1994).

The pressure dissolution features identified in the studied samples can be divided into three types: sutured contacts, dissolution seams, and stylolites. Sutured contacts are the most common pressure dissolution feature in the studied samples, both in the spherulstones and shubstones (Fig. 6E, 6F, 7A-D). Stress was initially concentrated

along the contacts among calcite spherulites, shrubs and their transitional forms, resulting in the development of sutured contacts among the calcite aggregates with increasing interpenetration. Sutured contacts were developed both in resistant and responsive units (cf. Choquette & James (1987) modifications of Wanless (1979) original classification) and were not limited only to the former. Fitted fabric (*sensu* Buxton & Sibley, 1981) zones were developed along horizontally discontinuous clusters of resistant units in the spherulstones (Fig. 7A), without continuation as stylolites or dissolution seams. This style characteristically occurs in marine carbonates with little cementation and abundant insoluble residues, such as packstones and wackestones. The predominantly horizontal and sub-horizontal directions of the sutured contacts observed in the studied samples indicates a dominantly vertical stress direction due to overburden. However, both calcite spherulites and fascicular shrubs show some sutured contacts with sub-vertical directions (Fig. 6F, 7C), which could also indicate a minor sub-horizontal component of shortening.

Dissolution seams are the main pressure dissolution features recognized in the analysed mudstones. In the Wanless (1979) classification, these features are considered into the non-sutured seam solution style, and are termed by Buxton & Sibley (1981) as *solution seams*. However, the term *dissolution seams* is the most suitable denomination, to keep the term “solution” for the fluid (Bathurst, 1987). Instead of cutting several grains or particles, as the stylolites, the dissolution seams predominantly conform around them (Buxton & Sibley, 1981; Bathurst, 1987). They are formed in resistant and responsive units with a significant amount of disseminated clays, silt, or carbonaceous materials, and act as a glide surface along which lateral slippage can relieve stress (Wanless, 1979). Choquette & James (1987) pointed out that more than 10% of clay and silt is required to develop dissolution seams in limestones, which agrees with the analysed samples. These features developed mainly as continuous and anastomosing swarms, oriented horizontally to sub-horizontally, mainly in the levels partially replaced by calcite and/or dolomite in the mudstones with some amount of preserved Mg-clays (Fig. 7E, 7F). They can also be recognized in the spherulitic petrofacies, but without the same continuity and content of insoluble residue along the surfaces. In this case, they could also be classified as wispy seams (*sensu* Koepnick, 1987).

Stylolite surfaces are uncommon in the studied rocks and occur especially (i) between distinct petrofacies; (ii) within a petrofacies intensively replaced; (iii) between peloids levels or silica lenses within a petrofacies. Stylolites are mostly found in units with structural resistance to stress and small or without content of insoluble materials. The existence and timing of stylolitization depend on the size of any initial textural heterogeneity (Dewers & Ortoleva, 1994). Despite having a similar formation mechanism, grain-to-grain sutured contacts and stylolites differ in a matter of scale, as the latter cut several rather than individual grains (Bathurst, 1972). In the studied areas, stylolites are poorly developed, owing to the high amounts of Mg-clays. The best examples are identified in dolostones, between silica lenses and calcitized mudstones, and along contacts of peloidal levels within spherulstones (Fig. 6A-D). Buxton & Sibley (1981) also observed the development of stylolites in these situations in the Alpena Limestones of the Michigan Basin, where the contacts of units with strong cementation and lithologic transitions were commonly stylolitic. The absence of stylolites in the fitted fabric areas of spherulstones may be explained by the lack of cements and the preservation of Mg-clays among the calcite spherulites, as suggested for the Alpena Limestones. The direction of stylolites in the studied samples is also essentially horizontal to sub-horizontal, indicating that the orientation of the axis of predominant linear stress was vertical, as consequence of overburden (Bathurst, 1972).

In all situations cited above, the applied stress, transmitted and concentrated at the contact points or large surfaces, increased the solubility of the stressed minerals and caused dissolution (c.f. Bathurst, 1972; Choquette & James, 1987). The mechanism responsible for forming these features was discussed, and some numerical models were developed (e.g. Dewers & Ortoleva, 1994). Weyl (1959) proposed that solution films at the contact points would allow the exchange of ions among the fluids and the stressed minerals. A concentration gradient would promote the diffusion of ions away from the dissolution sites along the contacts to less concentrated areas, which may lead to supersaturation and consequent precipitation (Bathurst, 1972).

The released Ca^{+2} and CO_3^{2-} may have reprecipitated in the unstressed nearby areas, either as rhombohedral dolomite at the lateral surfaces (Fig. 6F) or as saddle dolomite overgrowths in some of the dolomite rhombs (Fig. 9F). The released ions can also be transported in moving pore waters to more distant sites, as well as brought in from other compacted adjacent units (Bathurst, 1972; Choquette & James, 1987). As the percolation of hydrothermal fluids was not as significant in the studied wells as in some

areas of the Campos Basin Pre-Salt (Lima & De Ros, 2019; Lima *et al.*, 2020), the extensive precipitation of saddle dolomite in the secondary pores of some of the studied spherulstones (Fig. 9C) probably occurred as a result of ions imported from compacted adjacent rocks. Minor diagenetic products such as strontianite (Fig. 8F), dawsonite and goedkenite (Fig. 9F) were probably formed as products of the pressure dissolution process. Burial diagenetic modifications on clay minerals (McHargue and Price, 1982) may have been the main source of Mg^{+2} to form these products.

Paragenetic Evolution

The rocks of the two studied wells represent an excellent opportunity to investigate the development of compaction processes in the Pre-Salt succession. Their depositional and diagenetic stages were described and interpreted from petrological and chemical analysis to evaluate the main characteristics influencing the compaction and associated processes. The timing and evolution of the main diagenetic processes and products, interpreted from the integration of the petrological and geochemical data, are summarized in Fig. 10.

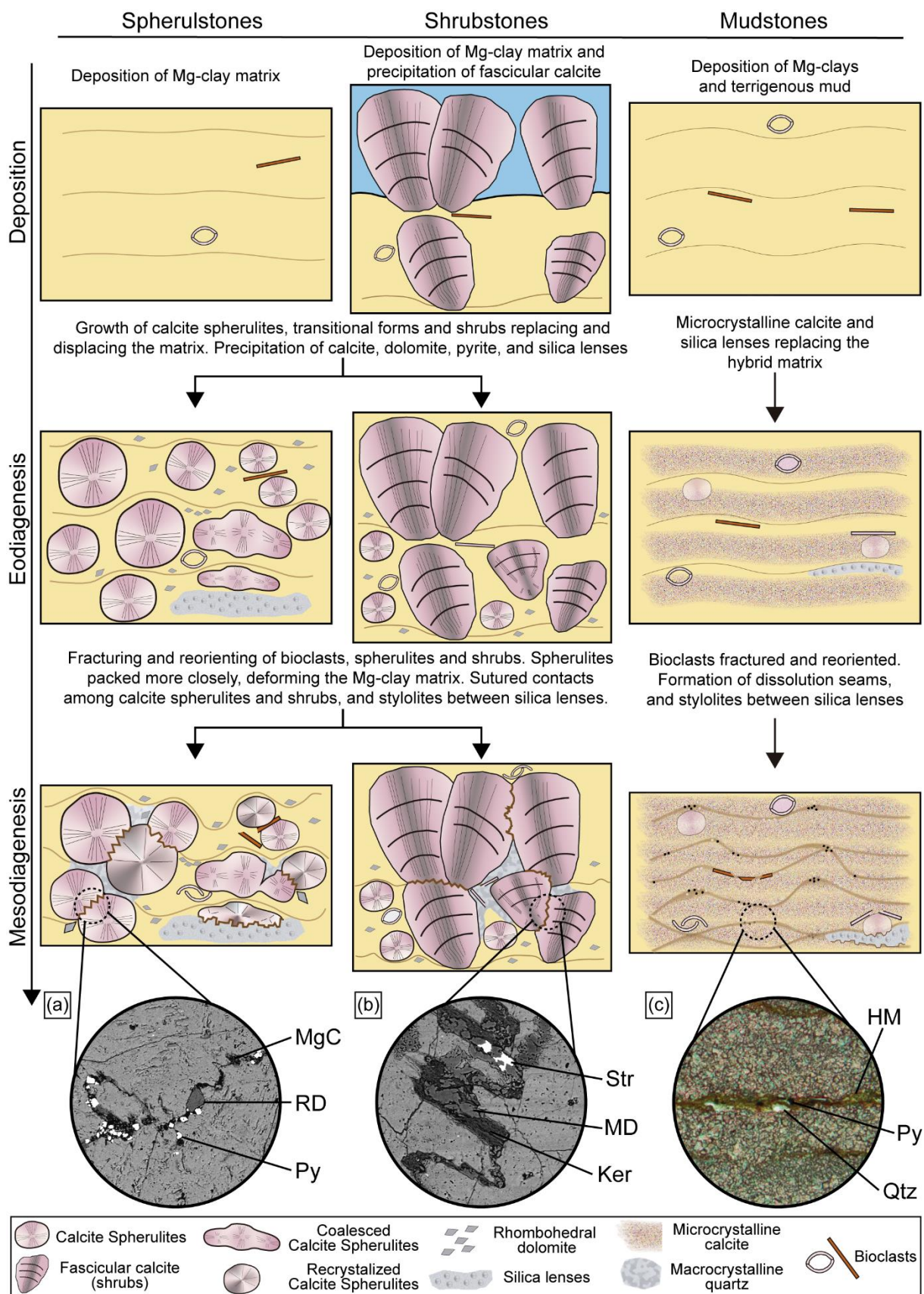


Figure 10. Schematic representation of the diagenetic evolution of the main petrofacies identified in the Pre-Salt deposits of Santos Basin in the studied area. a) Insoluble residue along a sutured contact with kerolite (Ker), microcrystalline dolomite (Dol), microcrystalline silica (Si), and strontianite (Str). b) Insoluble residue along a sutured contact with Mg-clays (MgC), rhombohedral dolomite (RD), and pyrite (Py). c) Insoluble residue along dissolution seam with hybrid matrix (HM), quartz (Qtz), and (Py).

The diagenetic evolution of the studied rocks started during eodiagenesis with the partial replacement of the Mg-clays by calcite spherulites and shrubs. Inter-aggregate Mg-clay matrix was then heterogeneously replaced by microcrystalline calcite, silica, and pyrite. Microcrystalline calcite also extensively replaced the matrix of mudstones at some levels. Crypto- and microcrystalline silica lenses with micro-spherulitic chalcedony formed locally in spherulstones and mudstones during this stage. Rhombohedral dolomite partially replaced the Mg-clay matrix, mainly in spherulstones. Locally, pervasively dolomite replacement generated dolostones.

During shallow burial, mechanical compaction affected spherulstones, shrubstones and mudstones reorienting and fracturing ostracods, phosphatic bioclasts, and coalesced calcite spherulites and shrubs. Non-coalesced spherulites were packed more closely, deforming and pinching the inter-aggregate Mg-clay matrix. Pressure dissolution took place under increasing pressure and temperature during deeper burial, developing sutured contacts among calcite spherulites and shrubs in spherulstones and shrubstones, dissolution seams in mudstones, and locally stylolites between responsive and resistant units in mudstones, shrubstones and spherulstones, or within the same petrofacies, as in dolostones. Minor rhombohedral and saddle dolomite (mainly as overgrowths) may have derived from the pressure dissolution process. Dissolution was limited, and promoted the generation of inter- and intra-aggregate, inter-crystalline, intraparticle, vugular, fracture, and channel pores. Saddle dolomite locally replaced the Mg-clays and filled inter-aggregate and fracture pores. Macrocrystalline and prismatic quartz, and macrocrystalline calcite replaced the Mg-clays and filled fractures, vugular, inter-crystalline, intra-aggregate, and intraparticle pores. Minor diagenetic phases such as dawsonite, goedkenite, K-feldspar, and strontianite precipitated during mesodiagenesis in spherulstones and shrubstones, filling inter-crystalline pores or replacing insoluble residues along sutured surfaces.

Conclusions

- The integrated petrographic and geochemical studied of the main syngenetic and diagenetic constituents of the Pre-Salt of the Barra Velha Formation in the Santos Basin allowed us to recognize the role of compaction and the main associated products.
- The syngenetic Mg-clays (kerolite and stevensite) were precipitated directly from the water column in a highly alkaline closed lacustrine environment.

Saponite was formed by the transformation of Al-smectites from episodic detrital inputs.

- The Mg-clay deposits formed the substrate on which the syngenetic fascicular calcite developed as non-coalesced and coalesced aggregates at the water-sediment interface, but part of them also precipitated under eodiagenetic conditions within the shallow sediments.
- The growth of the calcite spherulites occurred under eodiagenetic conditions, displacing and replacing the Mg-clays from the matrix before any perceptible compaction.
- Samples with large amounts of preserved clay minerals behaved as responsive units, while samples with small amounts of preserved or original clays behaved as resistant units.
- Mechanical compaction occurred during shallow burial conditions, promoting a closer packing of the calcite spherulites and transitional forms, and the reorientation and fracturing of ostracods and phosphatic bioclast. It also resulted in the limited fracture of coalesced calcite spherulites, as well as the pinching and warping of the Mg-clays matrix among spherulites.
- The main pressure dissolution features that affected spherulites, shubstones, mudstones and dolostones are sutured contacts, with localized fitted fabric areas, dissolution seams and stylolites. The predominantly horizontal and sub-horizontal directions of the pressure dissolution surfaces indicate that the orientation of the axis of predominant linear stress was vertical, due to overburden. Nevertheless, the minor sub-vertical orientation of sutured contacts also means a sub-horizontal component of shortening.
- The precipitation of macrocrystalline quartz and calcite, drusy quartz, and saddle dolomite took place during mesodiagenesis, related to basinal fluids. Pressure dissolution may have constituted a source of CaCO_3 to precipitate later carbonate phases. Mesodiagenetic dissolution had minor importance in the studied deposits, as well as any potential influence of hydrothermal fluids.
- The studied deposits of the Barra Velha Formation represent an excellent case to improve the knowledge of mesodiagenesis in the Pre-Salt succession, especially of the role of the compactional processes and their products. A better understanding of these processes is essential to evaluate the quality and the dynamics of compositional evolution of fluids in deep Pre-Salt reservoirs.

Acknowledgements

We are grateful to Petrobras for allowing us to publish this paper and for funding this study, and to the Petrology and Geochemistry Center (CPGq), as well as to the Postgraduate Program in Geosciences, from the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) for the support and use of their laboratories. We also thank Lucas B. Gomes and Susan M. Drago for all their contributions and analytical support.

References

- Abelha, M. and Petersohn, E. 2018. The State of the Art of the Brazilian Pre-Salt Exploration. *Search and Discovery Article #30586*, Adapted from oral presentation given at AAPG 2018 Annual Convention & Exhibition, Salt Lake City, Utah, United States, May 20-23, 2018, 43 pp.
- ANP, 2022. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Home Page: www.anp.gov.br.
- Aharonov, E., Katsman, R., 2009. Interaction between pressure solution and clays in stylolite development: Insights from modeling. *American Journal of Science* 309, 607–632.
- Armenteros, I., 2010. Diagenesis of Carbonates in Continental Settings. In: Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Eds.), *Carbonates in Continental Settings: Geochemistry, Diagenesis and Applications, Developments in Sedimentology*. Elsevier, 61–151.
- Baker, P.A., Kastner, M., Byerlee, J.D., Lockner, D.A., 1980. Pressure solution and hydrothermal recrystallization of carbonate sediments — An experimental study. *Marine Geology* 38, 185–203.
- Bathurst, R.G.C., 1987. Diagenetically enhanced bedding in argillaceous platform limestones: stratified cementation and selective compaction. *Sedimentology* 34, 749–778.
- Bathurst, R.G.C., 1972. Pressure-Solution. In: Bathurst, R.G.C. (Ed.), *Carbonate Sediments and Their Diagenesis, Developments in Sedimentology* 12. Elsevier, 459–473.
- Buxton, T.M., Sibley, D.F., 1981. Pressure solution features in a shallow buried limestone. *Journal of Sedimentary Research* 51, 19–26.
- Carramal, N.G., Oliveira, D.M., Cacela, A.S.M., Cuglieri, M.A.A., Rocha, N.P., Viana, S.M., Toledo, S.L.V., Pedrinha, S., de Ros, L.F., 2022. Paleoenvironmental insights from the deposition and diagenesis of Aptian pre-salt magnesium

- silicates from the Lula Field, Santos Basin, Brazil. *Journal of Sedimentary Research* 92, 12–31.
- Carvalho, A.M.A., Hamon, Y., Olinto Jr, G.S., Carramal, N.G., Collard, N., 2022. Facies and diagenesis distribution in an Aptian pre-salt carbonate reservoir of the Santos Basin, offshore Brazil: A comprehensive quantitative approach. *Marine and Petroleum Geology* 141, 105708.
- Chafetz, H.S., Guidry, S.A., 1999. Bacterial shubs, crystal shubs, and ray-crystal shubs: bacterial vs. abiotic precipitation. *Sedimentary Geology* 126, 57–74.
- Chang, H.K., Kowsmann, O., Adrian, A., 1992. Tectonics and stratigraphy of the East Brazil Rift system: an overview. *Tectonophysics* 213, 97–138.
- Choquette, P.W., James, N.P., 1987. Diagenesis #12. Diagenesis in Limestones - 3. The Deep Burial Environment. *Geoscience Canada* 14, 3–35.
- Choquette, P.W., Pray, L.C., 1970. Geologic Nomenclature and Classification of Porosity in Sedimentary Carbonates. *AAPG Bulletin* 54, 207–250.
- Clari, P., Martire, L., 1996. Interplay of Cementation, Mechanical Compaction, and Chemical Compaction in Nodular Limestones of the Rosso Ammonitico Veronese (Middle–upper Jurassic, Northeastern Italy). *Journal of Sedimentary Research* 66, 447–458.
- Collinson, J., 1994. Sedimentary deformational structures. In: Maltman, A. (Ed.), *The Geological Deformation of Sediments*, 95–125.
- da Silva, M.D., Gomes, M.E.B., Mexias, A.S., Pozo, M., Drago, S.M., Célia, R.S., Silva, L.A.C., Netto, P., Gomes, L.B., Porcher, C.C., Dani, N., Driemeyer, D., Ramnani, C.W.D., Santos, J.F., 2021. Mineralogical Study of Levels with Magnesian Clay Minerals in the Santos Basin, Aptian Pre-Salt Brazil. *Minerals* 11, 970.
- De Ros, L.F., Oliveira, D.M., 2023. An Operational Classification System for the South Atlantic Pre-salt Rocks. *Journal of Sedimentary Research*, *in press*.
- Deocampo, D.M., Jones, B.F., 2014. Geochemistry of Saline Lakes. *Treatise on Geochemistry* 5. Elsevier, 437–469.

- Dewers, T., Ortoleva, P., 1994. Formation of Stylolites, Marl/Limestone Alternations, And Dissolution (Clay) Seams by Unstable Chemical Compaction Of Argillaceous Carbonates. In: Wolf, K.H., Chilingarian, G.V. (Eds.), *Diagenesis, IV, Developments in Sedimentology*. Elsevier, 155–216.
- Dickson, J., 1966. A modified staining technique for carbonates in thin section. *Nature* 205, 587–587.
- Farias, F., Szatmari, P., Bahniuk, A., França, A.B., 2019. Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications. *Marine and Petroleum Geology* 105, 251–272.
- Garrison, R.E., Kennedy, W.J., 1977. Origin of solution seams and flaser structure in upper cretaceous chalks of southern England. *Sedimentary Geology* 19, 107–137.
- Gierlowski-Kordesch, E.H., 2010. Lacustrine Carbonates. In: Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Eds.), *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes, Developments in Sedimentology* 61. Elsevier, 1–101.
- Gomes, J.P., Bunevich, R.B., Tedeschi, L.R., Tucker, M.E., Whitaker, F.F., 2020. Facies classification and patterns of lacustrine carbonate deposition of the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazilian Pre-salt. *Marine and Petroleum Geology* 113, 104176.
- Grotzinger, J.P., Knoll, A.H., 1999. Stromatolites in precambrian carbonates: Evolutionary Mileposts or Environmental Dipsticks? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 27, 313–358.
- Herlinger, R., Zambonato, E.E., De Ros, L.F., 2017. Influence of Diagenesis On the Quality of Lower Cretaceous Pre-salt Lacustrine Carbonate Reservoirs from Northern Campos Basin, Offshore Brazil. *Journal of Sedimentary Research* 87, 1285–1313.
- Kendall, A.C., 1977. Fascicular-optic Calcite: A Replacement of Bundled Acicular Carbonate Cements. *Journal of Sedimentary Petrology* 47, 1056–1062.

- Koepnick, R.B., 1987. Distribution and Permeability of Stylolite-Bearing Horizons Within a Lower Cretaceous Carbonate Reservoir in the Middle East. *SPE Formation Evaluation* 2, 137–142.
- Lima, B.E.M., De Ros, L.F., 2019. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. *Sedimentary Geology* 383, 55–81.
- Lima, B.E.M., Tedeschi, L.R., Pestilho, A.L.S., Santos, R.V., Vazquez, J.C., Guzzo, J.V.P., De Ros, L.F., 2020. Deep-burial hydrothermal alteration of the Pre-Salt carbonate reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil: Evidence from petrography, fluid inclusions, Sr, C and O isotopes. *Marine and Petroleum Geology* 113, 104143.
- Matyszkiewicz, J., Kochman, A., 2016. Pressure dissolution features in Oxfordian microbial-sponge buildups with pseudonodular texture, Kraków Upland, Poland. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 86, 355–377.
- McHargue, T.R., Price, R.C., 1982. Dolomite from Clay in Argillaceous or Shale-Associated Marine Carbonates. *Journal of Sedimentary Petrology* 52, 873–886.
- Mercedes-Martín, R., Brasier, A.T., Rogerson, M., Reijmer, J.J.G., Vonhof, H., Pedley, M., 2017. A depositional model for spherulitic carbonates associated with alkaline, volcanic lakes. *Marine and Petroleum Geology* 86, 168–191.
- Mercedes-Martín, R., Rogerson, M.R., Brasier, A.T., Vonhof, H.B., Prior, T.J., Fellows, S.M., Reijmer, J.J.G., Billing, I., Pedley, H.M., 2016. Growing spherulitic calcite grains in saline, hyperalkaline lakes: experimental evaluation of the effects of Mg-clays and organic acids. *Sedimentary Geology* 335, 93–102.
- Milani, E., Rangel, H., Bueno, G., Stica, J., Winter, W., Caixeta, J., Neto, O., 2007. *Bacias Sedimentares Brasileiras - Cartas Estratigraficas*. *Boletim de Geociências Da Petrobras* 15, 183–205.
- Mohriak, W., Nemčok, M., Enciso, G., 2008. South Atlantic divergent margin evolution: rift-border uplift and salt tectonics in the basins of SE Brazil. *Geological Society, London, Special Publications* 294, 365–398.

- Moore, C.M., 1989. Burial Diagenetic Environment. In: Carbonate diagenesis and porosity, *Developments in Sedimentology* 46. Elsevier, 237–315.
- Moreira, J.L.P., Madeira, C.V., Gil, J.A., Machado, M.A.P., 2007. Bacia de Santos. *Boletim de Geociências Da Petrobrás* 15, 531–549.
- Netto, P.R.A., Pozo, M., da Silva, M.D., Gomes, M.E.B., Mexias, A., Ramnani, C.W., Parizek-Silva, Y., Borghi, L., Rios-Netto, A. de M., 2022b. Paleoenvironmental Implications of Authigenic Magnesian Clay Formation Sequences in the Barra Velha Formation (Santos Basin, Brazil). *Minerals* 12, 200.
- Netto, P.R.A., Pozo, M., da Silva, M.D., Mexias, A.S., Gomes, M.E.B., Borghi, L., Rios-Netto, A.M., 2022a. Authigenic Mg-clay assemblages in the Barra Velha Formation (Upper Cretaceous) from Santos Basin (Brazil): The role of syngenetic and diagenetic process. *Applied Clay Science* 216, 106339.
- Pecoraino, G., D'Alessandro, W., Inguaggiato, S., 2015. The Other Side of the Coin: Geochemistry of Alkaline Lakes in Volcanic Areas. In: Rouwet, D., Christenson, B., Tassi, F., Vandemeulebrouck, J. (Eds.), *Volcanic Lakes, Advances in Volcanology*. Springer Berlin Heidelberg, 219–237.
- Pentecost, A., 1990. The formation of travertine shrubs: Mammoth Hot Springs, Wyoming. *Geological Magazine* 127, 159–168.
- Pietzsch, R., Oliveira, D.M., Tedeschi, L.R., Queiroz Neto, J.V., Figueiredo, M.F., Vazquez, J.C., de Souza, R.S., 2018. Palaeohydrology of the Lower Cretaceous pre-salt lacustrine system, from rift to post-rift phase, Santos Basin, Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 507, 60–80.
- Pietzsch, R., Tedeschi, L.R., Oliveira, D.M., dos Anjos, C.W.D., Vazquez, J.C., Figueiredo, M.F., 2020. Environmental conditions of deposition of the Lower Cretaceous lacustrine carbonates of the Barra Velha Formation, Santos Basin (Brazil), based on stable carbon and oxygen isotopes: A continental record of pCO₂ during the onset of the Oceanic Anoxic Event 1a (OAE 1a) interval? *Chemical Geology* 535, 119457.
- Pozo, M., Calvo, J., 2018. An Overview of Authigenic Magnesian Clays. *Minerals* 8, 520.

- Pozo, M., Casas, J., 1999. Origin of kerolite and associated Mg clays in palustrine-lacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain). *Clay Minerals* 34, 395–418.
- Riding, R., 2008. Abiogenic, microbial and hybrid authigenic carbonate crusts: components of Precambrian stromatolites. *Geologia Croatica* 61, 73–103.
- Sabato Ceraldi, T., Green, D., 2017. Evolution of the South Atlantic lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology. Geological Society, London, Special Publications 438, 77–98.
- Saller, A., Rushton, S., Buambua, L., Inman, K., McNeil, R., Dickson, J.A.D. (Tony), 2016. Presalt stratigraphy and depositional systems in the Kwanza Basin, offshore Angola. *AAPG Bulletin* 100, 1135–1164.
- Sellés-Martínez, J., 1996. Concretion morphology, classification and genesis. *Earth-Science Reviews* 41, 177–210.
- Shinn, E.A., Robbin, D.M., 1983. Mechanical and Chemical Compaction in Fine-Grained Shallow-Water Limestones. *Journal of Sedimentary Research* 53, 595–618.
- Szatmari, P., Milani, E.J., 2016. Tectonic control of the oil-rich large igneous-carbonate-salt province of the South Atlantic rift. *Marine and Petroleum Geology* 77, 567–596.
- Tada, R., Siever, R., 1989. Pressure Solution During Diagenesis. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 17, 89–118.
- Terra, G.J.S., Spadini, A.R., França, A.B., Leite, C., Zambonato, E.E., Erthal, M.M., Blauth, M., Franco, M.P., Matsuda, N.S., 2010. Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentares brasileiras. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 18, 9–29.
- Tosca, N.J., Wright, V.P., 2015. Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: a model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil. Geological Society, London, Special Publications 435, 33–46.

- Tucker, M.E., Wright, V.P., 1990. Diagenetic Processes, Products and Environments. In: Carbonate Sedimentology. Blackwell Science Ltd, 314–364.
- Tutolo, B.M., Tosca, N.J., 2018. Experimental examination of the Mg-silicate-carbonate system at ambient temperature: Implications for alkaline chemical sedimentation and lacustrine carbonate formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 225, 80–101.
- Wanless, H.R., 1979. Limestone Response to Stress: Pressure Solution and Dolomitization. *Journal of Sedimentary Research* 49, 437–462.
- Weyl, P.K., 1959. Pressure solution and the force of crystallization: a phenomenological theory. *Journal of Geophysical Research* 64, 2001–2025.
- Wright, V.P., 2022. The mantle, CO₂ and the giant Aptian chemogenic lacustrine carbonate factory of the South Atlantic: Some carbonates are made, not born. In: Baceta, J.I. (Ed.), *Sedimentology* 69, 47–73.
- Wright, V.P., Barnett, A.J., 2020. The textural evolution and ghost matrices of the Cretaceous Barra Velha Formation carbonates from the Santos Basin, offshore Brazil. *Facies* 66, 7.
- Wright, V.P., Barnett, A.J., 2015. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. Geological Society, London, *Special Publications* 418, 209–219.

9. ANEXOS

9.1. Tabelas de Microsonda

9.1.1. Petrofácies shrubstone – análises pontuais em argilominerais da matriz

Ponto	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	FeO	MnO	F	Total
4 / 1 .	29,15	0,37	61,13	0,24	0,13	0,01	0,32	0,19	0,00	0,36	91,75
5 / 1 .	28,95	0,42	61,21	0,25	0,12	0,02	0,29	0,19	0,05	0,46	91,77
6 / 1 .	29,26	0,47	60,62	0,30	0,16	0,03	0,27	0,18	0,03	0,41	91,56
7 / 1 .	28,75	0,49	60,35	0,28	0,21	0,04	0,33	0,22	0,00	0,45	90,93
8 / 1 .	28,56	0,49	60,39	0,31	0,21	0,09	0,28	0,22	0,01	0,43	90,81
9 / 1 .	28,33	0,52	60,65	0,36	0,22	0,02	0,29	0,21	0,00	0,47	90,87
10 / 1 .	29,00	0,57	59,43	0,40	0,22	0,02	0,30	0,22	0,00	0,66	90,54
12 / 1 .	28,91	0,48	60,06	0,31	0,25	0,03	0,25	0,22	0,02	0,77	90,98
13 / 1 .	28,16	0,62	60,44	0,46	0,27	0,00	0,24	0,28	0,05	0,56	90,84
14 / 1 .	29,08	0,44	60,78	0,30	0,22	0,03	0,23	0,20	0,00	0,51	91,58
15 / 1 .	28,67	0,51	59,60	0,37	0,17	0,00	0,35	0,24	0,00	0,32	90,10
88 / 1 .	28,17	0,43	58,92	0,35	0,16	0,00	0,29	0,24	0,00	0,62	88,92
89 / 1 .	28,35	0,52	59,10	0,37	0,20	0,34	0,39	0,18	0,00	0,49	89,73
90 / 1 .	28,70	0,42	59,97	0,31	0,13	0,03	0,30	0,23	0,01	0,52	90,40
91 / 1 .	28,77	0,47	59,63	0,30	0,13	0,01	0,35	0,18	0,04	0,50	90,17
92 / 1 .	28,51	0,43	58,96	0,27	0,27	0,02	0,28	0,25	0,00	0,45	89,25
93 / 1 .	28,22	0,49	59,02	0,30	0,31	0,04	0,29	0,20	0,01	0,39	89,11
94 / 1 .	26,79	0,44	57,21	0,26	0,33	0,00	0,31	1,47	0,01	0,46	87,09
95 / 1 .	28,18	0,46	59,20	0,31	0,19	0,04	0,25	0,17	0,01	0,44	89,06
96 / 1 .	28,49	0,47	58,72	0,29	0,22	0,04	0,27	0,20	0,00	0,46	88,97
97 / 1 .	27,81	0,46	58,83	0,30	0,19	0,03	0,29	0,22	0,00	0,39	88,36
98 / 1 .	28,55	0,46	59,43	0,31	0,18	0,01	0,29	0,24	0,00	0,44	89,72
99 / 1 .	28,82	0,42	59,32	0,33	0,17	0,03	0,28	0,22	0,01	0,40	89,83
100 / 1 .	28,80	0,40	59,70	0,29	0,13	0,04	0,29	0,19	0,00	0,38	90,06
101 / 1 .	28,64	0,46	58,74	0,34	0,11	0,02	0,34	0,18	0,00	0,66	89,21

102 / 1 .	28,58	0,44	59,33	0,34	0,17	0,01	0,25	0,24	0,00	0,82	89,83
118 / 1 .	28,99	0,38	60,49	0,24	0,12	0,03	0,21	0,20	0,02	0,51	90,98
119 / 1 .	28,66	0,51	59,75	0,26	0,21	0,02	0,22	0,23	0,00	0,30	90,03
120 / 1 .	27,92	0,57	58,26	0,36	0,28	0,02	0,21	0,27	0,02	0,44	88,16
121 / 1 .	28,55	0,61	59,46	0,30	0,28	0,02	0,28	0,24	0,00	0,37	89,95
122 / 1 .	28,61	0,45	59,92	0,29	0,17	0,03	0,26	0,24	0,02	0,41	90,23
123 / 1 .	28,76	0,39	60,53	0,29	0,11	0,04	0,34	0,22	0,00	0,37	90,89
124 / 1 .	29,01	0,30	60,84	0,23	0,11	0,03	0,33	0,21	0,05	0,60	91,46
125 / 1 .	29,17	0,37	60,30	0,24	0,12	0,02	0,37	0,20	0,00	0,55	91,11
126 / 1 .	28,94	0,40	60,96	0,30	0,11	0,25	0,37	0,25	0,05	0,57	91,96
127 / 1 .	29,36	0,43	60,61	0,25	0,10	0,02	0,35	0,21	0,00	0,70	91,74
128 / 1 .	29,15	0,39	60,77	0,26	0,09	0,02	0,33	0,17	0,00	0,42	91,42
129 / 1 .	28,05	0,37	59,92	0,28	0,14	0,04	0,45	0,25	0,00	0,39	89,73
130 / 1 .	29,03	0,35	60,47	0,23	0,09	0,01	0,29	0,20	0,00	0,33	90,86
131 / 1 .	28,90	0,40	60,17	0,27	0,11	0,05	0,39	0,18	0,00	0,28	90,63
132 / 1 .	29,12	0,38	60,38	0,27	0,08	0,02	0,30	0,20	0,01	0,68	91,15
133 / 1 .	29,17	0,32	61,12	0,21	0,10	0,01	0,28	0,19	0,01	0,39	91,64
134 / 1 .	28,78	0,42	60,64	0,25	0,09	0,04	0,31	0,17	0,02	0,45	90,98
135 / 1 .	28,64	0,43	60,44	0,28	0,12	0,00	0,35	0,27	0,00	0,52	90,83
136 / 1 .	27,66	0,55	61,33	0,36	0,13	0,05	0,3	0,26	0	0,43	90,89
137 / 1 .	28,26	0,39	59,68	0,28	0,16	0	0,33	0,25	0	0,62	89,71
138 / 1 .	29,17	0,35	59,39	0,26	0,15	0,05	0,34	0,22	0	0,37	90,14
139 / 1 .	29,14	0,37	61,02	0,27	0,11	0,01	0,4	0,24	0,01	0,47	91,84
140 / 1 .	28,84	0,38	60,4	0,27	0,11	0,03	0,37	0,25	0,02	0,47	90,94
141 / 1 .	28,71	0,36	60,42	0,27	0,1	0,02	0,42	0,23	0,03	0,38	90,78
142 / 1 .	28,87	0,37	60,7	0,26	0,11	0,03	0,38	0,23	0	0,49	91,23
143 / 1 .	28,94	0,4	60,02	0,3	0,12	0,02	0,37	0,19	0,01	0,57	90,70
144 / 1 .	28,73	0,39	60,22	0,25	0,15	0,03	0,39	0,21	0,03	0,46	90,67
145 / 1 .	28,95	0,35	60,39	0,26	0,11	0,01	0,34	0,17	0	0,34	90,78
146 / 1 .	28,96	0,39	60,2	0,26	0,1	0,02	0,31	0,26	0	0,52	90,80

147 / 1 .	29,27	0,37	60,36	0,27	0,15	0,04	0,36	0,21	0	0,38	91,25
148 / 1 .	28,86	0,43	60,04	0,27	0,15	0,05	0,38	0,23	0,03	0,67	90,83
149 / 1 .	28,67	0,39	60,35	0,28	0,13	0,04	0,38	0,24	0,05	0,64	90,90
150 / 1 .	28,94	0,39	60,31	0,26	0,13	0,03	0,35	0,17	0	0,61	90,93
151 / 1 .	29,52	0,16	62,18	0,12	0,07	0,02	0,2	0,19	0	0,46	92,73
152 / 1 .	28,72	0,08	61,84	0,08	0,1	0,02	0,15	0,2	0,02	0,61	91,56
153 / 1 .	30,09	0,08	62,7	0,09	0,1	0,04	0,22	0,27	0,02	0,72	94,03
154 / 1 .	29,57	0,23	61,3	0,15	0,07	0,02	0,22	0,21	0,03	0,62	92,16

9.1.2. Petrofácies shrubstones – análises pontuais em argilominerais nos contatos suturados

Ponto	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	FeO	MnO	F	Total
103 / 1 .	29,05	0,12	60,82	0,07	0,22	0,01	0,20	0,28	0,00	0,51	91,07
104 / 1 .	28,41	0,09	61,38	0,07	0,52	0,01	0,20	0,33	0,00	0,34	91,21
105 / 1 .	30,04	0,09	61,83	0,02	0,21	0,02	0,11	0,28	0,00	0,74	93,03
106 / 1 .	27,95	0,30	57,98	0,22	0,54	0,03	0,37	0,32	0,03	0,67	88,13
107 / 1 .	29,54	0,10	60,40	0,05	0,55	0,03	0,20	0,25	0,02	0,32	91,33
108 / 1 .	25,85	0,62	57,58	0,40	1,20	0,27	0,49	0,35	0,00	0,62	87,12
109 / 1 .	29,32	0,10	61,86	0,06	0,50	0,02	0,16	0,20	0,00	0,39	92,45
111 / 1 .	28,34	0,07	58,95	0,02	5,37	0,02	0,14	0,26	0,00	0,14	93,25
114 / 1 .	29,84	0,07	59,10	0,06	0,44	0,02	0,13	0,20	0,01	0,54	90,18
115 / 1 .	28,85	0,09	61,26	0,04	0,28	0,03	0,20	0,21	0,01	0,46	91,24
116 / 1 .	28,83	0,11	61,23	0,06	0,48	0,04	0,19	0,25	0,00	0,43	91,44

9.1.3. Petrofácies spherulstones – análises pontuais em argilominerais da matriz

Ponto	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	FeO	MnO	F	Total
1 / 1 .	25,35	0,78	56,49	0,21	0,44	0,05	0,36	0,27	0,02	0,60	84,32
2 / 1 .	27,55	0,90	61,19	0,27	0,43	0,05	0,44	0,28	0,00	0,86	91,61
3 / 1 .	27,78	0,80	61,61	0,25	0,41	0,05	0,42	0,28	0,00	0,68	91,99
4 / 1 .	26,89	0,84	61,45	0,24	0,38	0,01	0,39	0,29	0,00	0,80	90,95
5 / 1 .	27,43	0,81	61,34	0,24	0,37	0,04	0,44	0,34	0,01	0,49	91,30
6 / 1 .	27,07	0,88	61,68	0,25	0,36	0,04	0,42	0,28	0,03	0,57	91,34
7 / 1 .	27,41	0,82	59,89	0,21	0,36	0,03	0,39	0,27	0,03	0,52	89,71
8 / 1 .	27,53	0,89	60,96	0,28	0,41	0,03	0,37	0,27	0,01	0,61	91,10
9 / 1 .	24,96	0,81	61,23	0,24	0,49	0,03	0,31	0,30	0,01	0,59	88,72
10 / 1 .	24,31	0,83	61,84	0,25	0,49	0,05	0,33	0,29	0,01	0,60	88,75
11 / 1 .	25,78	0,77	62,35	0,24	0,47	0,07	0,39	0,29	0,00	0,65	90,74
12 / 1 .	25,81	0,77	62,32	0,24	0,39	0,06	0,34	0,25	0,02	0,46	90,47
13 / 1 .	25,79	0,72	62,00	0,26	0,39	0,03	0,42	0,27	0,00	0,71	90,29
14 / 1 .	27,17	0,87	60,05	0,26	0,46	0,03	0,44	0,23	0,00	0,53	89,82
15 / 1 .	26,08	0,76	62,49	0,26	0,42	0,05	0,43	0,26	0,00	0,41	90,99
16 / 1 .	27,67	0,86	60,44	0,24	0,28	0,08	0,39	0,27	0,03	0,57	90,59
17 / 1 .	24,43	1,50	55,52	0,18	0,69	0,03	0,59	0,29	0,00	0,71	83,64
18 / 1 .	23,64	1,53	56,58	0,19	0,72	0,01	0,63	0,34	0,00	0,57	83,97
19 / 1 .	25,36	1,62	56,21	0,19	0,75	0,03	0,56	0,31	0,02	0,94	85,59
20 / 1 .	23,68	1,49	55,44	0,19	0,67	0,04	0,70	0,33	0,00	0,73	82,96
21 / 1 .	23,67	1,54	57,32	0,21	0,74	0,05	0,60	0,37	0,00	1,00	85,08
22 / 1 .	23,51	1,72	53,95	0,20	0,81	0,04	0,72	0,36	0,03	1,02	81,93
23 / 1 .	24,60	1,74	54,87	0,20	0,77	0,04	0,61	0,31	0,01	0,95	83,70
24 / 1 .	23,29	1,24	56,37	0,20	0,62	0,03	0,54	0,25	0,01	0,80	83,01
25 / 1 .	24,60	1,49	56,73	0,18	0,67	0,01	0,46	0,34	0,00	0,45	84,74
26 / 1 .	23,03	1,44	55,05	0,20	0,70	0,03	0,63	0,33	0,00	0,56	81,73
27 / 1 .	25,16	1,96	52,17	0,26	0,79	0,10	0,58	0,41	0,05	0,75	81,91
28 / 1 .	25,61	1,79	54,50	0,21	0,78	0,01	0,57	0,32	0,04	0,78	84,28
29 / 1 .	26,08	1,75	53,39	0,22	0,75	0,01	0,57	0,32	0,00	0,71	83,50
31 / 1 .	24,73	1,78	53,18	0,17	0,78	0,05	0,52	0,35	0,03	0,47	81,86
32 / 1 .	27,20	1,69	54,43	0,17	0,73	0,02	0,39	0,29	0,02	0,39	85,17

34 / 1	26,04	1,59	56,36	0,19	0,74	0,04	0,34	0,35	0,05	0,45	85,96
35 / 1	24,00	1,55	52,58	0,18	0,70	0,03	0,37	0,32	0,02	0,59	80,09
36 / 1	27,05	1,72	54,86	0,20	0,72	0,04	0,37	0,35	0,01	0,48	85,60
37 / 1	26,93	1,58	54,10	0,18	0,72	0,04	0,34	0,33	0,03	0,72	84,67
38 / 1	23,38	1,88	56,20	0,22	0,88	0,03	0,51	0,33	0,00	0,61	83,78
39 / 1	24,23	1,82	56,85	0,20	0,87	0,04	0,64	0,35	0,04	0,81	85,51
40 / 1	23,81	1,34	57,49	0,19	0,74	0,03	0,46	0,30	0,01	0,91	84,90
52 / 1	27,41	0,80	58,95	0,25	0,42	0,02	0,33	0,26	0,00	0,63	88,80
53 / 1	26,52	0,79	59,69	0,25	0,46	0,04	0,33	0,26	0,02	0,62	88,72
54 / 1	26,98	0,85	59,44	0,27	0,43	0,05	0,36	0,27	0,00	0,65	89,03
56 / 1	26,89	0,84	58,81	0,26	0,45	0,03	0,36	0,23	0,00	0,69	88,27
57 / 1	26,97	0,82	58,97	0,25	0,47	0,01	0,28	0,25	0,02	0,65	88,42
58 / 1	26,40	0,79	59,71	0,27	0,47	0,03	0,36	0,27	0,03	0,53	88,64
59 / 1	26,22	0,79	59,74	0,28	0,50	0,04	0,36	0,27	0,00	0,76	88,64
62 / 1	24,74	0,85	57,23	0,24	0,35	0,03	0,33	0,24	0,01	0,68	84,41
63 / 1	25,15	0,82	58,00	0,25	0,36	0,03	0,34	0,28	0,05	0,95	85,83
72 / 1	21,08	0,83	62,48	0,32	0,59	0,73	0,25	0,46	0,01	0,24	86,89
73 / 1	27,48	3,83	50,83	0,23	0,43	0,06	0,72	0,87	0,01	0,61	84,81
74 / 1	27,11	3,89	51,84	0,37	0,44	0,10	0,73	1,29	0,00	0,48	86,05
76 / 1	27,10	3,50	47,53	0,17	0,72	0,05	0,52	0,80	0,01	0,43	80,65
78 / 1	28,65	3,08	51,21	0,20	0,48	0,03	0,57	0,75	0,04	0,63	85,37
79 / 1	28,81	3,24	51,56	0,19	0,47	0,02	0,58	0,81	0,00	0,52	85,98
80 / 1	27,77	3,11	48,20	0,20	0,44	0,04	0,47	0,76	0,00	0,51	81,29
82 / 1	27,16	4,16	49,29	0,18	0,73	0,04	0,73	0,91	0,00	0,35	83,40
83 / 1	27,74	2,45	54,09	0,18	0,53	0,04	0,42	0,67	0,04	0,52	86,46
88 / 1	26,77	1,81	52,60	0,19	0,42	0,04	0,49	0,62	0,00	0,20	83,06
90 / 1	26,05	2,40	53,48	0,27	0,45	0,05	0,59	0,68	0,01	0,28	84,14
91 / 1	27,77	3,51	50,19	0,21	0,45	0,05	0,66	0,74	0,02	0,41	83,84
92 / 1	28,31	3,52	50,89	0,35	0,47	0,04	0,59	0,82	0,03	0,33	85,21
93 / 1	27,59	2,69	51,48	0,18	0,52	0,06	0,50	0,67	0,01	0,41	83,94

94 / 1	28,61	3,43	50,22	0,20	0,43	0,06	0,63	0,70	0,00	0,40	84,51
95 / 1	26,87	2,98	49,94	0,15	0,53	0,03	0,55	0,66	0,00	0,47	81,98
96 / 1	29,90	1,80	53,28	0,12	0,46	0,03	0,45	0,52	0,01	0,49	86,85
97 / 1	29,40	1,71	52,99	0,18	0,49	0,03	0,39	0,56	0,01	0,46	86,03
98 / 1	30,05	2,08	50,38	0,14	0,45	0,05	0,40	0,56	0,00	0,45	84,37
106 / 1	28,33	3,10	47,85	0,18	0,55	0,05	0,57	0,64	0,02	0,31	81,47
107 / 1	27,30	2,90	53,20	0,18	0,54	0,04	0,55	0,75	0,01	0,68	85,86
109 / 1	27,84	3,22	49,85	0,17	0,58	0,05	0,43	0,77	0,00	0,36	83,12
110 / 1	27,29	3,07	53,39	0,19	0,56	0,03	0,60	0,76	0,00	0,33	86,08
111 / 1	28,67	3,55	50,11	0,24	0,58	0,06	0,60	0,78	0,01	0,40	84,83
112 / 1	28,05	3,58	49,45	0,20	0,63	0,03	0,53	0,79	0,01	0,52	83,57
113 / 1	29,37	3,27	47,99	0,21	0,51	0,01	0,44	0,74	0,04	0,53	82,89
114 / 1	28,01	3,17	50,15	0,21	0,61	0,04	0,61	0,73	0,02	0,28	83,71
115 / 1	29,09	3,37	46,88	0,23	0,55	0,04	0,46	0,73	0,00	0,21	81,47
116 / 1	26,22	3,79	53,37	0,35	0,62	0,09	0,58	0,92	0,00	0,52	86,24
117 / 1	29,88	3,58	48,44	0,18	0,53	0,06	0,49	0,78	0,00	0,36	84,15
119 / 1	26,48	3,73	50,07	0,20	0,61	0,04	0,66	0,78	0,01	0,47	82,85
120 / 1	27,15	4,24	47,62	0,21	0,60	0,04	0,69	0,88	0,00	0,50	81,72
121 / 1	28,08	3,18	49,41	0,17	0,49	0,04	0,39	0,68	0,00	0,40	82,67
122 / 1	28,49	3,12	50,76	0,20	0,52	0,04	0,51	0,71	0,03	0,49	84,66
123 / 1	27,66	3,49	50,34	0,22	0,55	0,05	0,52	0,77	0,03	0,65	84,01
124 / 1	28,62	3,08	50,69	0,19	0,52	0,05	0,49	0,71	0,00	0,36	84,56
125 / 1	28,17	2,92	49,12	0,17	0,49	0,03	0,48	0,69	0,05	0,28	82,28
132 / 1	27,02	3,73	50,89	0,18	0,66	0,03	0,67	0,70	0,02	0,51	84,20
133 / 1	24,05	2,98	52,46	0,17	0,54	0,03	0,68	0,70	0,01	0,52	81,92
134 / 1	23,77	2,75	52,47	0,18	0,57	0,05	0,73	0,70	0,02	0,52	81,54
135 / 1	23,72	2,79	53,98	0,18	0,55	0,05	0,71	0,75	0,00	0,74	83,16
136 / 1	23,6	3,87	54,81	0,34	0,53	0,07	0,6	0,98	0,03	0,7	85,24
137 / 1	25,11	3,41	54,02	0,14	0,53	0,03	0,55	0,82	0,01	0,59	84,96
138 / 1	24,86	2,27	54,78	0,16	0,47	0,05	0,49	0,62	0	0,64	84,07

139 / 1 .	29,85	3,36	47,16	0,23	0,52	0,03	0,49	0,81	0	0,26	82,60
140 / 1 .	26,11	2,93	48,63	0,39	0,45	0,03	0,55	0,63	0	0,6	80,07
141 / 1 .	27,2	3,48	48,17	0,15	0,56	0,08	0,67	0,66	0,06	0,44	81,28
142 / 1 .	25,14	3,42	52,84	0,15	0,54	0,02	0,48	0,84	0,01	0,41	83,68
143 / 1 .	25,28	3,78	53,87	0,14	0,57	0,05	0,54	0,93	0	0,52	85,46
144 / 1 .	25,71	3,77	49,19	0,15	0,53	0,03	0,52	0,83	0,02	0,61	81,10
145 / 1 .	25,41	3,91	50,91	0,14	0,6	0,05	0,57	0,94	0,02	0,66	82,93
146 / 1 .	22,77	4,63	52,28	0,78	0,58	0,13	0,53	1,26	0,05	0,55	83,33
147 / 1 .	25	2,32	55,6	0,18	0,48	0,04	0,44	0,63	0,02	0,58	85,05
24 / 1 .	26,11	2,47	51,86	0,48	0,68	0,05	0,28	0,58	0,01	0,43	82,77
25 / 1 .	26,18	2,19	50,83	0,44	0,57	0,03	0,23	0,55	0,00	0,35	81,22
29 / 1 .	25,49	2,52	49,80	0,55	0,65	0,03	0,30	0,57	0,02	0,20	80,05
31 / 1 .	26,34	2,77	50,17	0,50	0,78	0,05	0,27	0,64	0,01	0,38	81,75
35 / 1 .	27,42	2,51	50,99	0,52	0,73	0,02	0,26	0,53	0,01	0,23	83,12
36 / 1 .	25,07	2,31	51,62	0,54	0,69	0,05	0,35	0,62	0,02	0,27	81,43
38 / 1 .	24,44	2,15	52,03	1,03	0,36	0,24	0,23	1,14	0,03	0,43	81,90
46 / 1 .	26,00	2,49	50,81	0,42	0,82	0,04	0,27	0,51	0,01	0,50	81,66
47 / 1 .	25,22	2,66	49,86	0,41	0,84	0,04	0,25	0,60	0,02	0,70	80,31
54 / 1 .	24,84	2,28	49,87	0,52	0,65	0,07	0,30	2,17	0,01	0,52	81,01
56 / 1 .	25,05	3,42	48,86	0,56	0,93	0,02	0,44	0,78	0,00	0,56	80,38
59 / 1 .	24,48	2,58	52,19	0,52	0,79	0,05	0,41	0,78	0,00	0,34	82,00
60 / 1 .	25,41	2,72	51,89	0,52	0,83	0,02	0,37	0,67	0,03	0,37	82,67
61 / 1 .	25,13	2,80	51,91	0,52	0,79	0,05	0,41	0,71	0,02	0,48	82,62
64 / 1 .	25,93	3,49	48,64	0,58	0,91	0,04	0,40	0,81	0,00	0,64	81,17
77 / 1 .	26,19	3,50	47,68	0,59	0,68	0,05	0,38	0,77	0,00	0,32	80,03
78 / 1 .	24,64	3,23	49,45	0,60	0,68	0,03	0,42	0,73	0,01	0,54	80,10
81 / 1 .	25,64	3,54	50,27	0,60	0,73	0,04	0,43	0,81	0,01	0,40	82,30
84 / 1 .	26,54	3,57	49,43	0,67	0,70	0,03	0,34	0,84	0,00	0,36	82,33
87 / 1 .	25,50	3,38	51,17	0,56	0,62	0,06	0,46	0,77	0,00	0,50	82,81
56 / 1 .	25,50	3,19	49,58	0,25	0,75	0,04	0,81	0,71	0,00	0,40	81,06

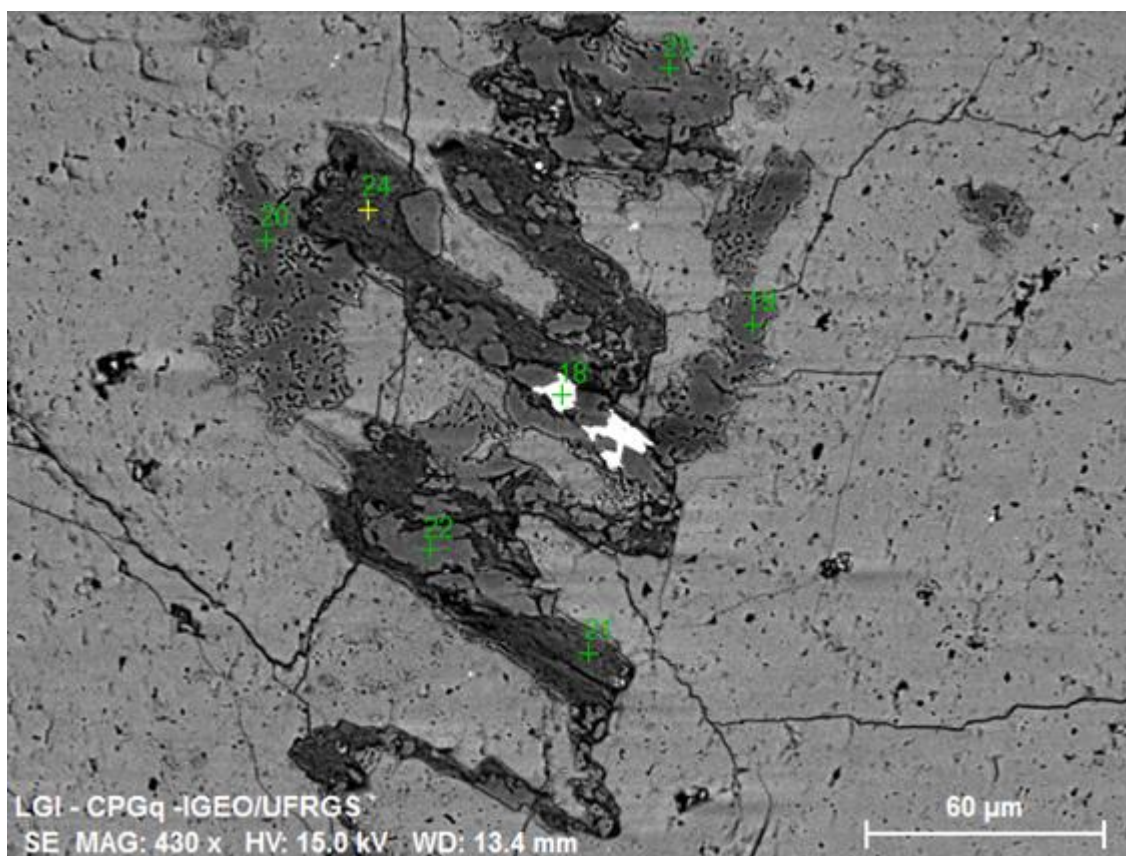
58 / 1	23,09	2,11	56,52	0,25	0,48	0,03	0,74	0,67	0,00	0,80	84,35
92 / 1	23,18	3,02	52,98	0,30	1,41	0,29	0,40	0,78	0,03	0,69	82,79

9.1.4. Petrofácies spherulstones – análises pontuais em argilominerais nos contatos suturados interagregado

Ponto	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	FeO	MnO	F	Total
67 / 1	24,96	0,27	52,02	0,12	2,05	0,03	0,18	0,35	0,00	0,64	80,35
3 / 1	24,04	1,45	53,75	0,35	1,39	0,07	0,32	0,48	0,00	0,48	82,13
7 / 1	25,27	1,80	56,51	0,39	1,08	0,03	0,34	0,60	0,01	0,98	86,60
9 / 1	20,39	4,92	53,28	2,31	1,37	0,33	0,61	2,21	0,05	0,92	86,00
12 / 1	19,02	4,94	49,05	2,67	0,87	0,93	0,25	2,98	0,00	0,82	81,18
16 / 1	22,91	1,73	47,89	0,59	5,22	0,08	0,36	0,51	0,02	1,31	80,07
19 / 1	18,52	3,65	53,85	1,64	0,80	0,69	0,52	1,38	0,00	0,28	81,21
23 / 1	24,62	1,14	54,06	0,52	0,68	0,04	0,44	0,55	0,00	0,54	82,36
70 / 1	21,88	0,07	46,73	0,02	13,60	0,01	0,07	0,56	0,00	0,83	83,42
71 / 1	18,88	4,45	50,92	2,01	1,12	0,46	0,67	2,38	0,02	0,54	81,22
76 / 1	24,32	1,08	52,19	0,44	0,51	0,07	0,86	0,46	0,01	0,61	80,29
79 / 1	22,35	4,89	50,74	0,96	1,84	0,13	0,67	0,82	0,00	0,89	82,92
85 / 1	23,49	2,54	52,83	0,50	1,73	0,04	0,73	0,69	0,00	0,48	82,83
102 / 1	25,17	1,31	53,98	0,52	1,49	0,04	0,43	0,51	0,08	0,49	83,81
103 / 1	24,82	1,35	53,18	0,53	0,77	0,08	0,40	0,53	0,00	0,40	81,89
113 / 1	25,47	0,99	56,22	0,50	0,72	0,04	0,59	0,54	0,00	0,89	85,59
114 / 1	25,55	0,99	55,11	0,50	0,55	0,12	0,53	0,49	0,00	0,74	84,27
115 / 1	25,58	1,04	52,14	0,44	0,57	0,05	0,55	0,48	0,01	0,81	81,33
118 / 1	25,34	1,56	54,32	0,56	1,12	0,06	0,47	0,54	0,05	0,66	84,40
123 / 1	25,81	1,73	53,78	0,78	1,32	0,07	0,56	0,65	0,00	0,77	85,15
124 / 1	25,53	1,75	53,84	0,61	1,29	0,06	0,50	0,52	0,03	0,72	84,55
34 / 1	29,02	0,04	63,09	0,00	0,71	0,02	0,10	0,55	0,05	0,57	93,91

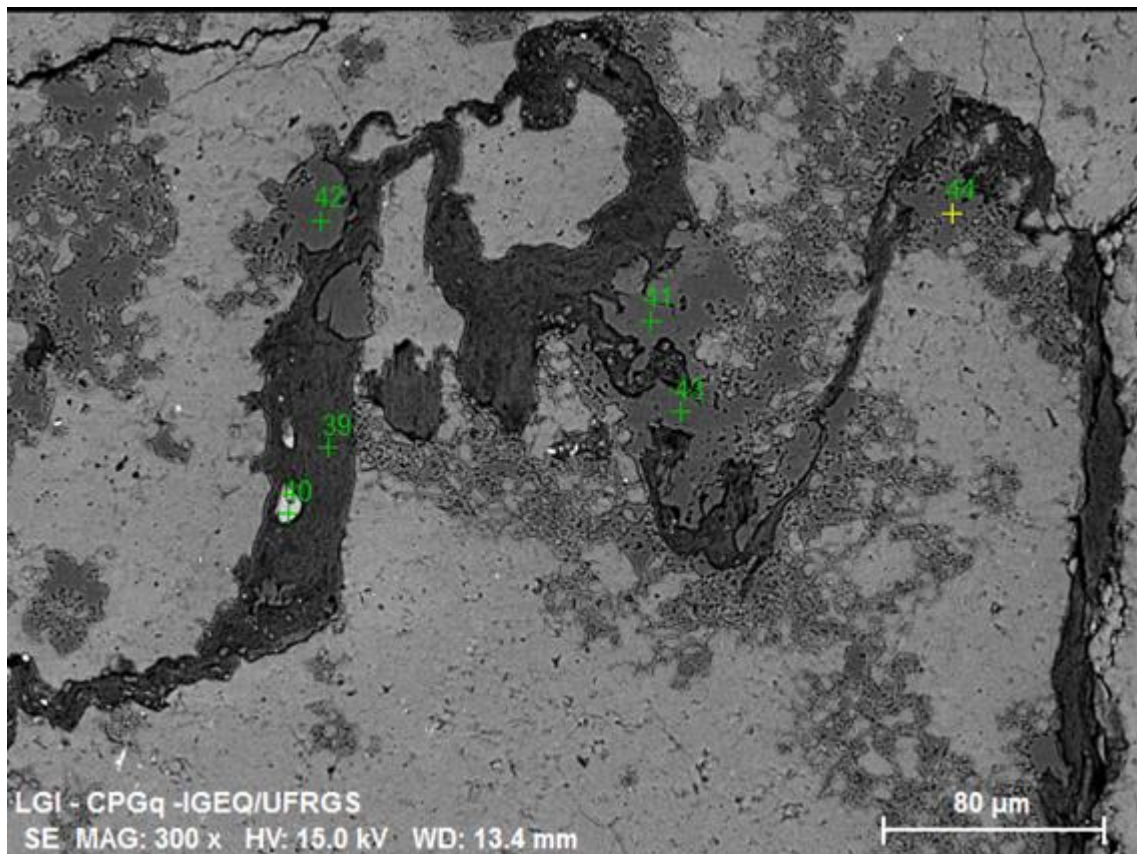
9.2. Análises de MEV e EDS

9.2.1. Petrofácies shrubstone



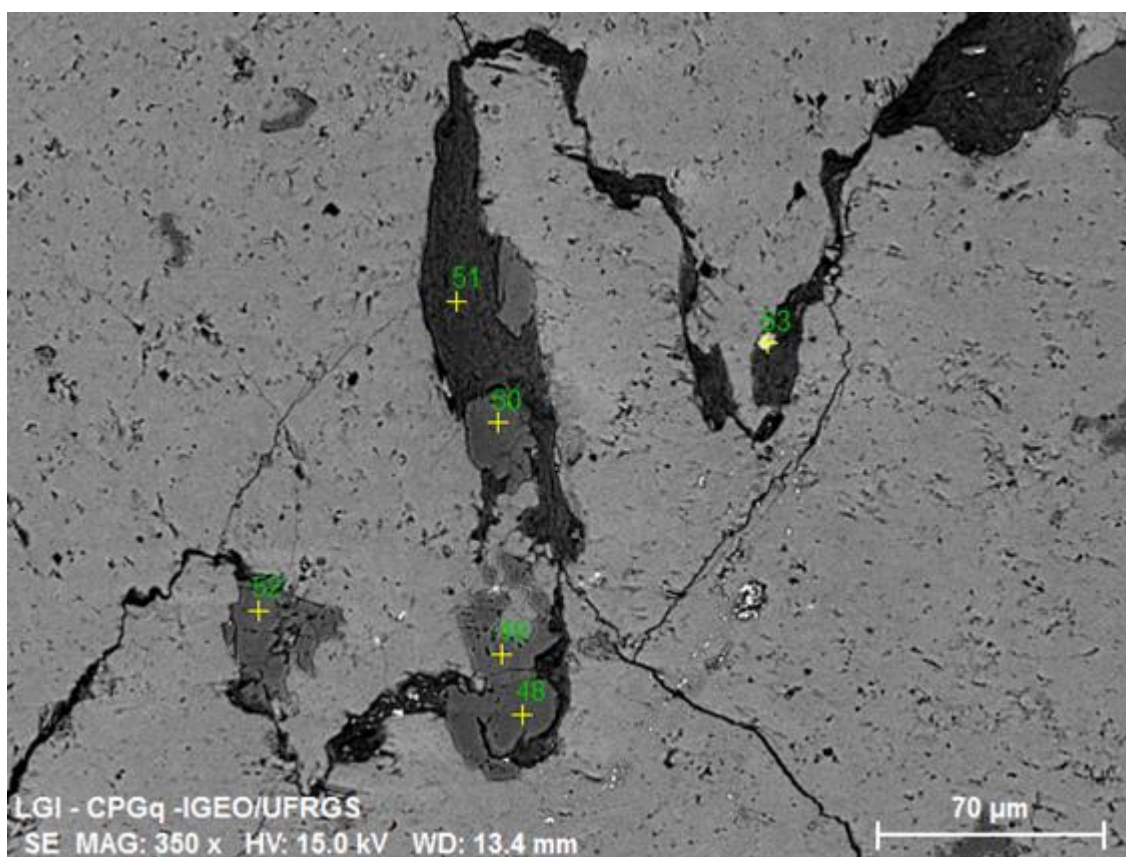
Mass percent (%)

Spectrum	C	O	CaO	SrO	BaO	SiO ₂	MgO
18	0.00	0.00	12.84	84.85	2.31	-	-
19	0.00	0.00	0.48	-	-	99.52	-
20	0.00	0.00	4.62	-	-	95.38	-
21	0.00	0.00	0.38	-	-	65.75	33.87
22	0.00	0.00	61.24	-	-	-	38.76
23	0.00	0.00	0.53	-	-	99.47	-
24	0.00	0.00	0.38	-	-	65.52	34.10
Mean value:	0.00	0.00	11.50	84.85	2.31	85.13	35.58
Sigma:	0.00	0.00	22.41	0.00	0.00	17.87	2.76
Sigma mean:	0.00	0.00	8.47	0.00	0.00	6.75	1.04



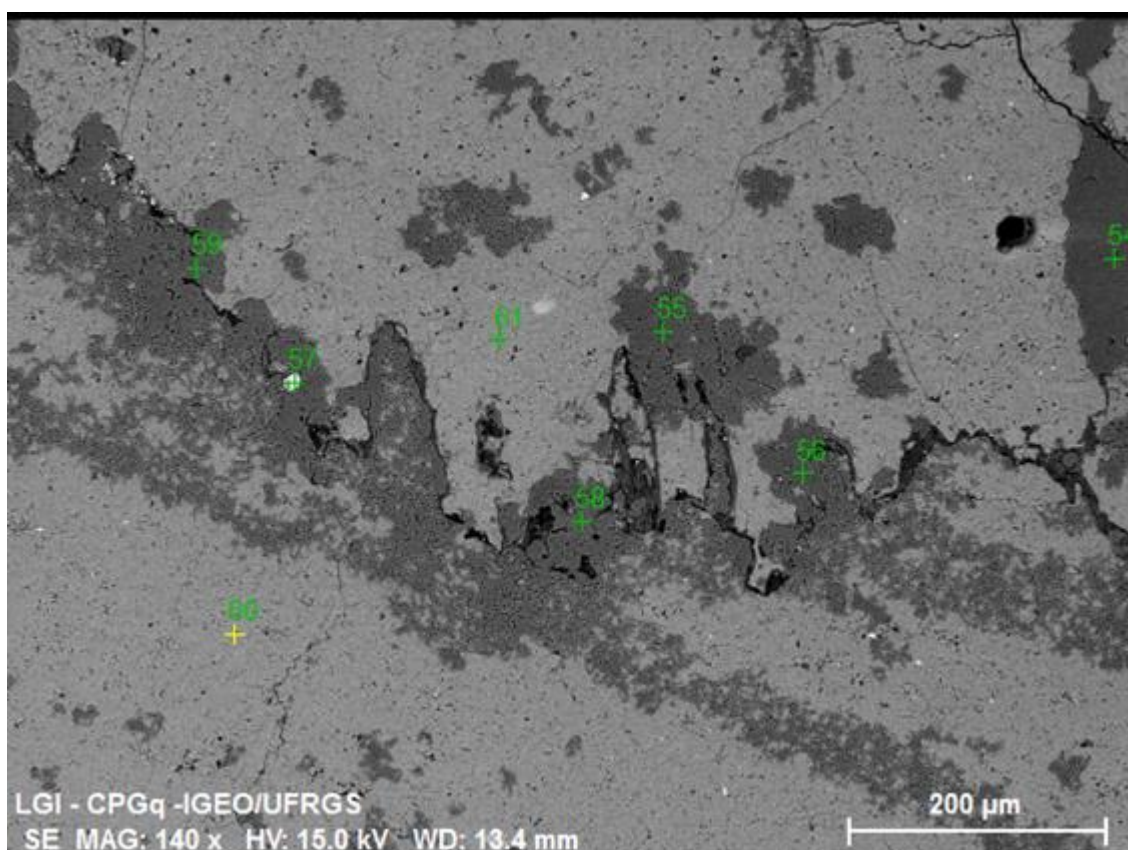
Mass percent (%)

Spectrum	C	O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	FeO
39	0.00	0.00	34.33	65.67	-	-	-	-
40	0.00	0.00	15.15	49.44	1.94	18.15	0.69	14.63
41	0.00	0.00	-	100.00	-	-	-	-
42	0.00	0.00	-	100.00	-	-	-	-
43	0.00	0.00	-	100.00	-	-	-	-
44	0.00	0.00	-	98.59	-	1.41	-	-
Mean value:	0.00	0.00	24.74	85.62	1.94	9.78	0.69	14.63
Sigma:	0.00	0.00	13.56	22.34	0.00	11.84	0.00	0.00
Sigma mean:	0.00	0.00	5.54	9.12	0.00	4.83	0.00	0.00



Mass percent (%)

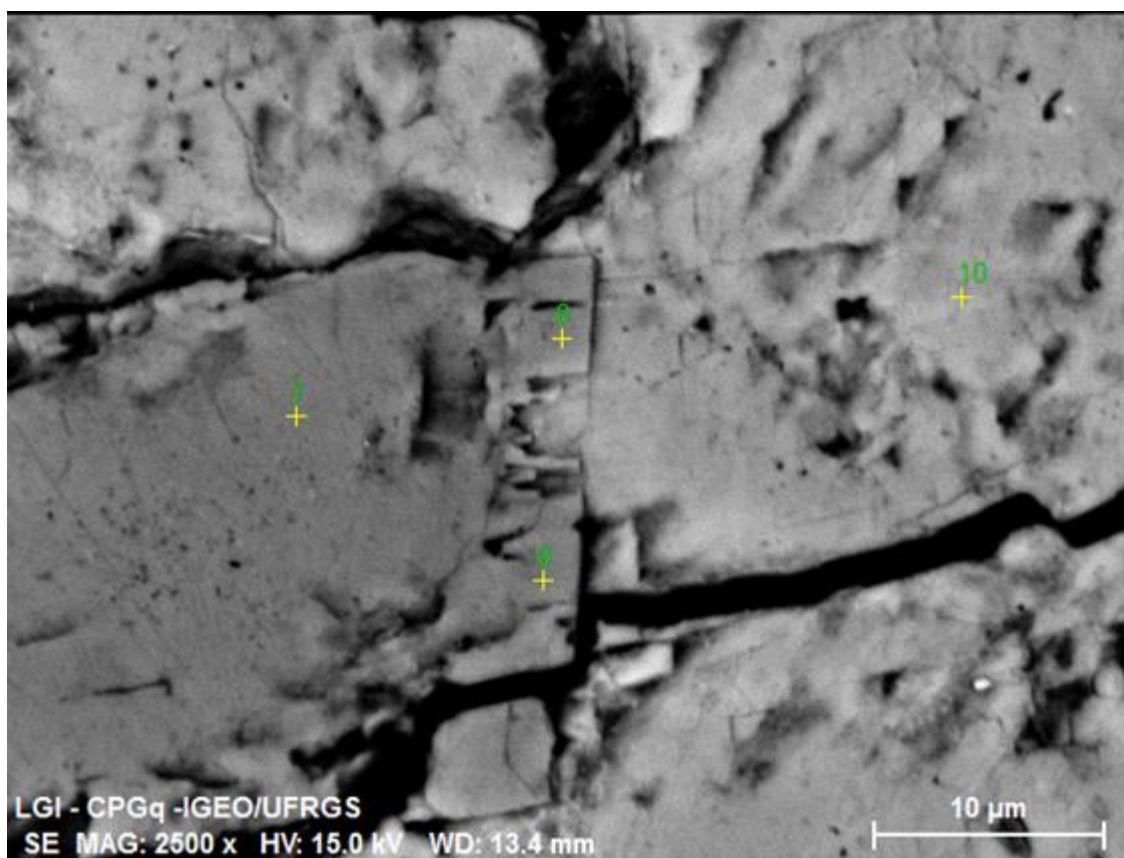
Spectrum	C	O	F	SiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	NiO
48	0.00	0.00	-	100.00	-	-	-	-	-
49	0.00	0.00	-	-	37.67	62.33	-	-	-
50	0.00	0.00	-	-	37.50	62.50	-	-	-
51	0.00	0.00	-	65.64	33.98	0.39	-	-	-
52	0.00	0.00	-	-	39.01	60.99	-	-	-
53	0.00	0.00	4.12	-	0.50	57.95	1.68	34.84	0.92
Mean value:	0.00	0.00	4.12	82.82	29.73	48.83	1.68	34.84	0.92
Sigma:	0.00	0.00	0.00	24.30	16.45	27.14	0.00	0.00	0.00
Sigma mean:	0.00	0.00	0.00	9.92	6.71	11.08	0.00	0.00	0.00



Mass percent (%)

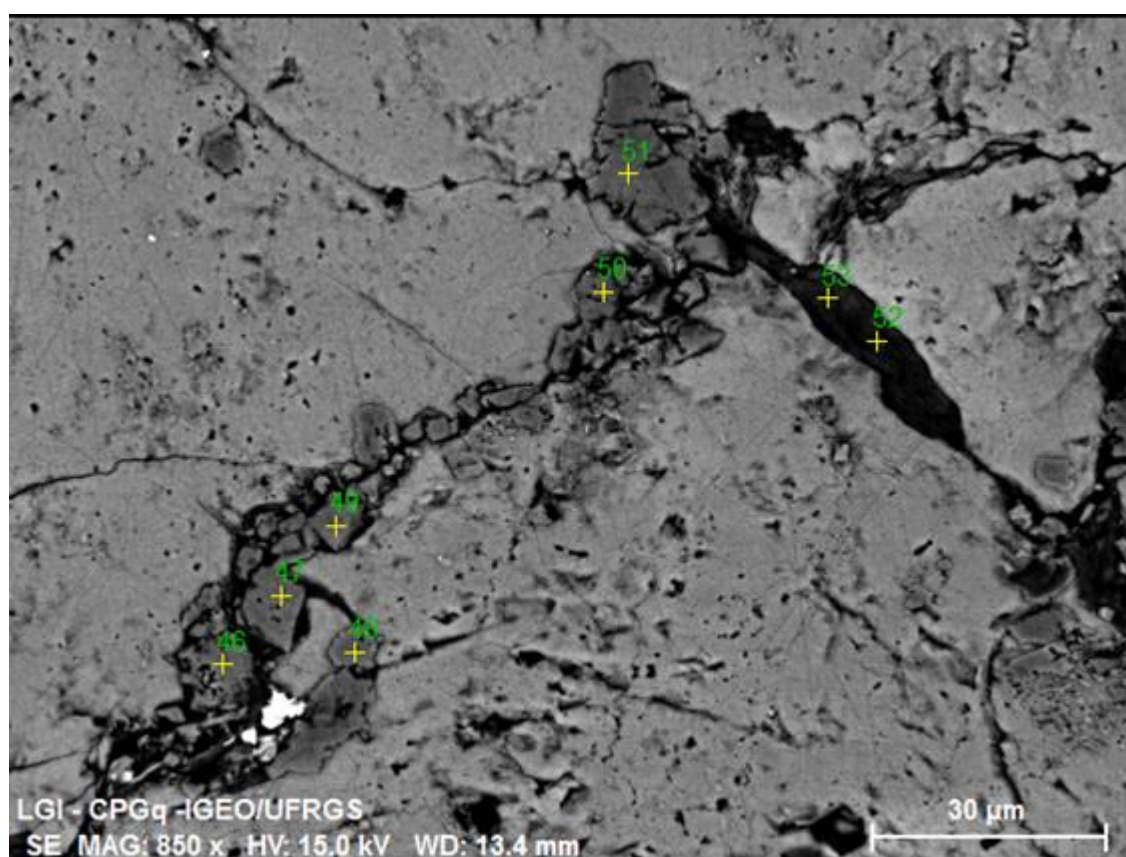
Spectrum	C	O	F	SiO ₂	MgO	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	SrO
54	0.00	0.00	-	100.00	-	-	-	-	-
55	0.00	0.00	-	98.28	1.18	0.54	-	-	-
56	0.00	0.00	-	99.72	-	0.28	-	-	-
57	0.00	0.00	4.42	-	-	57.77	37.81	-	-
58	0.00	0.00	-	99.71	-	0.29	-	-	-
59	0.00	0.00	-	100.00	-	-	-	-	-
60	0.00	0.00	-	0.75	0.62	98.25	-	0.38	-
61	0.00	0.00	-	-	1.59	97.11	-	0.42	0.88
Mean value:	0.00	0.00	4.42	83.08	1.13	42.37	37.81	0.40	0.88
Sigma:	0.00	0.00	0.00	40.33	0.49	48.27	0.00	0.03	0.00
Sigma mean:	0.00	0.00	0.00	14.26	0.17	17.06	0.00	0.01	0.00

9.2.2. Petrofácies spherulstones



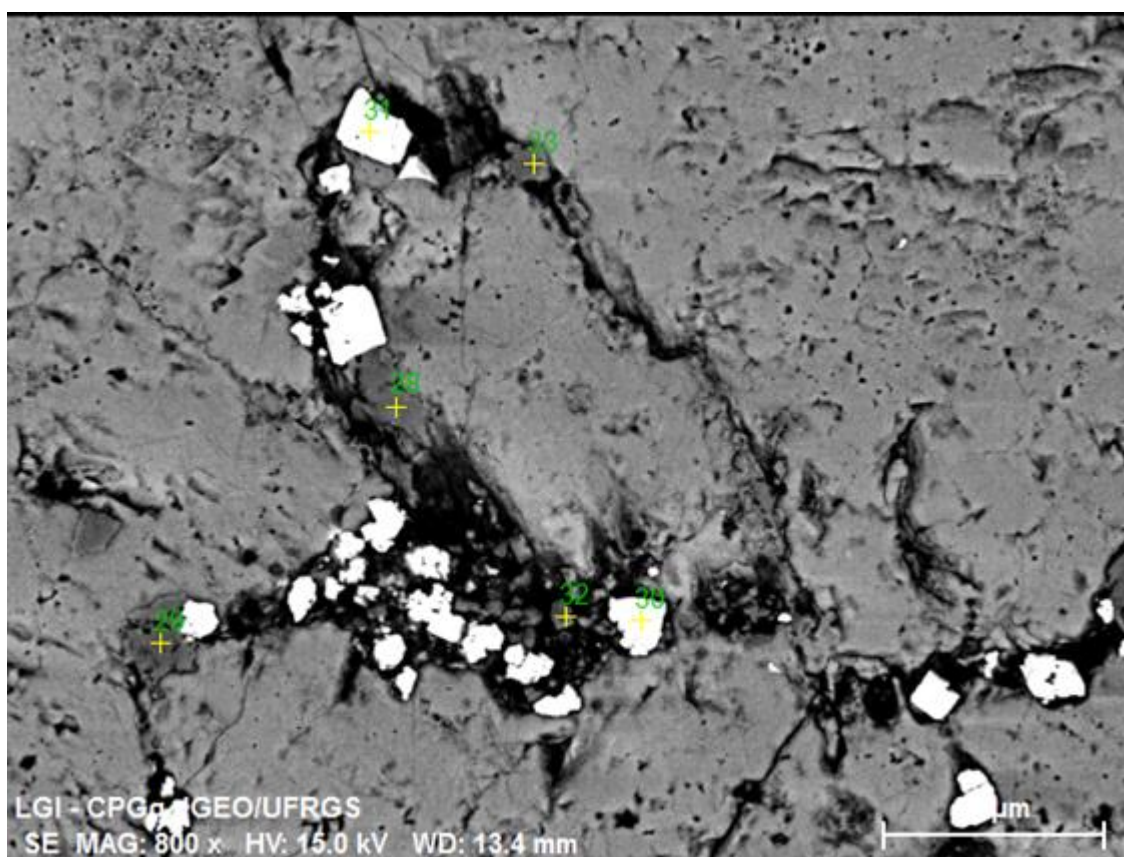
Mass percent (%)

Spectrum	C	O	MgO	CaO	SiO ₂	SrO
7	0.00	0.00	37.96	62.04	-	-
8	0.00	0.00	38.85	60.00	1.15	-
9	0.00	0.00	39.88	59.32	0.80	-
10	0.00	0.00	1.24	97.24	-	1.52
Mean value:	0.00	0.00	29.48	69.65	0.97	1.52
Sigma:	0.00	0.00	18.85	18.43	0.25	0.00
Sigma mean:	0.00	0.00	9.42	9.21	0.12	0.00



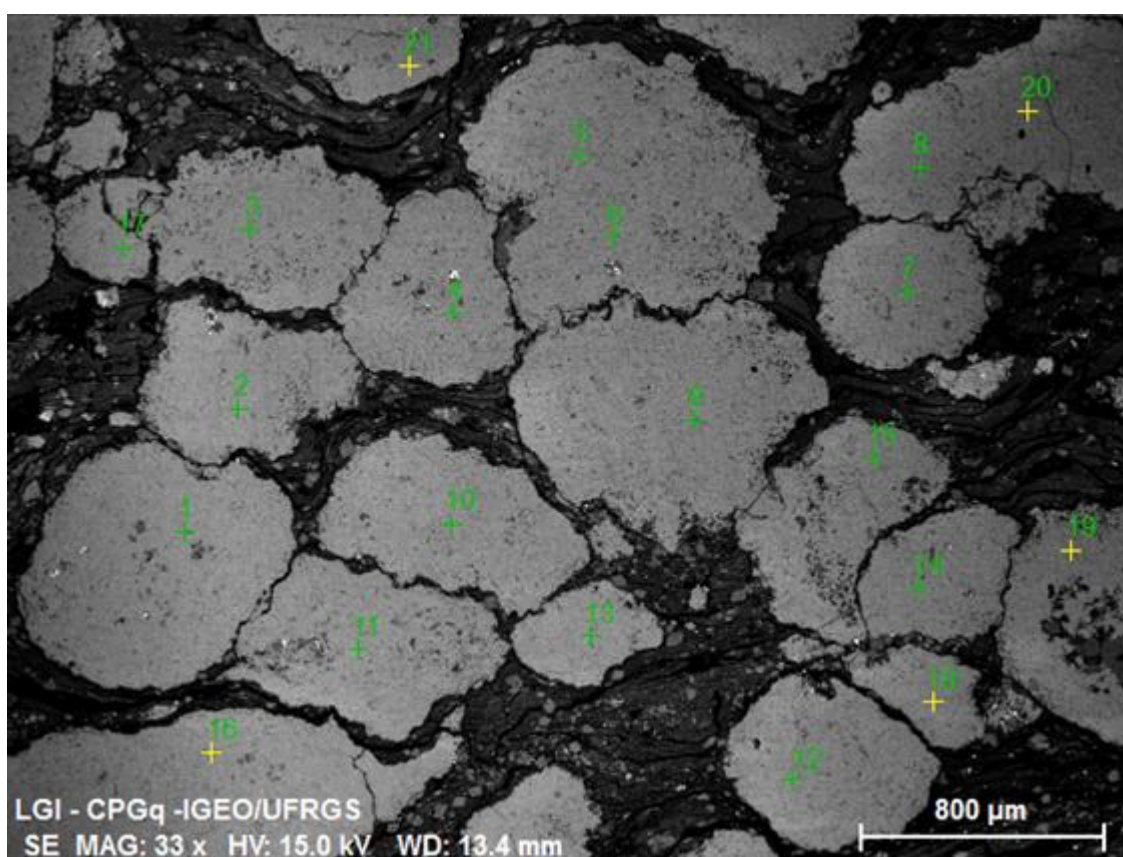
Mass percent (%)

Spectrum	C	O	F	MgO	CaO	SiO ₂	SrO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
46	0.00	0.00	-	37.56	60.99	1.46	-	-	-
47	0.00	0.00	-	36.12	62.11	0.74	1.03	-	-
48	0.00	0.00	-	38.17	60.79	1.04	-	-	-
49	0.00	0.00	-	38.85	59.65	1.50	-	-	-
50	0.00	0.00	-	35.55	62.87	-	1.16	0.42	-
51	0.00	0.00	-	38.43	60.64	0.93	-	-	-
52	0.00	0.00	-	30.51	0.70	66.93	-	0.84	1.01
53	0.00	0.00	0.47	29.88	0.68	67.28	-	0.72	0.96
Mean value:	0.00	0.00	0.47	35.63	46.05	19.98	1.10	0.66	0.99
Sigma:	0.00	0.00	0.00	3.54	28.02	32.19	0.10	0.22	0.03
Sigma mean:	0.00	0.00	0.00	1.25	9.90	11.38	0.03	0.08	0.01



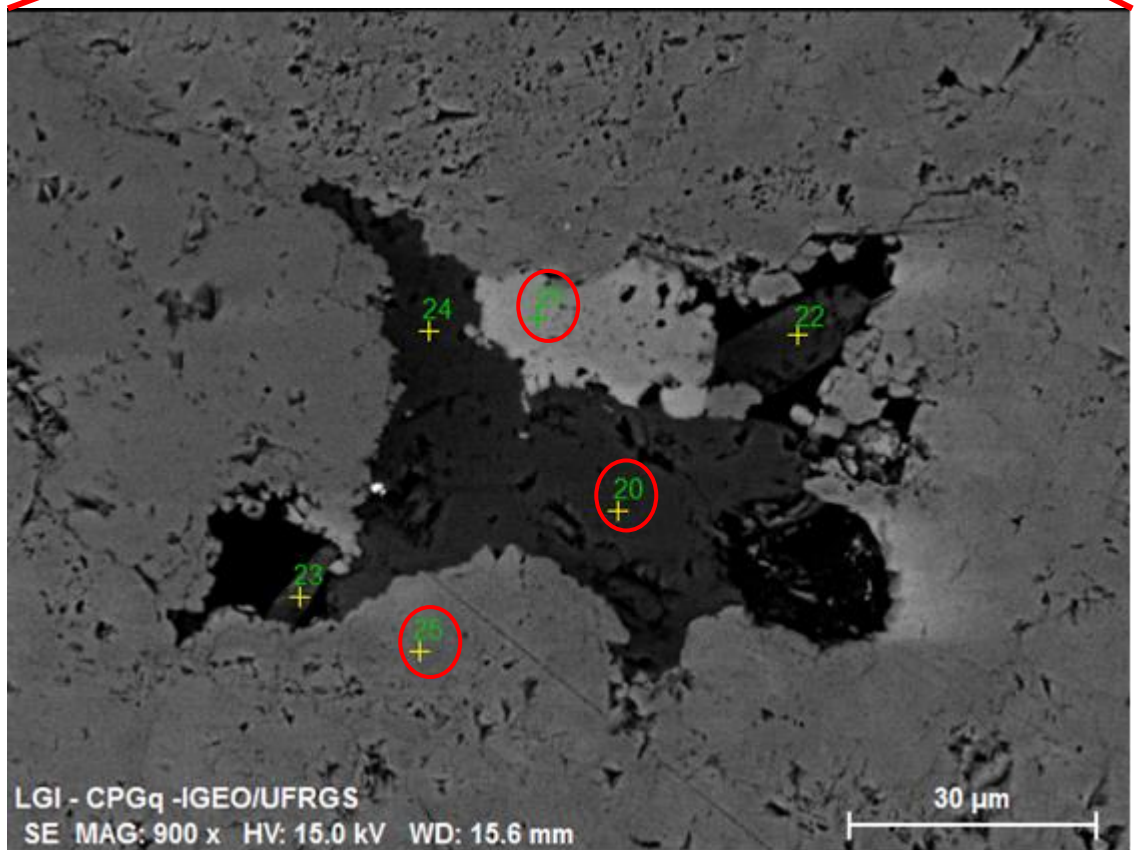
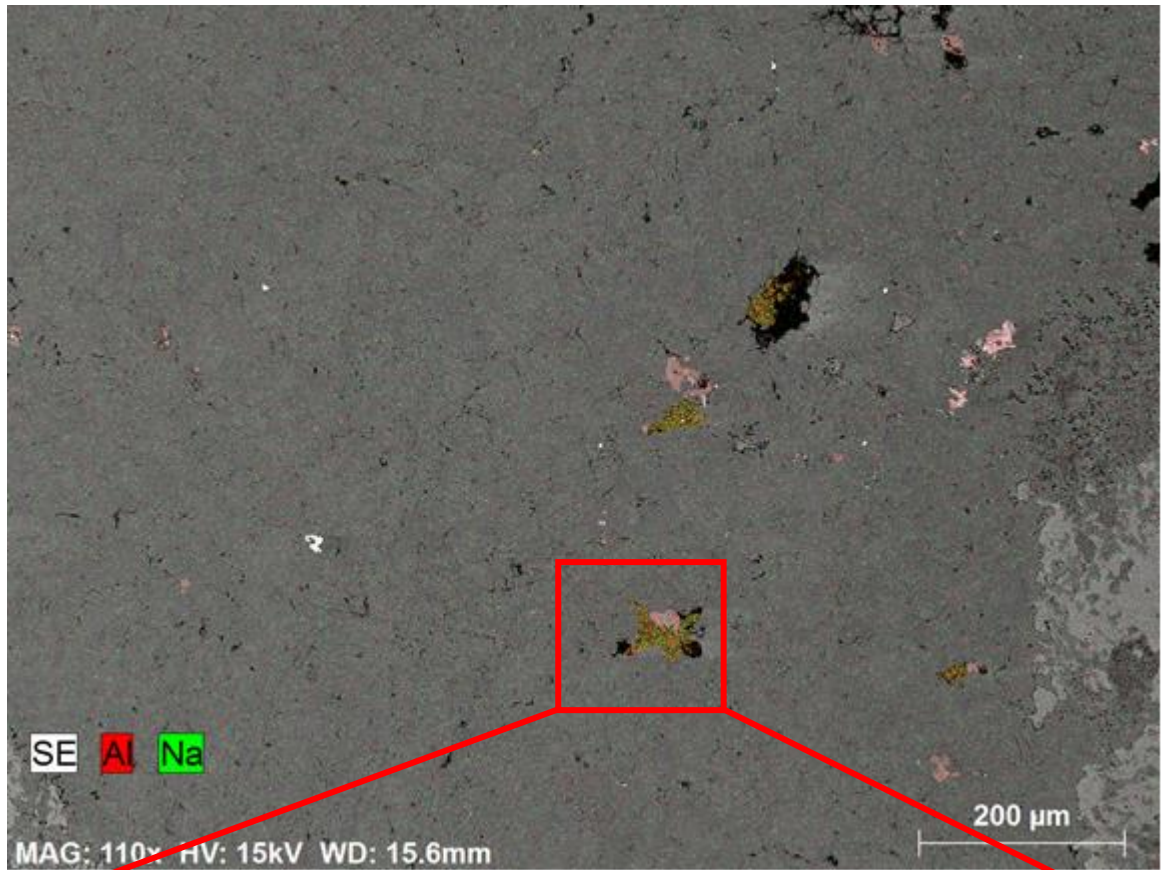
Mass percent (%)

Spectrum	C	O	MgO	SiO2	CaO	SO3	FeO
28	0.00	0.00	0.52	91.88	7.60	-	-
29	0.00	0.00	-	99.52	0.48	-	-
30	0.00	0.00	-	0.21	0.47	66.25	33.07
31	0.00	0.00	-	-	0.32	66.05	33.63
32	0.00	0.00	38.78	5.63	55.59	-	-
33	0.00	0.00	38.08	4.67	57.25	-	-
Mean value:	0.00	0.00	25.79	40.38	20.28	66.15	33.35
Sigma:	0.00	0.00	21.89	50.61	28.14	0.14	0.40
Sigma mean:	0.00	0.00	8.94	20.66	11.49	0.06	0.16



Mass percent (%)

Spectrum	C	O	CaO	MgO	SrO	Na2O	SiO2
1	0.00	0.00	97.76	1.46	0.78	-	-
2	0.00	0.00	96.36	2.52	1.12	-	-
3	0.00	0.00	97.82	1.37	0.82	-	-
4	0.00	0.00	98.04	1.17	0.79	-	-
5	0.00	0.00	97.14	1.83	1.03	-	-
6	0.00	0.00	96.76	2.17	1.06	-	-
7	0.00	0.00	98.10	0.97	0.93	-	-
8	0.00	0.00	98.11	1.21	0.68	-	-
9	0.00	0.00	98.02	1.08	0.90	-	-
10	0.00	0.00	95.95	1.98	1.04	1.02	-
11	0.00	0.00	96.43	1.57	1.21	-	0.79
12	0.00	0.00	98.24	1.11	0.65	-	-
13	0.00	0.00	97.83	1.27	-	-	0.90
14	0.00	0.00	95.40	2.39	0.97	1.23	-
15	0.00	0.00	96.94	1.89	1.17	-	-
16	0.00	0.00	97.77	1.21	1.02	-	-
17	0.00	0.00	98.25	1.10	0.64	-	-
18	0.00	0.00	97.76	1.12	-	-	1.12
19	0.00	0.00	97.27	1.78	0.95	-	-
20	0.00	0.00	97.33	1.80	0.87	-	-
21	0.00	0.00	96.23	1.57	1.15	1.05	-
Mean value:	0.00	0.00	97.31	1.55	0.94	1.10	0.93
Sigma:	0.00	0.00	0.84	0.46	0.18	0.11	0.17



Spectrum: 20

El AN Series un. C norm. C Atom. C Compound Comp. C norm. Comp. C Error (1 Sigma)

[wt.%) [wt.%) [at.%) [wt.%) [wt.%)

```

-----
-----
C 6 K-series 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00
O 8 K-series 22.77 42.43 54.21 0.20 0.11
2.79
Na 11 K-series 8.89 16.56 14.72 Na2O 22.32 11.98
0.59
Al 13 K-series 22.00 41.00 31.06 Al2O3 77.48 41.58
1.06
-----
-----

```

Total: 53.66 100.00 100.00

Spectrum: 21

El AN Series un. C norm. C Atom. C Compound Comp. C norm. Comp. C Error (1 Sigma)

[wt.%) [wt.%) [at.%) [wt.%) [wt.%)

```

-----
-----
O 8 K-series 43.67 46.43 61.84 0.00 0.00
5.54
Al 13 K-series 9.10 9.68 7.64 Al2O3 18.29 17.20
0.46
Si 14 K-series 29.02 30.85 23.41 SiO2 66.00 62.08
1.24
K 19 K-series 12.26 13.04 7.11 K2O 15.71 14.77
0.42
-----
-----

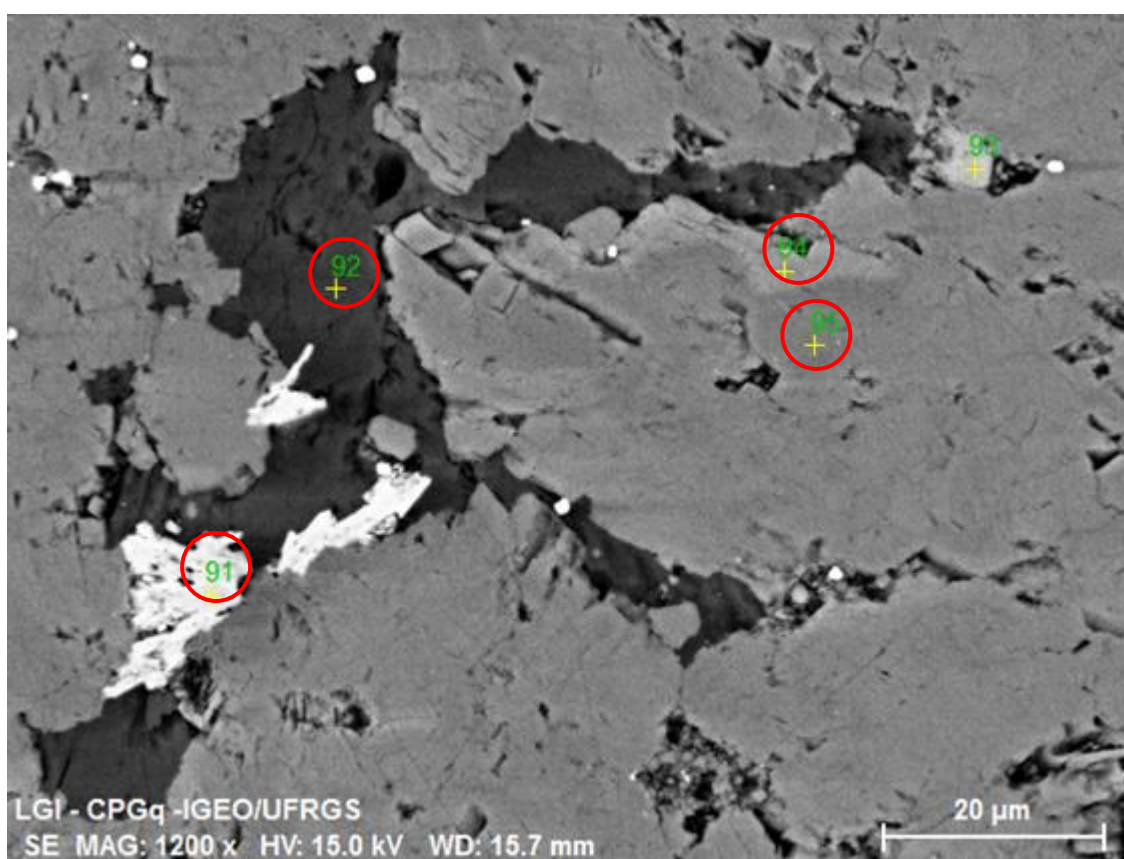
```

Total: 94.05 100.00 100.00

Spectrum: 25

El AN Series unkn. C norm. C Atom. C Compound Comp. C norm. Comp. C Error (1 Sigma)

		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]	[wt.%]
C	6	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	8	K-series	21.42	33.49	50.79	0.00	0.00
Mg	12	K-series	13.78	21.54	21.51	MgO	35.72
Si	14	K-series	1.17	1.83	1.58	SiO2	3.91
Ca	20	K-series	27.60	43.15	26.13	CaO	60.37



Spectrum: 91

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	
O	8	K-series	38.37	40.59	62.98		0.00	0.00	
Al	13	K-series	19.32	20.44	18.81	Al2O3	38.62	36.51	
P	15	K-series	13.02	13.77	11.04	P2O5	31.56	29.83	
Ca	20	K-series	0.54	0.57	0.35	CaO	0.79	0.75	
Sr	38	L-series	21.82	23.09	6.54	SrO	27.30	25.81	

Spectrum: 92

El AN Series un. C norm. C Atom. C Compound Comp. C norm. Comp. C Error (1 Sigma)

[wt.%) [wt.%) [at.%) [wt.%) [wt.%)

```

-----
-----
C 6 K-series 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00
O 8 K-series 28.08 41.43 52.99 0.00 0.00
3.45
Na 11 K-series 13.34 19.69 17.52 Na2O 26.54 17.99
0.87
Al 13 K-series 26.35 38.88 29.49 Al2O3 73.46 49.79
1.26
-----
-----
Total: 67.78 100.00 100.00

```

Spectrum: 94

El AN Series un. C norm. C Atom. C Compound Comp. C norm. Comp. C Error (1 Sigma)

[wt.%) [wt.%) [at.%) [wt.%) [wt.%)

```

-----
-----
C 6 K-series 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00
O 8 K-series 20.16 30.53 50.00 0.00 0.00
2.60
Mg 12 K-series 10.30 15.60 16.81 MgO 25.86 17.08
0.58
Ca 20 K-series 28.28 42.83 28.00 CaO 59.92 39.57
0.89
Fe 26 K-series 7.30 11.05 5.18 FeO 14.22 9.39
0.31
-----
-----

```

Spectrum: 95

El AN Series un. C norm. C Atom. C Compound Comp. C norm. Comp. C Error (1 Sigma)

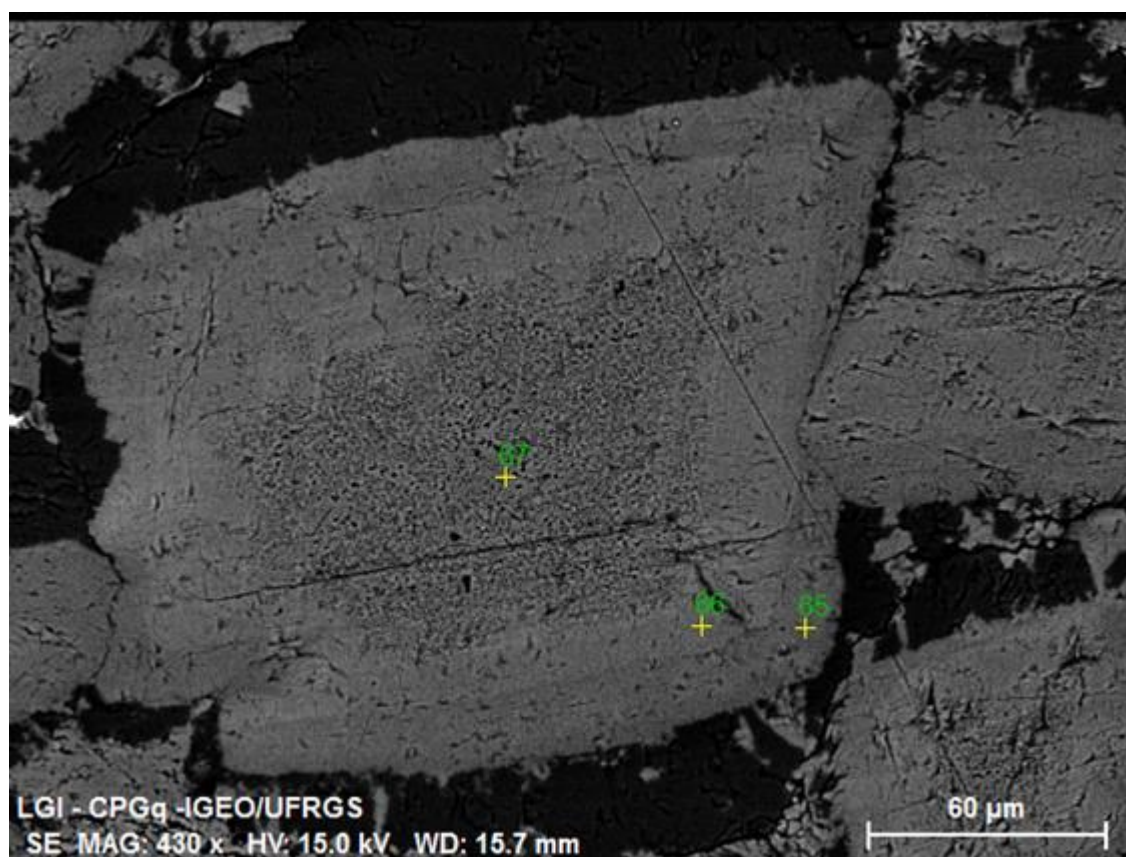
[wt. %] [wt. %] [at. %] [wt. %] [wt. %]

[wt. %]

```

-----
-----
C 6 K-series 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00
O 8 K-series 21.55 33.07 50.22 0.00 0.00
2.78
Mg 12 K-series 15.03 23.07 23.06 MgO 38.26 24.93
0.83
Si 14 K-series 0.33 0.50 0.43 SiO2 1.07 0.70
0.05
Ca 20 K-series 28.25 43.36 26.29 CaO 60.67 39.53
0.89
-----
-----

```

Spectrum: 65

El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Compound	Comp.	C norm.	Comp.	C Error (1 Sigma)
[wt. %]			[wt. %]	[wt. %]	[at. %]		[wt. %]		[wt. %]	
C	6	K-series	0.00	0.00	0.00		0.00		0.00	
O	8	K-series	20.75	32.64	50.00		0.00		0.00	
Mg	12	K-series	14.12	22.21	22.39	MgO	36.82		23.41	
Ca	20	K-series	28.71	45.15	27.61	CaO	63.18		40.17	
Total:			63.58	100.00	100.00					

Spectrum: 66

El AN Series un. C norm. C Atom. C Compound Comp. C norm. Comp. C Error (1 Sigma)

[wt.%) [wt.%) [wt.%) [at.%) [wt.%) [wt.%)

```

-----
-----
C 6 K-series 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00
O 8 K-series 19.65 32.35 50.00 0.00 0.00
2.55
Mg 12 K-series 12.54 20.65 21.01 MgO 34.24 20.80
0.70
Ca 20 K-series 28.55 46.99 28.99 CaO 65.76 39.94
0.90

```

```

-----
-----
Total: 60.75 100.00 100.00

```

Spectrum: 67

El AN Series un. C norm. C Atom. C Compound Comp. C norm. Comp. C Error (1 Sigma)

[wt.%) [wt.%) [wt.%) [at.%) [wt.%) [wt.%)

```

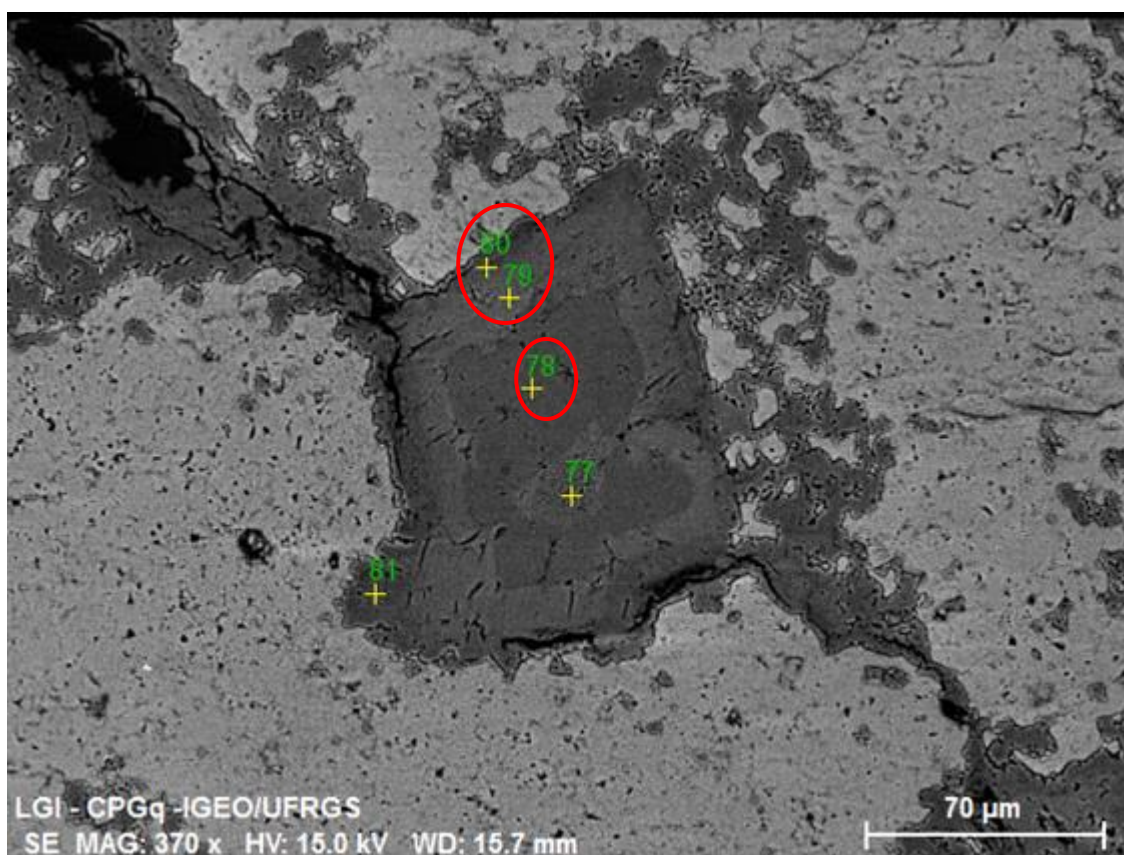
-----
-----
C 6 K-series 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00
O 8 K-series 20.28 32.40 50.00 0.00 0.00
2.64
Mg 12 K-series 13.07 20.87 21.21 MgO 34.61 21.67
0.73
Ca 20 K-series 29.25 46.73 28.79 CaO 65.39 40.93
0.92

```

```

-----
-----
Total: 62.60 100.00 100.00

```



Spectrum: 78

El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Compound	Comp.	C norm.	Comp.	C Error (1 Sigma)
[wt. %]			[wt. %]	[wt. %]	[at. %]		[wt. %]		[wt. %]	

C	6	K-series	0.00	0.00	0.00		0.00		0.00	
0.00										
O	8	K-series	46.45	53.26	66.67		0.00		0.00	
5.66										
Si	14	K-series	40.77	46.74	33.33	SiO2	100.00		87.23	
1.73										

Total:			87.23	100.00	100.00					

Spectrum: 79

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	
			0.00						
O	8	K-series	19.32	32.20	50.00		0.00	0.00	
			2.52						
Mg	12	K-series	11.88	19.81	20.25	MgO	32.85	19.71	
			0.67						
Ca	20	K-series	28.79	47.99	29.75	CaO	67.15	40.29	
			0.91						
Total:			59.99	100.00	100.00				

Spectrum: 80

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	
			0.00						
O	8	K-series	21.72	32.28	50.00		0.00	0.00	
			2.83						
Mg	12	K-series	13.62	20.24	20.63	MgO	33.56	22.58	
			0.76						
Ca	20	K-series	31.95	47.49	29.37	CaO	66.44	44.70	
			1.00						
Total:			67.28	100.00	100.00				

9.3. Petrografia semiquantitativa

core	sample	sph	sb	mud	classe_cod	classe
S2	4415	0	0	100	mud	Mudstone
S2	4180	70	0	30	sph	Spherulstone
S2	4175	50	30	20	sb_sph	shrub-spherulstone
S2	4168c	20	70	10	sb	Shrubstone
S2	4168a	70	20	10	sph	Spherulstone
S2	4025	40	50	10	sb_sph	shrub-spherulstone
S2	3850	80	10	10	sph	Spherulstone
S2	3815	80	10	10	sph	Spherulstone
S2	3750	0	0	100	mud	Mudstone
S2	3690	75	0	25	sph	Spherulstone
S2	3370D	80	5	15	sph	Spherulstone
S2	3370U	20	70	10	sb	Shrubstone
S2	3215a	15	70	15	sb	Shrubstone
S2	3215c	80	10	10	sph	Spherulstone
S2	3085a	85	5	10	sph	Spherulstone
S2	3085b	5	90	5	sb	Shrubstone
S2	2985	75	0	25	sph	Spherulstone
S2	2955	75	0	25	sph	Spherulstone
S2	2840	75	5	20	sph	Spherulstone
S2	2760L	75	5	20	sph	Spherulstone
S2	2760R	75	5	20	sph	Spherulstone
S2	2530U	75	5	20	sph	Spherulstone
S2	2530D	75	5	20	sph	Spherulstone
S2	1955D	10	0	90	mud	Mudstone
S2	1515D	70	10	20	sph	Spherulstone
S2	1515U	70	10	20	sph	Spherulstone
S1	2250	70	5	25	sph	Spherulstone
S1	2255	70	5	25	sph	Spherulstone
S1	2260	60	0	40	mud_sph	Muddy Spherulstone
S1	2265	75	0	25	sph	Spherulstone
S1	2270	5	85	10	sb	Shrubstone
S1	2910c	0	90	10	sb	Shrubstone
S1	2910bb	75	10	15	sph	Spherulstone
S1	2910ba	0	70	30	sb	Shrubstone
S1	2910a	75	0	25	sph	Spherulstone
S1	2442	60	0	40	mud_sph	Muddy Spherulstone
S1	2755	70	0	30	Sph	Spherulstone
S1	2930	70	10	20	sph	Spherulstone
S1	3040	70	5	25	sph	Spherulstone

S1	3095	60	0	40	mud_sph	Muddy Spherulstone
S1	3100	50	40	10	sb_sph	Shrub-spherulstone
S1	3330	60	0	40	mud_sph	Muddy Spherulstone
S1	3440	65	0	35	mud_sph	Muddy Spherulstone
S1	3580	70	15	15	sph	Spherulstone
S1	3755	75	0	25	sph	Spherulstone
S1	3880	60	0	40	mud_sph	Muddy Spherulstone
S1	3995	60	0	40	mud_sph	Muddy Spherulstone
S1	4060	30	0	70	mud	Mudstone
S1	4270	60	0	40	mud_sph	Muddy Spherulstone
S1	4590	60	0	40	mud_sph	Muddy Spherulstone
S1	4980	65	0	35	mud_sph	Muddy Spherulstone
S1	6130	60	0	40	mud_sph	Muddy Spherulstone
S1	6400	70	0	30	sph	Spherulstone
S1	6860	70	0	30	sph	Spherulstone