

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**DETALHAMENTO QUÍMICO E MINERALÓGICO DE
ROCHAS CARBONÁTICAS COM ARGILOMINERAIS
MAGNESIANOS NA BACIA DE SANTOS, PRÉ-SAL
BRASILEIRO**

THIAGO FRIEDRICH HAUBERT

ORIENTADOR – Norberto Dani

Porto Alegre, 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**DETALHAMENTO QUÍMICO E MINERALÓGICO DE
ROCHAS CARBONÁTICAS COM ARGILOMINERAIS
MAGNESIANOS NA BACIA DE SANTOS, PRÉ-SAL
BRASILEIRO**

THIAGO FRIEDRICH HAUBERT

ORIENTADOR – Norberto Dani

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dra. Carla Cristine Porcher – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Anderson Maraschin – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (IPR).

Prof. Dr. Eduardo Fontana – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

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

Porto Alegre, 2022

CIP - Catalogação na Publicação

Friedrich Haubert, Thiago
DETALHAMENTO QUÍMICO E MINERALÓGICO DE ROCHAS
CARBONÁTICAS COM ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS NA BACIA
DE SANTOS, PRÉ-SAL BRASILEIRO / Thiago Friedrich
Haubert. -- 2022.
96 f.
Orientador: Norberto Dani.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa
de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,
2022.

1. Bacia de Santos. 2. Pré-Sal. 3. Argilominerais.
4. XRF-TF. 5. Carbonatos. I. Dani, Norberto, orient.
II. Título.

Para minha família e aqueles que
fazem uso da ciência para o bem coletivo

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à mãe Terra que nos nutre.

Agradeço especialmente à minha família, por todo apoio, incentivo e pressão aplicada para que eu conseguisse entregar o trabalho que me propus a fazer. Agradeço a minhas companheiras de vida Daiani Santana e Maria Clara Santana Haubert, pelos ensinamentos diários, felicidade compartilhada e amor transbordante! Agradeço por todo apoio de meu pai Paulo Roberto Haubert Pacheco, pelas orientações, pelo exemplo de empatia, cuidado e firmeza na vida. Agradeço ao apoio de minha mãe Neidi Regina Friedrich, por me colocar mais próximo da natureza e de reflexões sobre a existência. Agradeço aos meus três irmãos, Rafael, Tales e Luciano, que são cada um à sua forma exemplos para mim. Agradeço à minha segunda mãe Senir e meu quarto irmão Asafe por existirem na minha vida. Agradeço ao Felipe e à Mari pelas trocas e possibilidade de viver uma vida junto à terra. Agradeço aos amigos de geologia e de vida, cuja lista ficaria enorme para colocar aqui.

Agradeço à Márcia por me possibilitar a oportunidade de trabalhar com um assunto tão interessante e ao mesmo tempo tão desafiador para mim que sou um tanto idealista e questiono o impacto do petróleo. Agradeço ao Dani, por sua orientação e trabalho duro para tornar possível a obtenção dos dados. Agradeço ao Mexias por também orientar e responder a todas minhas mensagens por e-mail ou celular. Agradeço aos colegas de mestrado, especialmente ao Mauricio e Luiz por todo apoio. Por último, agradeço àqueles que dedicaram-se ou ainda dedicam-se ao bem coletivo.

Os últimos anos foram de grandes mudanças na minha vida. A chegada da minha filha me exige repensar e ter mais atenção nas minhas decisões e posicionamentos, e a necessidade de sustentar, nos diversos aspectos, uma família tem sido um desafio muito maior do que pude imaginar. Vejo que não sou mais “um”, e abrir mão da minha vontade pelo bem coletivo, ou saber quando não devo fazê-lo, é um desafio diário. Porém, este desafio não é só meu e me leva a perceber como meus próximos, ou meus ancestrais, enfrentam ou enfrentaram ele. Sendo assim, posso dizer que este trabalho é uma construção coletiva de toda a rede humana e não humana que me apoia.

Este estudo foi elaborado em meio a uma pandemia. Este contexto levou os laboratórios a fecharem suas portas, impossibilitando o avanço na velocidade que tinha como expectativa. Para além dos laboratórios, o contato físico e encontros foram bruscamente limitados, tornando raras as trocas de ideias espontâneas e construção coletiva de conhecimento. Os dados para este trabalho terminaram de ser obtidos somente em janeiro de 2022, quase um ano após o fim do prazo regular de 2 anos de mestrados do PPGGEO, quando já estava a três meses sem receber bolsa. Desde esta data estive “quase” finalizando o mestrado, encaixando alguns poucos trabalhos de geologia em áreas diversas, mas em uma difícil situação financeira. Esta situação durou 10 meses de muita ansiedade e tensão. Junto a isto, minha filha inicia sua fase escolar e a COVID nos pegou para tornar tudo um pouco mais desafiador. Apesar destes desafios, vejo que sou extremamente privilegiado, a lista de meus privilégios e apoiadores com certeza é maior que a dos desafios, então só agradeço!

RESUMO

As rochas da porção SAG da Formação Barra Velha (FBV) do pré-sal brasileiro possuem um grande interesse científico e econômico quanto a sua gênese, evolução diagenética e relações entre os seus componentes mineralógicos com a formação de grandes reservatórios de hidrocarbonetos. Uma característica visível destas rochas é sua organização, formadas por níveis carbonáticos e argilosos, normalmente numa sucessão de níveis milimétricos a centimétricos. Neste estudo foram selecionadas 12 amostras coletadas numa seção de 46 metros, abrangendo um intervalo a 5000 metros de profundidade de um furo de sondagem na Bacia de Santos. Adotou-se uma metodologia adaptada para a obtenção de dados texturais e composicionais de cada amostra de acordo com a sucessão dos diversos níveis ao longo da seção e que permitisse produzir dados mineralógicos e geoquímicos a partir de amostras reduzidas. O objetivo principal é investigar ao longo da seção amostrada a existência de padrões mineralógicos e geoquímicos. Ao longo da seção, a análise de detalhe estabeleceu a presença de 50 níveis agrupados em 8 diferentes litotipos que posteriormente foram analisados pela técnica do pó por difratometria de raios-x e espectrometria de fluorescência de raios-x. Os resultados mostram que os litotipos são controlados por fatores como proporção de matriz/carbonato, quantidade de minerais relíctos e modificações diagenéticas posteriores. Seis padrões mineralógicos/geoquímicos foram delimitados, entre os quais citam-se a (1) correlação positiva direta dos elementos Na, Mg, K, Fe, Al e Ti com os litotipos com maior quantidade de argilas, condizente com a presença da saponita, (2) correlação direta do Ca, Sr e Ba com os litotipos carbonáticos e (3) com exceção dos litotipos chert, a correlação Si e quartzo é fraca, demonstrando a associação do Si com outros minerais e/ou outras formas de sílica na seção. Os outros três padrões sugerem a contribuição detrítica e de organismos fósseis ou minerais diagenéticos em baixa quantidade e evidenciam a presença de níveis carbonáticos ou argilosos limitando setores nas rochas e preservando componentes durante soterramento, (4) correlação inversa de kerolita ou interstratificado kerolita-esmectita com pirita, (5) associação de Zn a peloides ou argilominerais e, (6) correlação direta de Y, Rb, Nb e Ni, assim como correlação negativa destes com Zr.

PALAVRAS-CHAVE: Bacia de Santos; Pré-Sal; Argilominerais; XRF-TF; Carbonatos.

ABSTRACT

The rocks of the SAG portion of the Barra Velha Formation (FBV) of the Brazilian pre-salt have a great scientific and economic interest in terms of their genesis, diagenetic evolution and relations between their mineralogical components with the formation of large hydrocarbon reservoirs. A visible characteristic of these rocks is their organization, formed by carbonate and clayey levels, usually in a succession of millimeter to centimeter levels. In this study 12 samples collected over a 46 meter section, covering a 5000 meter deep interval from a borehole in the Santos Basin, were selected. An adapted methodology was adopted to obtain textural and compositional data from each sample according to the succession of the various levels along the section and to produce mineralogical and geochemical data from very small samples. The main objective is to investigate along the sampled section the existence of mineralogical and geochemical patterns. Along the section, the detail analysis established the presence of 50 levels grouped into 8 different lithotypes that were subsequently analyzed by the powder technique by x-ray diffractometry and x-ray fluorescence spectrometry. The results show that the lithotypes are controlled by factors such as matrix/carbonate ratio, amount of relict minerals and later diagenetic modifications. Six mineralogical/geochemical patterns were delineated, among which are (1) direct positive correlation of the elements Na, Mg, K, Fe, Al and Ti with the lithotypes with higher amount of clays, consistent with the presence of saponite, (2) direct correlation of Ca, Sr and Ba with the carbonatic lithotypes and (3) with the exception of the chert lithotypes, the Si and quartz correlation is weak, demonstrating the association of Si with other minerals and/or other forms of silica in the section. The other three patterns suggest the contribution of detrital and fossil organisms or diagenetic minerals in low quantity and evidence the presence of carbonatic or clayey levels limiting sectors in the rocks and preserving components during burial, (4) inverse correlation of kerolite or kerolite-smectite interstratification with pyrite, (5) association of Zn with peloids or argillominerals, and, (6) direct correlation of Y, Rb, Nb and Ni, as well as negative correlation of these with Zr.

KEYWORDS: XRF-TF, PRE-SALT, SANTOS BASIN, CLAY MINERALS, CARBONATES.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de localização da Bacia de Santos. Extraído de Wright e Barnett (2020).....	16
Figura 2: Carta estratigráfica da Bacia de Santos, extraído de Moreira (2007).	17
Figura 3: níveis eletrônicos e principais transições de raios X. Extraído de Nascimento-Dias, Oliveira e Anjos (2017).....	21
Figura 4: fluxograma da metodologia do trabalho desenvolvido.....	23
Figura 5: Coluna esquemática da seção de estudo ilustrando os intervalos centimétricos do poço S1 e os respectivos litotipos identificados nesta etapa.....	25
Figura 7: Difratoograma mostrando principais fases identificadas no intervalo 2910. Esmectita com pico principal em 12,8 Å.....	30
Figura 8: Difratoograma mostrando principais fases identificadas no intervalo 6130. Ausência de argilominerais e ocorrência de Magnesita, com pico principal em 2,74 Å.....	30

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Principais argilominerais magnesianos e suas fórmulas químicas. Extraído de Pozo e Calvo (2018).	19
---	----

SUMÁRIO

PARTE I - TEXTO INTEGRADOR	13
1. Introdução	13
2. Objetivo.....	15
3. Estado da arte.....	15
3.1 Bacia de Santos e FBV.....	15
3.2 Argilominerais magnesianos.....	18
3.3 Sistema lacustre	19
3.4 Técnica de FRX-TF	20
4. Materiais e métodos.....	22
4.1 Análises preliminares para seleção de intervalos	22
4.1.1 <i>Litotipos</i>	23
4.1.2 <i>DRX da mineralogia principal</i>	24
4.1.3 <i>Petrografia geral</i>	25
4.2 Análises sobre intervalos selecionados	26
4.2.2 <i>DRX –TF</i>	28
4.2.3 <i>FRX-TF</i>	28
4.2.4 <i>Petrography</i>	29
5. Resumo dos resultados e discussões.....	29
5.1 Análises preliminares.....	29
5.2 Comportamento geoquímico	31
5.2.1 <i>Comportamento i</i>	31
5.2.2 <i>Comportamento ii</i>	31
5.2.3 <i>Comportamento iii</i>	31
5.2.4 <i>Comportamento iv</i>	31
5.2.5 <i>Comportamento v</i>	32
5.2.6 <i>Comportamento vi</i>	32
5.3 Metodologia aplicada às diferente escalas	32
6. Conclusões	33

7. Referências.....	35
PARTE II - ARTIGO	39
ABSTRACT.....	41
INTRODUCTION	42
MATERIALS AND METHODS	44
RESULTS	48
DISCUSSION.....	66
CONCLUSION	78
REFERENCES	80
ANEXOS.....	84

ESTRUTURA DESTA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado está organizada em duas partes conforme padronizado pelo Programa de Pós-Graduação em Geociências ao qual este trabalho é vinculado. A primeira parte refere-se ao texto integrador que consiste em um registro em português da pesquisa desenvolvida pelo aluno, e a segunda parte é composta pelo artigo científico (conforme os itens 1.1; 1.2 e/ou 1.3 da norma 118) submetido à revista *Journal of South American Earth Sciences* classificada nos estratos Qualis-CAPES como A3. A formatação do artigo apresentada neste volume não é a mesma submetida para publicação, visando não violar os direitos autorais da revista.

O formato de referências utilizado nas duas partes da dissertação é ABNT.

PARTE I - TEXTO INTEGRADOR

Esta parte da dissertação está organizada objetivando o detalhamento e estruturação da pesquisa científica desenvolvida pelo autor que culminou no artigo submetido presente na segunda parte deste volume.

1. Introdução

Vários estudos químicos e mineralógicos foram realizados sobre depósitos sedimentares lacustres ou evaporíticos onde ocorrem argilominerais Mg. Estes estudos levaram à compreensão de relações entre estes minerais, processos diagenéticos e ambientes deposicionais (DEOCAMPO, 2015; POZO; CALVO, 2018), permitindo a elaboração de modelos para depósitos como os do pré-sal brasileiro.

O pré-sal brasileiro mais do que uma grande reserva de hidrocarbonetos, contém rochas que representam um registro do desmembramento gondwânico, início da separação do continente Sul-Americano e a África (ALMEIDA; NEVES; CARNEIRO, 2000). Formações análogas às que ocorrem na margem brasileira ocorrem na margem oeste da África, permitindo comparações entre registros sedimentares e grandes eventos vulcânicos das fases Rífte, Pós-rífte e Drifte, associado à ruptura. Ao longo da extensão da margem leste brasileira diferentes bacias tem sido estudadas e relacionadas na elaboração de modelos paleoambientais e diagenéticos.

A seção sag das formações Macabu da Bacia de Campos e a Formação Barra Velha (FBV) da Bacia de Santos, do pré-sal brasileiro, localizadas a mais de 5,000 m de profundidade no oceano Atlântico (Fig. 1), apresentam níveis com alta quantidade de argilominerais Mg, identificados como kerolite (Kr), stevensite, saponite, sepiolite, kerolite/smectite (Kr - Sm) and illite/smectite (FARIAS et al., 2019; DA SILVA et al., 2021; NETTO et al., 2021). Desde a descoberta do campo gigante de Lula em 2006, a identificação do paleoambiente e processos diagenéticos e hidrotermais nestas formações são de grande interesse. A dissolução de argilas magnesianas tem sido associada a porosidade secundária e apresenta forte relação com os reservatórios (TOSCA; WRIGHT, 2018; WRIGHT; BARNETT, 2015; LIMA; DE ROS, 2019). Uma robusta caracterização petrográfica destas rochas identificou ciclos básicos em diversas escalas (metrical to centimetrical), e divididas por facies formadas por texturas e componentes básicos: argilosos, carbonáticos (esferulitos e shrebs) e

laminitos (ALVARENGA et al., 2016; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019; GOMES et al., 2020; LEITE; SILVA; DE ROS, 2020). Em sua classificação, Gomes et al. (2020) propõem a correlação destas facies com variações na contribuição detrítica e padrões químicos, sugerindo a utilização de escala centimétrica para identificação de processo deposicionais e diagenéticos nestas rochas.

A presença de ciclos em escala centimétrica e a dificuldade na obtenção de amostras através de sondagens contínuas, tendo-se normalmente disponível para os estudos amostras laterais e em pequena quantidade (GOMES et al., 2020) demonstram a importância da adaptação da metodologia, priorizando testes não destrutivos, através do uso de pequenas quantidades de amostra e com elevada capacidade de produção de dados, necessários para os estudos de detalhe. As características químicas das facies dos ciclos básicos da FBV são descritas por Gomes et al. (2020) nas rochas reservatório, mas a avaliação destas em níveis argilosos localizados nas rochas não-reservatório em escala mm/cm ainda não foi desenvolvida.

A análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) é um método analítico com grande versatilidade na geoquímica, sendo utilizado no controle de processos de exploração mineral para a obtenção de resultados geoquímicos quantitativos (GHILHEN et al., 2019). Aplicada ao estudo quimioestratigráfico de sedimentos e rochas pode auxiliar no reconhecimento sobre mudanças na mineralogia, condições paleo-redox e na vinculação de dados geoquímicos com observações estratigráficas, sedimentológicas e paleoambientais (ROWE et al., 2012). A técnica de FRX de filmes finos (TF) permite o uso simultâneo do mesmo tipo de montagem de lâminas para análise por Difractometria de Raios X (DRX) e FRX, vinculando a análise mineralógica com a química e evitando o efeito negativo de amostras desiguais. A metodologia é vantajosa para análise de testemunho de sondagem de difícil aquisição pois permite que seja feita de maneira pontual e possibilita a reutilização do material para outros métodos.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é identificar, por uma técnica simples e não destrutiva, comportamentos geoquímicos em um intervalo com rochas argilosas da FBV. Com este objetivo a metodologia FRX-TF foi aplicada a amostras selecionadas de uma seção de testemunho, associada a classificação textural, identificação de esmectitas Mg e detalhamento petrográfico. O método foi avaliado quanto a sua eficácia e limites para esta finalidade e seis comportamentos geoquímicos foram reconhecidos e podem ser investigados com outras técnicas fazendo uso das mesmas amostras para melhorar caracterizá-los.

3. Estado da arte

No presente estudo, a revisão bibliográfica contou com o reconhecimento da técnica de FRX-TF (i), a análise do contexto geológico da Bacia de Santos e FBV (ii), características de argilominerais magnesianos (iii) e sistemas lacustre e evaporíticos (iv). Esta etapa foi utilizada na definição das metodologias e materiais empregados, assim como, para explicar alguns padrões reconhecidos.

3.1 Bacia de Santos e FBV

A Bacia de Santos ocupa uma área de aproximadamente 350.000 km² na plataforma continental brasileira. O Alto de Cabo Frio define o limite a norte, com a Bacia de Campos, e o Alto de Florianópolis o limite a sul, com a Bacia de Pelotas (Figura 1). Segundo a ANP (2021), a bacia abriga mais de 40 campos de petróleo e gás natural, sendo atualmente a maior produtora do país. No ano de 2020 a produção do Pré-sal correspondeu a 70,5 % do total produzido no Brasil. O campo de Tupi – Lula teve a maior produção de petróleo, com média de 920 Mbb/d (milhões de barris por dia).

Segundo Moreira et al. (2007), corresponde a uma bacia de margem passiva que desenvolveu-se no período Neocomiano, relacionada ao evento de ruptura do supercontinente Gondwana e abertura do oceano Atlântico. O espaço de acomodação foi gerado a partir da subsidência gerada pelos esforços distensivos que resultaram no rifteamento. Os depósitos são divididos em três supersequências principais: Rifte, Pós-rifte (ou SAG) e Drifte (Figura 2). A FBV encontra-se na supersequência Pós-rifte e é composta por carbonatos lacustres e folhelhos. Abaixo dela estão as rochas sedimentares da F. Piçarras e Itapema, inseridas na supersequência Rifte e compostas por sedimentos siliciclásticos, como arenitos e conglomerados,

intercalados com coquilhas lacustres e folhelhos ricos em matéria orgânica. Acima da FBV, ocorrem depósitos evaporíticos com até 2.000 m de espessura da F. Ariri, compostos principalmente por halita e anidrita, mas com presença de sais solúveis como taquidrita, carnalita e silvinita.

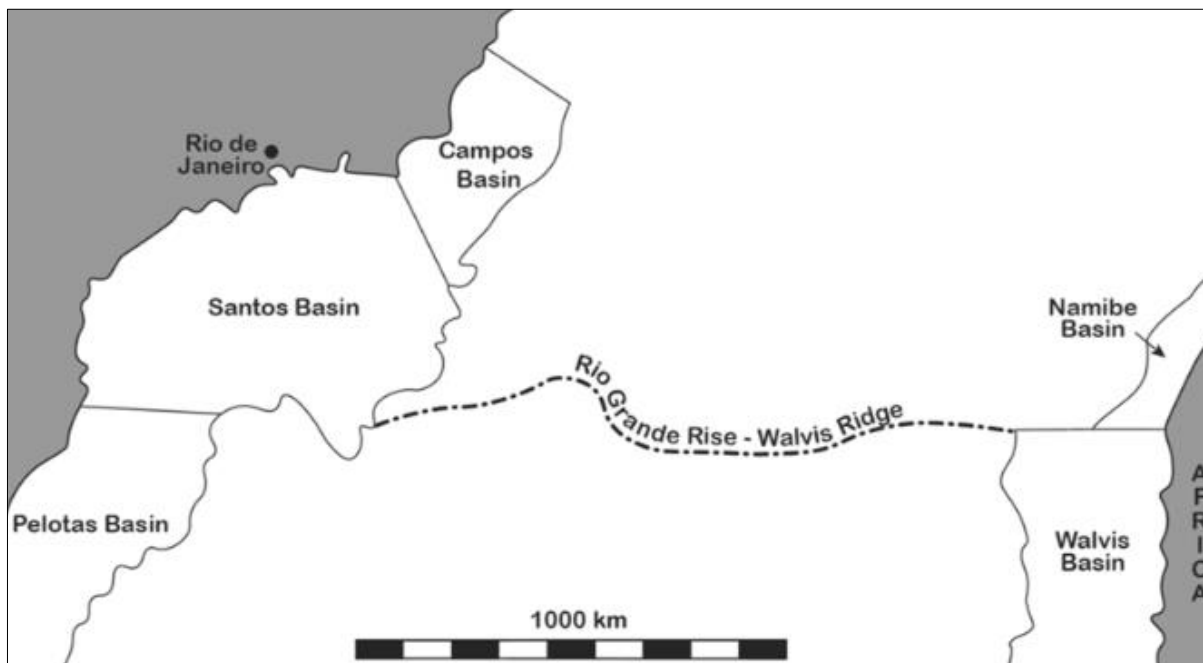


Figura 1: Mapa de localização da Bacia de Santos. Extraído de Wright e Barnett (2020).

Três inconformidades são importantes na compreensão da FBV: a discordância basal pré-Alagoas, acima dos depósitos de coquilhas; a discordância intra-Alagoas, de caráter regional na escala da bacia; e a discordância com a base do sal da F. Ariri. A discordância intra-Alagoas separa duas sequências deposicionais, havendo na seção inferior um maior teor de argilominerais e na superior presença de depósitos de leques aluviais conglomeráticos-areníticos.

As rochas da FBV tem composições relacionadas a ambientes alcalinos e/ou evaporíticos com pH próximo de 10. O ambiente lacustre alcalino é caracterizado pela precipitação de argilominerais magnesianos, esferulitos com variações no tamanho e quantidade, carbonatos fasciculares (shrubs) e minerais detríticos, comumente associados a ciclos de variação de nível d'água e oscilações climáticas que ocorreram em diferentes escalas (cm/dm/m), denominados ciclos básicos (GOMES et al., 2020).

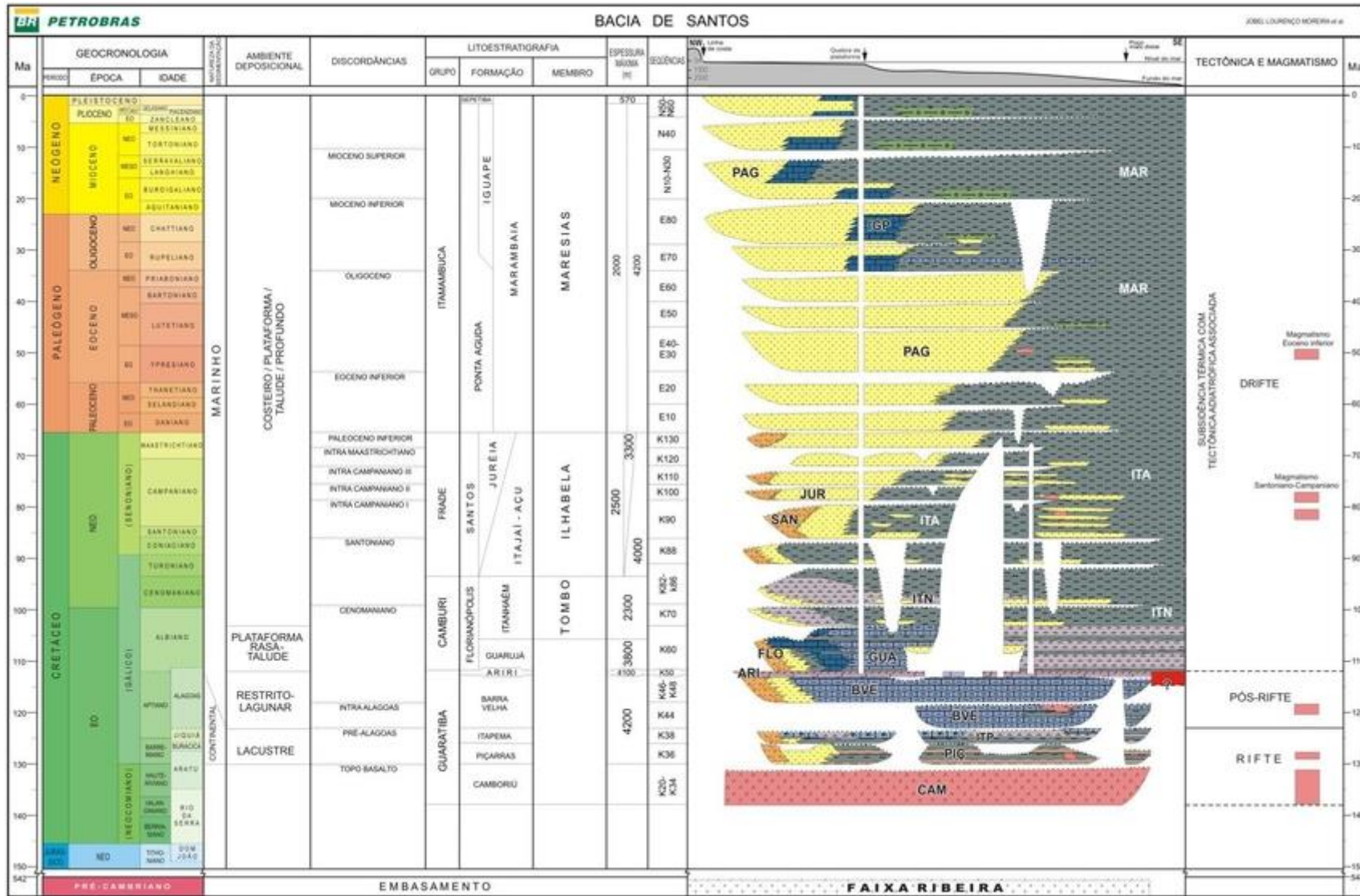


Figura 2: Carta estratigráfica da Bacia de Santos, extraído de Moreira (2007).

3.2 Argilominerais magnesianos

A dissolução de argilominerais magnesianos é tido como um dos principais processos de geração de porosidade nestas rochas (LIMA; DE ROS, 2019), atuando como controle para a migração, acúmulo, assim como, na formação de reservatórios (WRIGHT; BARNETT 2015; TOSCA; WRIGHT, 2018; LIMA; DE ROS, 2019), justificando a busca por melhor entendimento sobre os processos deposicionais, diagenéticos e hidrotermais relacionados à fração fina.

Grande quantidade de argilominerais tem sido descritos em estudos sobre as FBV, principalmente fases magnesianas como saponita, estevensita, sepiolita, interstratificados esmectita/kerolita e esmectita/ilita (FARIAS et al., 2019; SILVA et al., 2021; NETTO et al., 2021). Estes argilominerais distinguem-se em estrutura e composição química (Quadro 1), havendo ocorrências em vários ambientes lacustres e do tipo “sabkha”, sob condições alcalinas e/ou evaporíticas (BRADLEY; FAHEY, 1962; KHOURY et al., 1982; CHAHI et al., 1997, 1999; POZO; CASAS, 1999; CUEVAS et al., 2003).

A formação destes se dá por precipitação direta a partir da solução (neoformação) ou transformação de minerais precursores, principalmente de argilas detríticas. As fases formadas registram a composição e variações ocorridas ao longo do tempo no fluido a partir do qual se precipitaram (HARDER, 1972; TOSCA E MASTERSON, 2014), sendo sua caracterização útil como indicador paleoambiental e/ou diagenético.

Diversos estudo experimentais de sintetização destas fases tem sido realizados para identificar controles físico-químicos em sua gênese. O estudo de Mondesir (1987) avaliou a influência da temperatura, utilizando material precursor formado por géis de composição Si-Mg, identificando a formação produtos semelhantes a estevensita abaixo de 100 °C, kerolita entre 100 e 170 °C e talco acima de 170 °C. Tosca e Masterson (2014) avaliaram os efeitos de variações de pH, Mg/Si e salinidade. As conclusões do estudo mostraram que sepiolita (junto com sílica amorfa) está associada a razões mais baixas de Mg/Si e baixa salinidade, enquanto kerolita sob mesma condição de salinidade e pH exige maior Mg/Si. O aumento da salinidade e do pH até 9,4 favorece a precipitação da kerolita. Acima deste valor fases semelhantes a estevensita ou interstratificados destes dois ocorrem. O aumento da razão Mg/Si promove melhor cristalinidade das fases, com estruturas do tipo 2:1 sendo favorecidas.

As características destas fases e de depósitos foi sumarizada por Pozo e Galán (2015) e Pozo e Calvo (2018) que destacam a alta sensibilidade destes argilominerais e controle das fases dado pelo pH, salinidade, razão Mg/Si e disponibilidade de elementos

e/ou constituintes detríticos. Nestas ocorrências são comuns a neoformação de estevensita interestratificada com kerolita, uma versão hidratada de talco, enquanto a fase saponita está mais associada a transformação de minerais precursores em ambiente com maior contribuição extrabacial e disponibilidade de elementos (Fe, Na, K, Al).

Quadro 1. Principais argilominerais magnesianos e suas fórmulas químicas. Extraído de Pozo e Calvo (2018).

Clay Minerals	Composition
Trioctahedral Smectites	Saponite: $Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2M^{+0,33}$ Hectorite: $(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2M^{+0,33}$ Stevensite: $(Mg_{2,67}\square_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2M^{+0,33}$
Palygorskite	$(Mg, Al, Fe^{3+})_5(Si, Al)_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$
Sepiolite (Loughlinite)	$Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ $(Na_4Mg_6Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O)$
Kerolite	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

Conteúdo comum de MgO em análises químicas: Saponita (24-26 %peso), estevensita (24-28 %peso), kerolita (29-32 %peso), Sepiolita (21-24 %peso), palygorskita (10-14 %peso).

3.3 Sistema lacustre

Ambientes lacustres apresentam condições hidrológicas instáveis, com grandes variações na composição química e nível d'água induzidos por pequenas variações climáticas ou tectônica (CALVO et al., 1999). Esta instabilidade resulta em alternância de estágios de nível alto e de dissecação, variações no pH e espaço de acomodação, permitindo desenvolvimento de ciclos de alta frequência, como os vistos na FBV (WRIGHT; BARNETT, 2015; GOMES et al., 2020).

As principais diferenças de sistemas deposicionais lacustres em relação a sistemas marinhos foram descritas por Bohacs et al. (2000) e estão associados à menor quantidade de água e sedimentos no primeiro. Variação mais intensa e rápida ocorre nos níveis de lagos, que apresentam maior sensibilidade a mudanças na acomodação e no clima, quando comparados ao mar. Pequenas mudanças neste nível podem mover a linha de costa por longas distâncias em sistemas de baixo relevo, resultando em registro menos desenvolvido ou espesso para linhas de costa. Esta linha pode se deslocar em direção à bacia por progradação ou simplesmente por evaporação.

Os tipos de lago são controlados principalmente pelas taxas relativas de acomodação, suprimento de água e sedimento, sendo destacada a relação direta entre o nível do

lago e o suprimento de sedimentos nestes sistemas (BOHACS *et al.*, 2000). O clima controla o suprimento de água e pode influenciar na produtividade biológica, mudanças de biota e fácies (HARRIS, 2000), tendo grande influência sob a composição química e estratificação da água. A razão entre as taxas de precipitação e de evaporação, assim como as variações composicionais e texturais identificadas nos depósitos lacustres são resultado da composição e aporte de águas meteóricas e hidrotermais que abastecem o sistema (KATZ, 1995; BOHACS *et al.*, 2000). A tectônica, por outro lado, controla a localização e características de altos internos, drenagens e espaço de acomodação da bacia (BOHACS *et al.*, 2000).

3.4 Técnica de FRX-TF

A análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) é utilizado no controle de processos de exploração por muitas indústrias da mineração, sendo descrita como o método analítico mais aceito para análise mineral (GHILHEN *et al.*, 2019). Utilizada para obter resultados geoquímicos quantitativos por muitas décadas, o método obteve grandes avanços nos últimos anos, aplicado ao estudo quimioestratigráfico de sedimentos e rochas (ROWE *et al.*, 2012).

A técnica consiste na irradiação de um feixe de raios-X diretamente sobre uma amostra sob condição de vácuo. A fluorescência proveniente da amostra é medida com um sistema de detecção por dispersão de comprimento de onda (WDXRF). Quando a energia das partículas irradiadas é suficiente para ejetar um elétron de um orbital que se encontra em uma das camadas eletrônicas mais internas, uma vacância na respectiva camada eletrônica é gerada e ocorre deslocamento de um elétron das camadas mais externas, com nível de maior energia, para preenchimento da vacância. Este deslocamento resulta na liberação de energia na forma de um fóton de raio-X, denominada fluorescência. Através de cristais presentes no detector, os raios X emitidos de cada elemento são separados com base em seu comprimento de onda. A intensidade dos raios-X fluorescentes é função da concentração da espécie química, pois a radiação de fluorescência de cada átomo é característica. Para a quantificação de cada elemento pode ser analisada a intensidade dos raios X em diferentes comprimentos de onda um após o outro (sequencial) ou em posições fixas, medindo as intensidades de raios X em diferentes comprimentos de onda todos ao mesmo tempo (simultâneo).

A classificação dos raios X emitidos é definida de acordo com a transição realizada pelo elétron, conforme nomenclatura mostrada abaixo (Figura 3). As linhas características dos raios x detectados são identificadas pela camada para onde ocorre a transição eletrônica (K, L, M, etc.), e uma letra grega indicando a intensidade da linha.

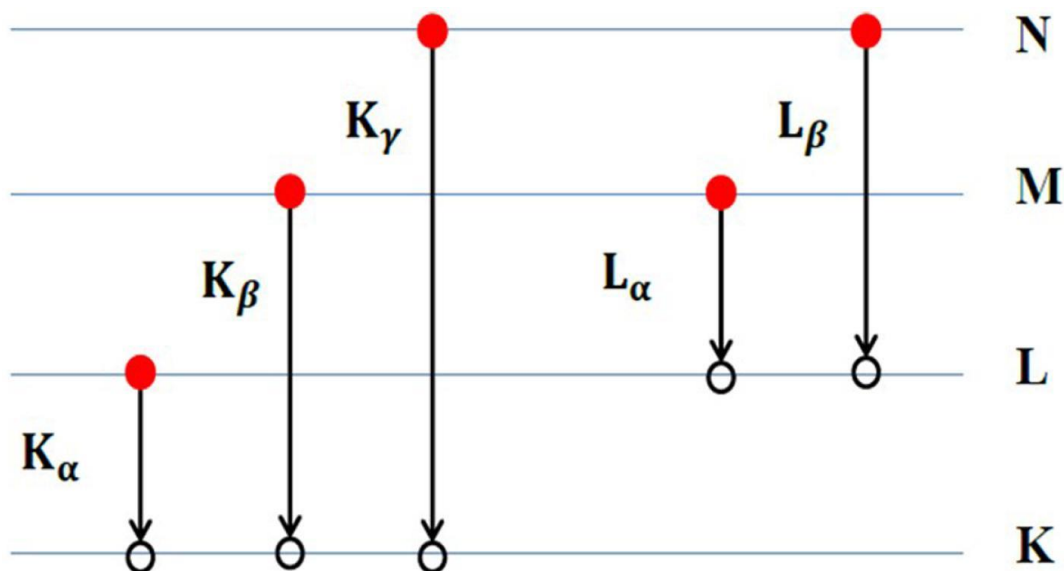


Figura 3: níveis eletrônicos e principais transições de raios X. Extraído de Nascimento-Dias, Oliveira e Anjos (2017).

As amostras analisadas por equipamentos de FRX de laboratório comumente são elaborados com produção de pastilhas prensadas padronizadas, e os resultados obtidos são associados a análise de perda ao fogo. Neste trabalho porém, as amostras foram analisadas com a técnica de filme fino (TF), que consiste na deposição de um filme sobre lâmina de vidro compatível com equipamentos de DRX. A opção pelo uso e desenvolvimento desta técnica deve-se às seguintes vantagens:

- a) A análise é realizada por métodos não destrutivos da amostra;
- b) Permite a determinação da composição química dos elementos maiores e dos elementos em concentração de traços;
- c) Permite uso de amostras com pouco material disponível, atendendo as necessidades das características das amostras do pré-sal;
- d) Permite o uso simultâneo do mesmo tipo de montagem das amostras na Difração de Raios X (DRX) e na Fluorescência de Raios X (FRX), unindo informações mineralógicas com dados químicos e evitando o efeito negativo de amostras desiguais.

4. Materiais e métodos

Este trabalho faz parte do Projeto “Caracterização dos níveis argilosos do pré-sal e análogos” em parceria entre a UFRGS e a Petrobrás. As amostras utilizadas são de uma seção de 46 metros de um testemunho de sondagem da bacia de Santos (S1), com mais de 5.000 m de profundidade, contendo rochas da FBV. A seleção de 26 amostras foi realizada na sede da Petrobrás pelos especialistas do projeto e teve como objetivo obter representantes de diversas texturas em intervalos centimétricos com alto teor de argilominerais na porção não reservatório, onde a matriz da rocha encontra-se mais preservada. Os três intervalos de maior profundidade representam uma seção sem argilominerais (porção inferior) e foram selecionadas para comparação. A preparação de amostras, análises por DRX e FRX e detalhamento petrográfico foram realizados nos laboratórios do IGEO-CPGq-UFRGS (Instituto de Geociências, Centro de Estudos de Petrologia e Geoquímica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul) e as lâminas petrográficas produzidas pela PetrografiaBR-MG. A Figura 4 ilustra a metodologia adotada.

4.1 Análises preliminares para seleção de intervalos

Para a definição de alvos foram utilizadas análises preliminares sobre os 26 intervalos centimétricos. Primeiramente, as amostras foram fotografadas, catalogadas e descritas macroscopicamente, com auxílio de lupa, avaliando a presença de 4 constituintes principais: material argiloso, níveis de carbonato puro (laminados e maciços), esferulitos (finos, médios e grossos), carbonatos fasciculares ou “*shrubs*”. Foram delimitados e definidos 8 litotipos para níveis centimétricos ou milimétricos (i). Pequenos fragmentos destes intervalos foram pulverizados e avaliação por DRX para identificação da mineralogia principal (ii). Todas amostras foram laminadas para descrição petrográfica (iii), com exceção de uma com alta friabilidade. Os resultados obtidos nesta etapa foram utilizados para definição de 54 níveis de interesse para aplicação da técnica de DRX e FRX-TF, sendo 47 na porção argilosa da seção de estudo e 7 da porção inferior. Posteriormente, foram desconsiderados 4 níveis selecionados da porção inferior que, através de comparação visual, demonstraram lâminas com TF mais finos em relação aos outros produzidos.

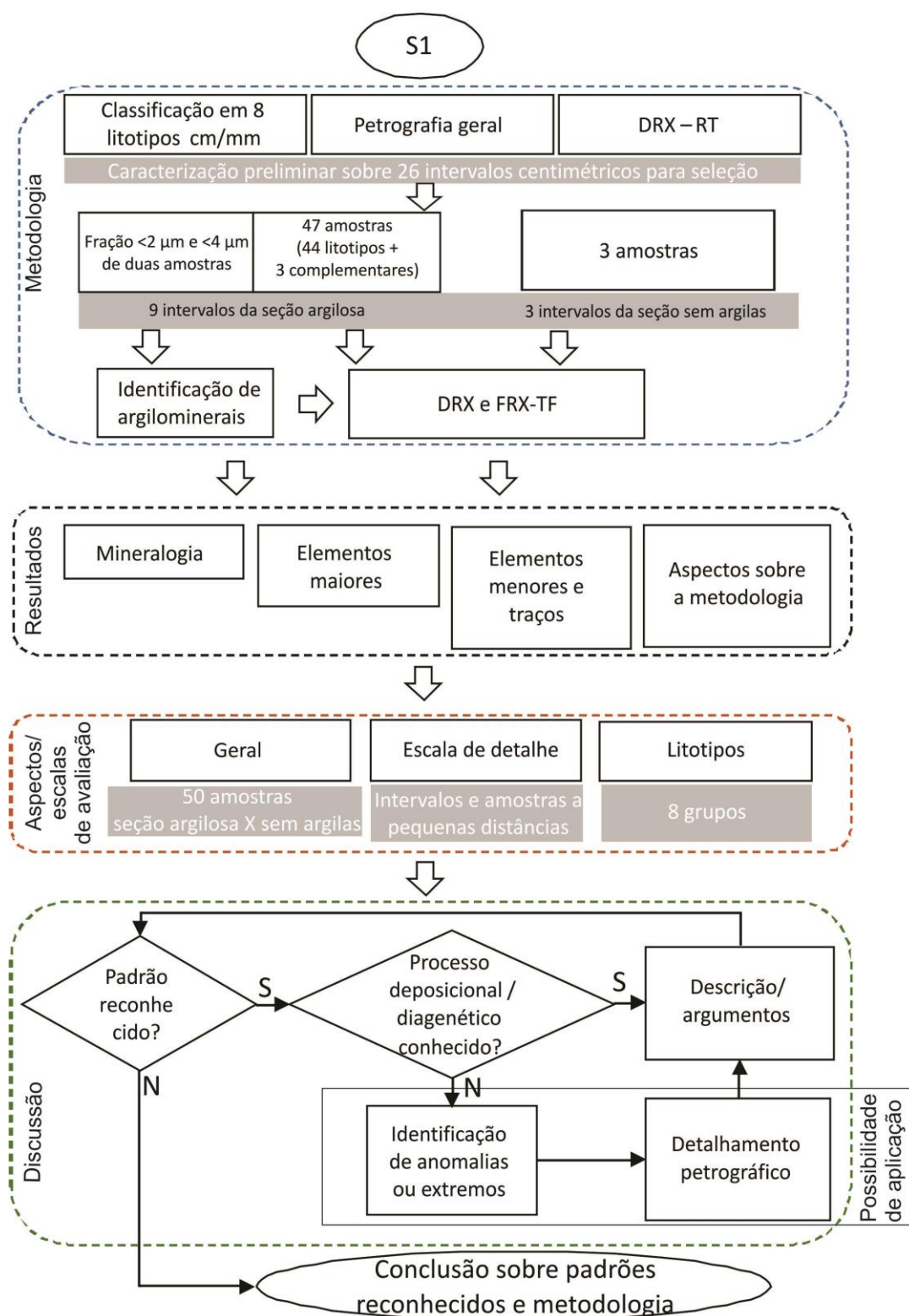


Figura 4: fluxograma da metodologia do trabalho desenvolvido.

4.1.1 Litotipos

Devido à forma e escala da amostragem (descontínua e abrangendo poucos metros), não foi possível observar os ciclos de gradação dos litotipos em macroescala, apenas uma

intercalação aleatória entre eles. Com base nos constituintes principais macroscópicos foram definidos os seguintes litotipos na seção de estudo (Figura 5):

Esferulitos - definidos como camadas constituídas por 50% ou mais de esferulitos carbonáticos que ocorrem intersticialmente a argilominerais. Este litotipo também foi classificado conforme o tamanho desses constituintes, sendo denominados “finos” (Fs) quando os esferulitos tem até 1 mm, “médios” (Ms) quando essas partículas tem entre 1 e 5 mm e “grossas” (Cs) quando o diâmetro ultrapassa os 5 mm.

Argilitos (Cl)- compostos essencialmente por argilominerais, podendo conter esferulitos carbonáticos em proporção menor que 50% e de tamanho menor que 1mm;

Shrubs (F)- ocorrem como cristais fasciculares com crescimento para o topo do acamadamento;

Carbonatos puros (Hlc)– posteriormente renomeado para laminitos, ocorrem como níveis laminados horizontais, como crostas carbonáticas amalgamadas com espessuras milimétricas intercaladas com lâminas argilosas, havendo uma amostra com estes níveis em baixo ângulo com o acamadamento da rocha, sendo identificado como laminito com estratificação cruzada (Clc).

Chert (Ch)- níveis milimétricos contínuos e regulares entre esferulitos ou argilitos, compostos essencialmente por sílica e com presença de nódulos.

Um nível da porção inferior da seção com intensa silicificação (S) também foi identificado. Demais aspectos como dolomitização e silicificação parcial da matriz, e presença de detriticos, não foram utilizadas no agrupamento por litotipos.

4.1.2 DRX da mineralogia principal

Os fragmentos em pó foram analisadas em um difratômetro de raios X marca Siemens (BRUKER AXS) (Alemanha) modelo D-5000 com monocromador curvado de grafite no feixe secundário operando a 40 kV/25 mA (radiação Cu K α = 1,54178 Å). O intervalo angular analisado foi de 2 a 72° 2 θ . As amostras foram analisadas a 0,02°/1s com fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e fenda de recepção de 0,2 mm.

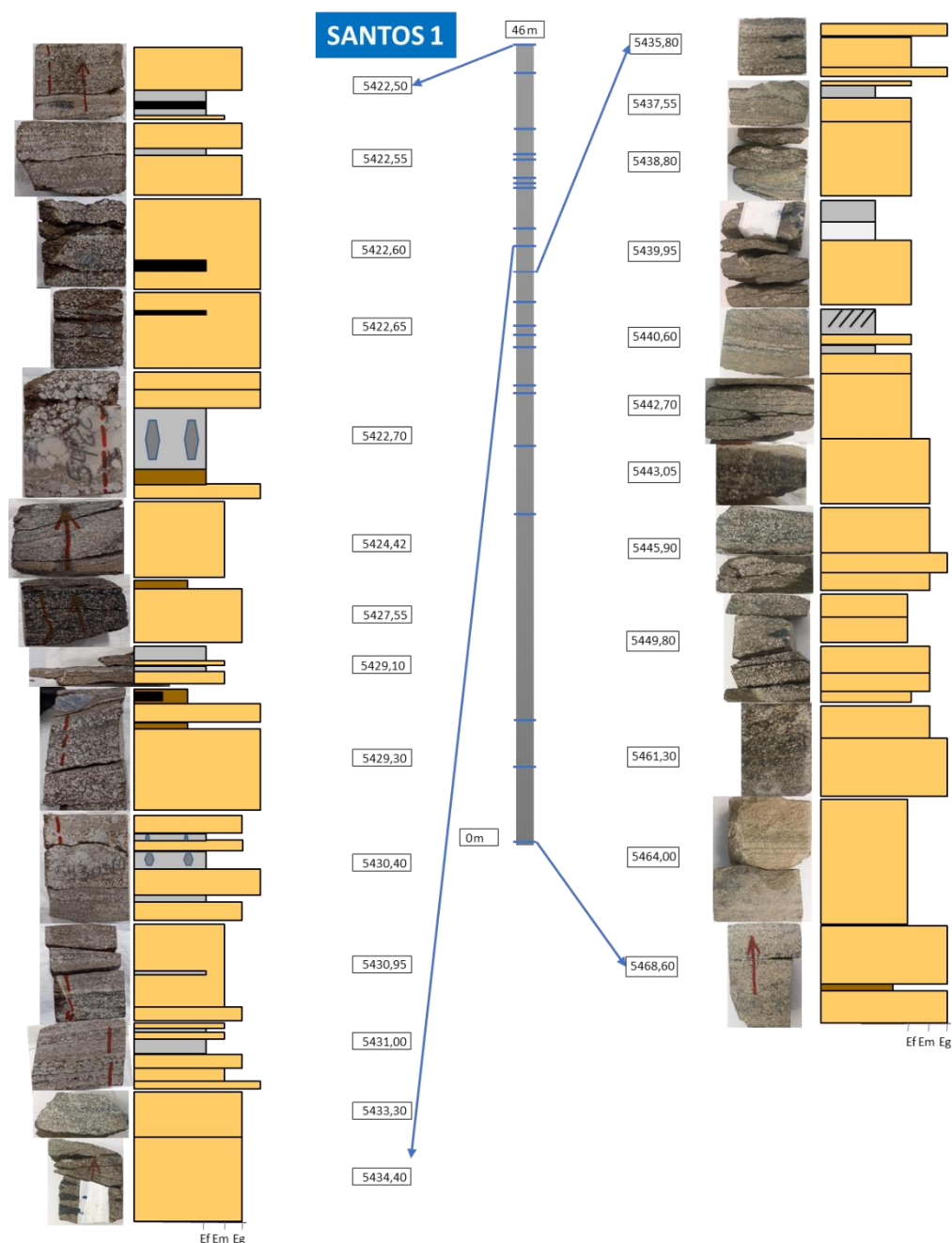


Figura 5: Coluna esquemática da seção de estudo ilustrando os intervalos centimétricos do poço Santos 1 (S1) e os respectivos litotipos identificados nesta etapa. Cores na coluna: amarelo = esferulíticos; marrom = argilito; cinza = shrebs e carbonatos puros; preto = chert. Ef = esferulítico fino; Em = esferulítico médio; Eg = esferulítico grosso

4.1.3 Petrografia geral

Para a confecção das lâminas, blocos cortados das amostras foram enviados à empresa especializada em laminação. Para produção dos blocos foi adotado uso de resina e querosene visando a preservação das amostras. A extremidade da amostra selecionada para laminação foi mergulhada em resina para garantir que não se fragmentassem quando em contato com a serra. Querosene foi utilizada no corte, pois o contato da rocha com água

resulta na fragmentação das mesmas devido à expansão dos argilominerais. As lâminas confeccionadas foram avaliadas para identificação das variações mineralógicas e texturais.

4.2 Análises sobre intervalos selecionados

A partir dos resultados preliminares foram realizadas 50 amostragens em 12 intervalos (Figura 6) procurando representar os 8 litotipos definidos, as variações mineralógicas e os aspectos petrográficos, dando preferência a níveis presentes nas lâminas petrográficas produzidas. Para cada nível/litotipo de interesse algumas miligramas de material visualmente representativo foram extraídos para fazer uma deposição em lâmina para caracterização simultânea no XRD e na XRF. Dois níveis, (litotipo 2250 Ms e 2270 Cl) tiveram uma segunda amostragem, e o litotipo 2270 F teve o material intersticial aos shruvs amostrado de forma isolada (amostra 2270 Fm). Estas amostragens complementares visam a avaliação de variações dentro de um mesmo litotipo. Além destas, a fração fina (<2 μm e <4 μm) foi separada de dois níveis (2250 e 2260) para uma melhor definição dos argilominerais.

Os resultados foram avaliados e correlacionados sob diferentes aspectos/escalas: i. toda a seção, considerando integralmente as amostras de TF ou separando as 46 amostras dos intervalos argilosos e 4 amostras da porção inferior; ii. Na escala dos litotipos, considerando os 8 grupos estabelecidos; iii. Na escala de detalhe, considerando os níveis argilosos de forma isolada. Os padrões identificados foram descritos e avaliados para verificar se correspondem a processos deposicionais ou diagenéticos. A metodologia foi avaliada quanto aos resultados nos três aspectos/escalas.

4.2.1 Preparação de lâminas TF

Os níveis foram amostrados pontualmente através de micro amostragem (micro brocas), raspagem e catação com estiletes e desagregados em almofariz de ágata. O material separado foi pulverizado, misturado com algumas gotas de água deionizada até ser transformado numa "pasta" e depositado sobre lâmina de vidro compatível com equipamentos de DRX e FRX, permitindo que o mesmo TF seja analisado por ambas as técnicas. As lâminas foram secas ao ar e em temperatura ambiente (cerca de 25°C).

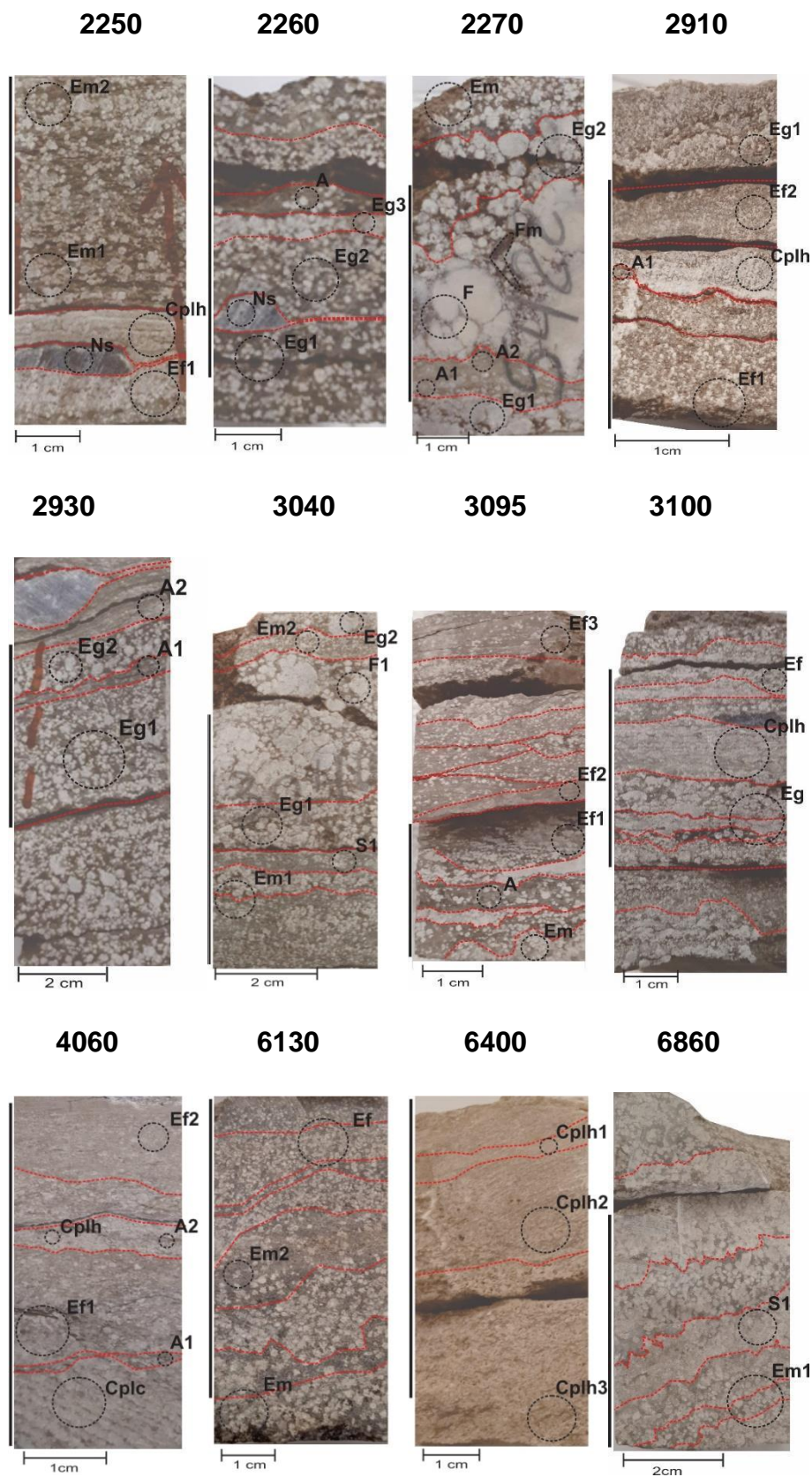


Figura 6: Aspecto macroscópico dos 12 intervalos selecionados, delimitação dos litotipos (linha vermelha) e representação esquemática da localização das amostragens (círculo preto). As amostras estão dispostas em

profundidade crescente, e a barra preta no lado esquerdo de cada imagem representa a seção longitudinal da lâmina petrográfica confeccionada na respectiva amostra. Litotipos A = argilito; Ef = esferulitito fino; Em = esferulitito médio; Eg = esferulitito grosso; Cplh = carbonato puro com laminação horizontal; Cplc = carbonato puro com laminação cruzada; Ns = chert; S = nível silicificado.

4.2.2 DRX –TF

Estas análises foram realizadas com equipamento sob as mesmas condições das descritas para as análises preliminares. Uma análise semiquantitativa para cada fase identificada foi realizada usando o método Reference Intensity Ratio (RIR) (HUBBARD e SNYDER, 1988). A fração argila foi separada por deposição natural através de suspensão ou centrifugação. Duas lâminas orientadas (secas ao ar, AD) foram preparadas, saturadas em etilenoglicol (EG), e aquecidas a 490 e 550°C (H). Após aquecimento as lâminas foram EG e reanalisadas. Esta metodologia foi aplicada a rochas semelhantes (DA SILVA et al., 2021) e está descrita em Christidis e Koutsopoulou (2013), com modificações. As análises de 50 amostras foram realizadas com TF em intervalo de 2,3 - 72° 2 θ , ss = 0,05°, st=1s e as frações argila foram realizadas com intervalo de 2,3 -72° 2 θ , ss = 0,02°, st= 5 e 6s.

4.2.3 FRX-TF

Após a análise mineralógica de DRX, as lâminas com filmes finos foram submetidas à análise química por espectrometria de fluorescência de raios X dispersiva de comprimento de onda (WDXRF) utilizando um espectrômetro modelo RIX 2000 RIGAKU Co (Tóquio, Japão), equipado com um tubo de raios X Rh-anodo, uma janela Be de 75 μ m, um gerador de tensão de aceleração máxima de 60 kV, um detector de cintilação NaI(Tl) e um contador proporcional de fluxo de gás. Uma metodologia adaptada para filmes finos foi criada com as facilidades do software RIGAKU Co e dois programas foram implementados, ambos usando curvas de calibração baseadas nos padrões internacionais de rochas AC-E, JF-1, STM-1, ZW-C, GSE, GSD e GSC (GOVINDARAJU, 1994). A primeira rotina foi usada para avaliar a concentração (em peso %) de Si, Al, Mg, Ca, Na, K, Fe, Ti, Mn e P usando o método dos parâmetros fundamentais (FP) com padrões e não considerando a perda de ignição. No método FP, as intensidades que devem ser observadas para a composição assumida são calculadas por software e comparadas com os valores medidos a um nível de significância de 0,05 (NATGAA e BUENO, 2001; SCAPIN, 2003; TAKAHARA, 2017). A segunda rotina de análises químicas avaliou nas mesmas lâminas a concentração (em ppm) de Cr, Ba, Rb, U, Pb, Y, Co, Ni, Cu, S, V, Zn, Ce, Zr, Nb, Th, Sr e Cl usando abordagem empírica com curva de calibração padrão (LACHANCE e FERNAND, 1994).

4.2.4 Petrography

A petrografia qualitativa dos 12 intervalos selecionados foi utilizada para apoiar a análise e interpretação do conjunto de dados. As análises petrográficas foram realizadas em microscópio de luz transmitida polarizada (MEIJI ML9000L) e as lâminas petrográficas foram tingidas com solução clorídrica Red-S de alizarina para diferenciar as fases minerais carbonáticas (cf. FRIEDMAN, 1959).

5. Resumo dos resultados e discussões

5.1 Análises preliminares

Os resultados das análises de DRX não representam necessariamente o intervalo como um todo ou algum nível específico mas permitiram a avaliação preliminar das principais fases minerais presentes nos testemunhos. Calcita, dolomita e quartzo foram identificadas em todas as amostras. Esmectita ocorre em quase todas as amostras com pico principal entre 12,6 e 12,8 Å (Figura 7). Ocorrem minerais com pico próximo a 10 Å em 9 amostras mas não foi possível diferenciá-los entre kerolita e mica/ilita nestas análises. As três amostras da base do testemunho são as únicas onde há ausência de argilominerais e onde ocorrem outros carbonatos como a magnesita (Figura 8) e dawsonita.

A avaliação petrográfica preliminar permitiu a identificação das principais variações na seção de estudo, com presença de pelóides, variadas formas de dolomita, calcita, quartzo, pirita, agregados argilosos e minerais detríticos. Alguns destes intervalos ainda apresentam intraclastos argilosos e oóides. Considerando estes resultados, a mineralogia obtida com DRX e a distribuição de litotipos, 9 intervalos foram selecionados para representar os litotipos da porção argilosa e 3 para representar a porção inferior da seção de estudo.

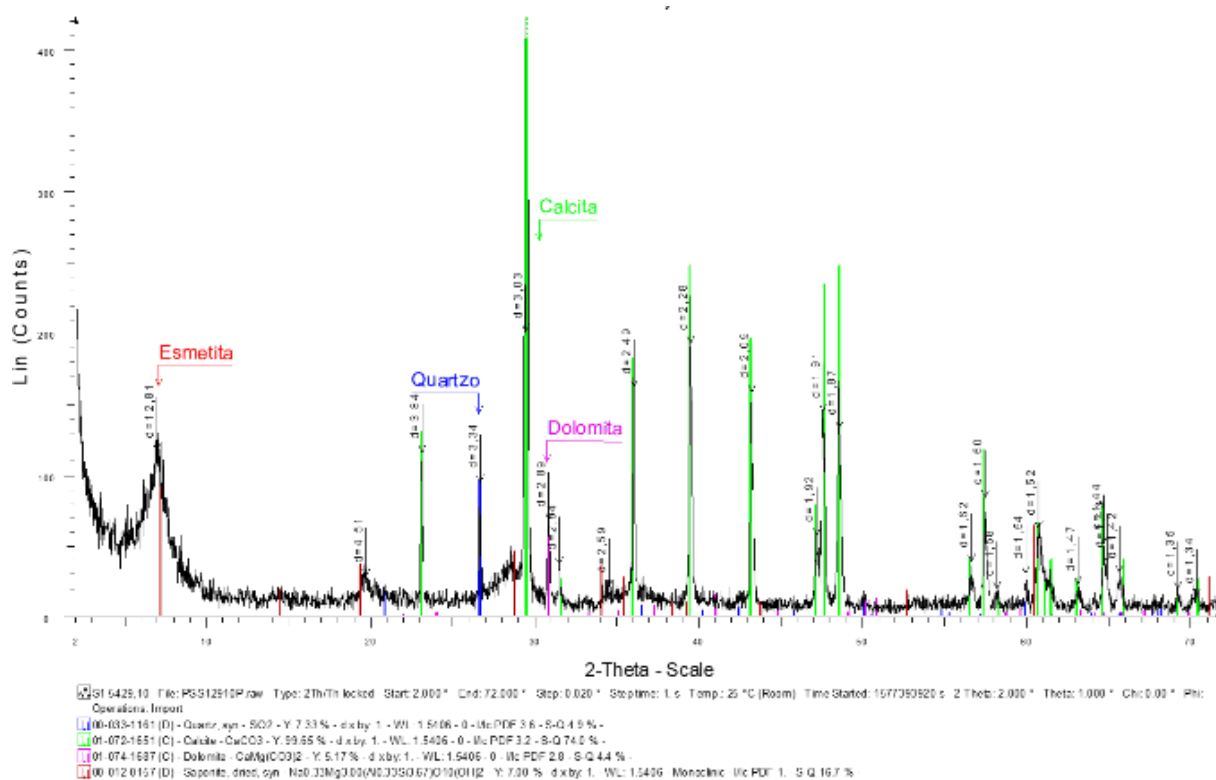


Figura 7: Difratoograma mostrando principais fases identificadas no intervalo 2910. Esmectita com pico principal em 12,8 Å.

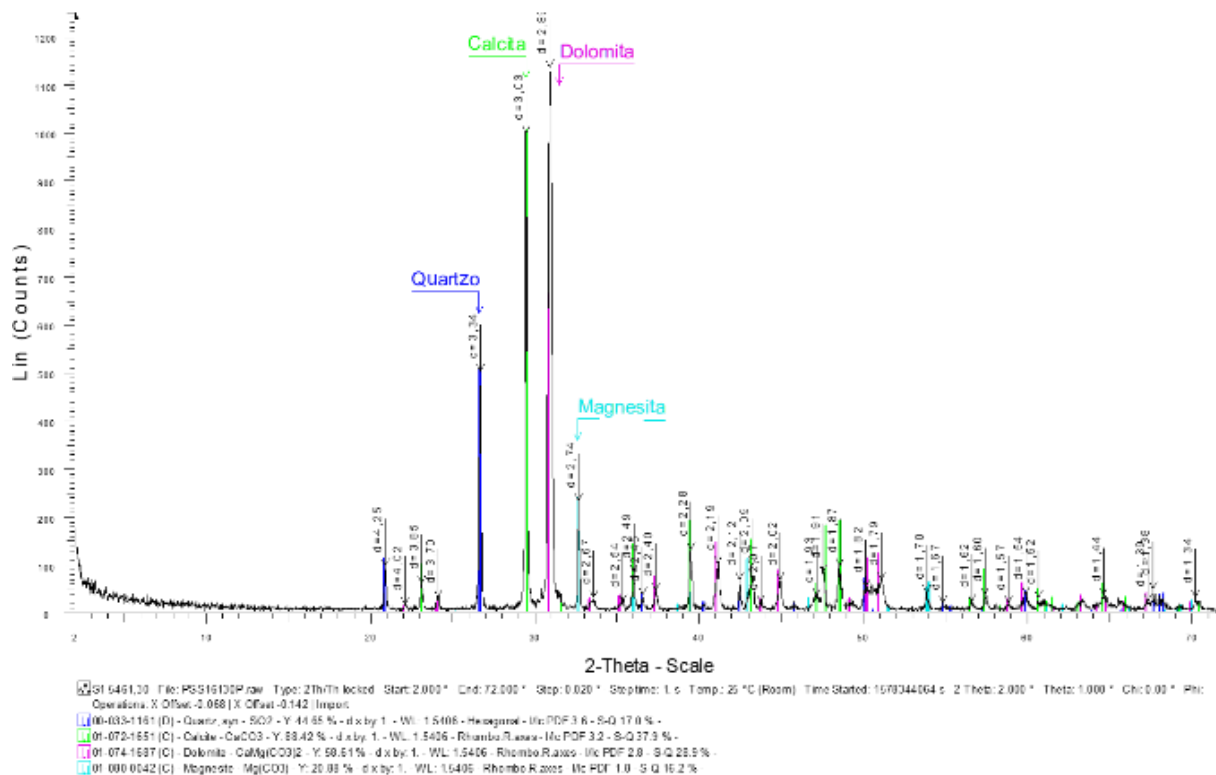


Figura 8: Difratoograma mostrando principais fases identificadas no intervalo 6130. Ausência de argilominerais e ocorrência de Magnesita, com pico principal em 2,74 Å.

5.2 Comportamento geoquímico

Neste trabalho, seis comportamentos geoquímicos foram identificadas (componente i a vi), utilizando 50 análises em uma seção selecionada da FBV destacada pela alta quantidade de argilominerais. Dentre estes, os três primeiros representam a composição principal das rochas da seção de estudo e tem maior relação com os litotipos ou fácies, enquanto os demais estão relacionados com minerais que ocorrem em menor quantidade ou desconsiderados na classificação em litotipos.

5.2.1 Comportamento i

Os elementos Al, K, Fe, Ti, Na e Mg e os minerais esmectita, mica/ilita e dolomita representam a quantidade e composição da matriz e minerais detríticos, singenéticos e diagenéticos associados a ela. A relação entre estes destaca-se em todos aspectos/escalas de avaliação utilizados neste trabalho. Todos estes elementos estão na composição da fração argilosa analisada, onde predomina esmectita do tipo saponita.

5.2.2 Comportamento ii

A relação direta entre calcita, CaO, Sr e Ba, vistos na avaliação geral e na maioria dos litotipos demonstra que estes elementos traço encontram-se nos principais componentes carbonáticos (esferulitos e shrebs calcíticos). A quantidade de calcita acompanha o tamanho destes componentes nos litotipos Cl, Fs, Ms, Cs e F. Diferenças entre CaO, Sr e Ba nos litotipos ou na escala de detalhe sugerem a presença destes elementos químicos em outras fases carbonáticas ou bioclastos fosfáticos.

5.2.3 Comportamento iii

SiO₂ apresenta relação inversa com todos elementos químicos do padrão i e esmectita. Estas relações, junto com a baixa correlação entre quartzo e Si em todos litotipos, com exceção do Ch, e relação direta de quartzo com Al demonstram associação do elemento com outros minerais e/ou outras formas de sílica na seção, identificada também em outros estudos (CARVALHO et al., 2022).

5.2.4 Comportamento iv

A relação inversa de kerolita com S, Fe, Ti e Na e direta com U e quartzo demonstra a composição de camadas onde ocorre Kr ou Kr-Sm. Condizente com estes resultados, nas amostras em que foi identificada pirita pela DRX, não foi identificado Kr, havendo somente

uma exceção (amostra 2270 Cs2). As baixas quantidades e a proximidade dos picos 001 de kerolita e mica/ilita mostram a necessidade de investigações detalhadas nas amostras destacadas.

5.2.5 Comportamento v

Zn tem pequena distribuição entre amostragens de mesmo intervalo, porém destaca-se, com valores elevados, nas frações argilosas e nas amostras 2270 F, 2270 Cs1, 3040 Cl, 3040 Cs1, 3095 Cl e 4060 Fs2. O elemento apresenta relação direta com Cr na maior parte da seção de estudo (exceção são os intervalos 2250, 2930 e 3095), mas baixa relação com estes outros metais, como U, Ni, Cr e Cu. Em alguns intervalos com alto Zn (2270, 3040 e 4060) foram identificados peloides argilosos. Estas ocorrências e relações diretas entre elementos, assim como a presença de Zn em litotipos argilosos e nas frações argilosas sugere que ele encontra-se nos argilominerais magnesianos. Nas ocorrências de destaque em litotipos Cs e F, o elemento provavelmente encontra-se em componentes englobados e preservados nos shrebs ou esferulitos grossos (p. ex. peloides argilosos).

5.2.6 Comportamento vi

A relação direta entre os elementos Y, Nb, Ni e Rb ($R > 8$), relação inversa destes com Zr e presença de dois principais ranges para todos estes elementos, demonstra um controle dado pelo mesmo processo. A razão Y/Zr destaca os dois ranges, havendo uma amostra com valor mais elevado (2260 Ms3). Nesta, destaca-se alta quantidade de esmectita e dolomita, além de grande quantidade de opacos, provavelmente pirita.

5.3 Metodologia aplicada às diferentes escalas

A relação entre elementos químicos e/ou minerais através da Pearson correlation R matrix foi obtida de forma mais rápida. Como exemplo, a relação direta entre esmectita, Mg e Na, e a relação inversa de kerolita com S, Ti e Fe, ambas condizentes com os resultados obtidos na DRX, com esmectita do tipo saponita e ausência de pirita onde ocorre kerolita. A utilização da classificação por litotipos permitiu identificar comportamentos principalmente para a mineralogia e os elementos maiores, com fácil avaliação através de gráficos boxplot. Como exemplo, os maiores valores de Al, Mg, K, Na, Fe e Ti associa-se com níveis com maior participação de argilominerais (Cl, Fs e Ms) e variações acompanhando o tamanho de esferulitos. A avaliação em escala de detalhe permitiu identificar particularidades

principalmente em relação ao conjunto geral, sendo mais facilmente identificadas através de gráficos de frequência ou de interpolação.

6. Conclusões

A análise da seção de estudo demonstrou composição químico/mineral de um sistema lacustre alcalino composto por variadas proporções de componentes carbonáticos, como esferulitos e shrebs, e matriz. A matriz é formada principalmente por esmectitas Mg (p. ex. saponita), mas está associada a minerais detríticos ou diagenéticos, como quartzo, calcita, dolomita, micas e pirita.

A classificação de litotipos adotada e a avaliação em escala de detalhe demonstrou correspondência entre os resultados de DRX e principais elementos maiores, enquanto os elementos traço demonstraram maior relação com processos deposicionais ou diagenéticos pontuais. Detalhamentos sobre a presença de detríticos, fósseis, peloides e minerais microcristalinos (quartzo, dolomita e calcita) não foram considerados na classificação, mas demonstraram influência no comportamento químico.

Seis comportamentos geoquímicos foram identificados. Os três primeiros apresentam maior relação com os litotipos da seção de estudo. São estes: i: relação direta entre quantidades de esmectita, dolomita, mica/ilita, Al, K, Fe, Ti, Na e Mg. Demonstra a composição, quantidade de matriz e minerais associados, destacando-se em níveis com maior participação de argilominerais (p. ex. claystones); ii: identificado através da relação direta de calcita, Ca, Sr e Ba. Representa o tamanho dos principais componentes carbonáticos nos litotipos. Variações entre estes são associadas a fases carbonáticas desconsideradas na classificação adotada, em menor quantidade ou bioclastos fosfáticos; iii: identificado pela diferença entre a distribuição de SiO₂ e quartzo. Indica a presença de diferentes formas de sílica na seção.

Os outros comportamentos relacionam-se a processos diagenéticos ou minerais em baixa quantidade e evidenciam a presença de níveis carbonáticos ou argilosos limitando setores nas rochas e preservando componentes durante soterramento. São estes: iv: relação inversa de kerolita ou Sm – Kr com pirita. Demonstra setores depositados sob condições geoquímicas diferenciadas e/ou preservados durante diagênese; v: relação direta de Zn com Cr, peloides argilosos, esmectitas ou Sm-Kr preservados em carbonatos. vi: relação direta de Nb, Ni, Rb e Y e inversa destes com Zr. Demonstra contribuição

detrítica e/ou preservação durante diagênese, e baixa permeabilidade/porosidade de laminitos;

A metodologia adotada identificou relações entre a química e a mineralogia, destacando-se diferentes fases de argilominerais magnesianos e levando a interpretações sobre processos deposicionais e diagenéticos. Os comportamentos identificados podem, a partir desta base, ser investigados de forma detalhada por outros métodos (p.ex. MEV, TFIR, DRX de detalhe) fazendo reuso do material utilizado nos TFs.

7. Referências

- ALMEIDA, F. F. M.; NEVES, B. B. B.; CARNEIRO, D.R, C. The origin and evolution of the South American Platform. **Earth-Science Reviews**, v. 50, p. 77–111, 2000.
- ALVARENGA, R. S. et al. Seismic characteristics and distribution of hydrothermal vent complexes in the Cretaceous offshore rift section of the Campos Basin, offshore Brazil. **Marine and Petroleum Geology**, v. 74, p. 12-25, 2016.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**, janeiro 2021 / Número 125, 40 p. 2021. <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2021/2021-01-boletim.pdf> (acesso em 29/09/2022).
- BOHACS, K. M., CARROLL, A. R., NEAL, J. E. & MANKIEWICZ P. J. Lake-basin type, source potential, and hydrocarbon character: an integrated-sequence-stratigraphic-geochemical framework. *In*: E. H. Gierlowski- Kordesch, K. R. Kelts (Eds.). Lake basins through space and time. **AAPG Studies in Geology 46**. Tulsa, Oklahoma, p. 3–34. 2000.
- BRADLEY, W. H., & FAHEY, J. J. **Occurrence of stevensite in the Green River Formation of Wyoming**: Amer. 1962.
- CALVO, J. P., ABDUL AZIZ, H., HILGEN, F. J., SANZ-RUBIO, E., & KRIJGSMAN, W. The Orera section (Calatayud Basin, NE Spain): a remarkable cyclically bedded lacustrine succession from the Spanish Miocene. **Towards the Balanced Management of the Geological Heritage in the New Millennium**, 186-192. 1999.
- CARVALHO, A.M.A., HAMON, Y., SOUZA JR., O.G., CARRAMAL, N.G., COLLARD, N. Facies and diagenesis distribution in an Aptian pre-salt carbonate reservoir of the Santos Basin, offshore Brazil: a comprehensive quantitative approach. **Mar. Petrol. Geol.**, 141, p. 25, 10.1016/j.marpetgeo.2022.105708105708. 2022.
- CHAHY, A., FRITZ, B., DUPLAY, J., WEBER, F., & LUCAS, J. Textural transition and genetic relationship between precursor stevensite and sepiolite in lacustrine sediments (Jbel Rhassoul, Morocco). *Clays and Clay Minerals*, 45(3), 378-389. 1997.
- CUEVAS, J., DE LA VILLA, R. V., RAMIREZ, S., PETIT, S., MEUNIER, A., & LEGUEY, S.. Chemistry of Mg smectites in lacustrine sediments from the Vicalvaro sepiolite deposit, Madrid Neogene Basin (Spain). **Clays and Clay Minerals**, 51(4), 457-472. 2003

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. Mineralogical Study of Levels with Magnesian Clay Minerals in the Santos Basin, Aptian Pre-Salt Brazil. **Minerals**, 11, 970. 2021. <https://doi.org/10.3390/min11090970>

DEOCAMPO, D. Authigenic clay minerals in lacustrine mudstones. **Special Paper of the Geological Society of America**. 515. 49-64. 10.1130/2015.2515(03). 2015.

FARIAS, F.; SZATMARI, P.; BAHNIUK, A.; FRANÇA, A.B. Evaporitic Carbonates in the Pre-Salt of Santos Basin—Genesis and Tectonic Implications. **Mar. Pet. Geol.**, 105, pp. 251-272, 10.1016/j.marpetgeo.2019.04.020. 2019.

GHILHEN, S. N.; COTRIM, M. E. B.; SAKATA, S. K.; SCAPIN, M. A. Application of the fundamental parameter method to the assessment of major and trace elements in soil and sediments from Osamu Utsumi uranium mine by WDXRF. *Int. Eng. J., Ouro Preto*, 72(4), 609-617. 2019.

GOMES, J. P.; BUNEVICH, R. B.; TEDESCHI, L. R.; TUCKER, M. E.; WHITAKER, F. F. Facies classification and patterns of lacustrine carbonate deposition of the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazilian Pre-salt. **Marine and Petroleum Geology**, v. 113, 2020.

HARDER, H. The role of magnesium in the formation of smectite minerals. **Chemical Geology**, 10(1), 31-39. 1972.

HARRIS, N.B. Evolution of the Congo rift basin, West Africa: an inorganic geochemical record in lacustrine shales. **Basin Research**, 12: 425–445. 2000

HERLINGER, R.; ZAMBONATO, E. E.; DE ROS, L. F. Influence of diagenesis on the quality of lower cretaceous pre-salt lacustrine carbonate reservoirs from northern Campos Basin, Offshore Brazil. **Journal of Sedimentary Research**, v. 87, n. 12, 2017.

KATZ, B.J. Factors controlling the development of lacustrine petroleum source rocks — an update. In: Huc, A.Y. (Ed.). *Palaeogeography, Palaeoclimate, and Source Rocks*. **AAPG Studies in Geology 40**. USA, Oklahoma, p. 61–70. 1995.

KHOURY, H. N., EBERL, D. D., & JONES, B. F. Origin of magnesium clays from the Amargosa Desert, Nevada. **Clays and Clay Minerals**, 30(5), 327-336. 1982.

LEITE, C.O.N.; SILVA, C. M. A.; DE ROS, L. F. Depositional and diagenetic processes in the pre-salt rift section of a Santos Basin Area, SE Brazil. **Journal of Sedimentary Research**, v. 90, n. 6, p. 584–608, 2020.

LIMA, B. E. M.; DE ROS, L. F. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. **Sedimentary Geology**, v. 383, p. 55–81, 2019.

MONDÉSIR, H., & DECARREAU, A. Synthèse entre 25 et 200 C de lizardites Ni-Mg. Mesure des coefficients de partage solide-solution aqueuse pour le couple Ni-Mg dans les lizardites. **Bulletin de minéralogie**, 110(4), 409-426. 1987.

MOREIRA, J. L. P. et al. Bacia de Santos. **Bol. Geosci. Petrobras**, v. 15, p. 53–549, 2007.

NASCIMENTO-DIAS, B. L. D., OLIVEIRA, D. F., & ANJOS, M. J. D.. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 39. 2017. <https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2017-0089>

NETTO, P.R.A.; POZO, M.; DA SILVA, M.D.; MEXIAS, A.S.; GOMES, M.E.B.; BORGHI, L.; RIOS-NETTO, A.M. Authigenic Mg-Clay Assemblages in the Barra Velha Formation (Upper Cretaceous) from Santos Basin (Brazil): The Role of Syngenetic and Diagenetic Process. **Appl. Clay Sci.**, 216, 106339. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106339>.

POZO, M., & CASAS, J. Origin of kerolite and associated Mg clays in palustrine-lacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain). **Clay Minerals**, 34(3), 395-418. 1999.

POZO, M.; CALVO, J.P. An Overview of Authigenic Magnesian Clays. **Minerals**. 8(11):520. 2018. <https://doi.org/10.3390/min8110520>

POZO, M.; GALÁN, E. Magnesian clay deposits: Mineralogy and origin. In **Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications**; Pozo, M., Galán, E., Eds.; Digilabs: Bari, Italy, pp.175–227, 2015.

ROWE, H.; HUGHES, N.; ROBINSON, K. The quantification and application of handheld energy-dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry. **Chemical Geology**, 324–325, 122–131. 2012.

TOSCA, N. J., & MASTERSON, A. L. Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25 C: Implications for early and late diagenesis. **Clay Minerals**, 49(2), 165-194. 2014.

TOSCA, N.J., WRIGHT, V.P. Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: a model for the origin of secondary porosity in the cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil. **Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.** 435, 33–46. 2018 doi:10.1144/sp435.1

WRIGHT, V.P., BARNETT, A.J. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. In: Bosence, D.W.J., Gibbons, K.A., Le Heron, D.P., Morgan, W.A., Pritchard, T., Vining, B.A. (Eds.), *Microbial Carbonates in Space and Time: Implications for Global Exploration and Production*. **Geol. Soc. London, Spec. Publ** 418. pp. 209–219. 2015. <https://doi.org/10.1144/SP418.3>.

PARTE II - ARTIGO

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL PATTERNS IN A PRE-SALT SECTION WITH MAGNESIAN CLAYS FROM THE BARRA VELHA FORMATION OF THE SANTOS BASIN, BRAZIL.

This is an automated message.

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL PATTERNS IN A PRE-SALT SECTION WITH MAGNESIAN CLAYS FROM THE BARRA VELHA FORMATION OF THE SANTOS BASIN, BRAZIL.

Dear HAUBERT, T. F. HAUBERT,

We have received the above referenced manuscript you submitted to Journal of South American Earth Sciences. It has been assigned the following manuscript number: SAMES-D-22-00502.

To track the status of your manuscript, please log in as an author at <https://www.editorialmanager.com/sames/>, and navigate to the "Submissions Being Processed" folder.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,
Journal of South American Earth Sciences

More information and support

You will find information relevant for you as an author on Elsevier's Author Hub: <https://www.elsevier.com/authors>

FAQ: How can I reset a forgotten password?
https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28452/supporthub/publishing/

For further assistance, please visit our customer service site: <https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>
Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about Editorial Manager via interactive tutorials. You can also talk 24/7 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email

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

#AU_SAMES#

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL PATTERNS IN A PRE-SALT SECTION
WITH MAGNESIAN CLAYS FROM THE BARRA VELHA FORMATION OF THE SANTOS
BASIN, BRAZIL

Thiago Friedrich HAUBERT^a, Norberto DANI^a, André Sampaio MEXIAS^a, Márcia Elisa Boscato GOMES^a, Maurício Dias da SILVA^a, Luis Adriano Carvalho da SILVA^a, Marcus Vinicius Dorneles REMUS^a, Lucas Bonan GOMES^a, Deborah DRIEMEYER^a, Luis Fernando DE ROS^a, Camila Wense RAMNANI^b.

^a Geoscience Institute - Federal University of Rio Grande do Sul - Porto Alegre, Brazil;

^b Petrobrás - Rio de Janeiro, Brazil.

* Correspondence: thiago_haubert@yahoo.com.br

ABSTRACT

The rocks of the SAG portion of the Barra Velha Formation (FBV) of the Brazilian pre-salt have a great scientific and economic interest in terms of their genesis, diagenetic evolution and relations between their mineralogical components with the formation of large hydrocarbon reservoirs. A visible characteristic of these rocks is their organization, formed by carbonate and clayey levels, usually in a succession of millimeter to centimeter levels. In this study 12 centimeter intervals collected over a 46 meter section, covering a 5,000 meter deep interval from a borehole in the Santos Basin, were selected. An adapted methodology was adopted to obtain textural and compositional data from each sample according to the succession of the various levels along the section and to produce mineralogical and geochemical data from very small samples. The main objective is to investigate along the sampled section the existence of mineralogical and geochemical patterns. Along the section, the detail analysis established the presence of 50 levels grouped into 8 different lithotypes that were subsequently analyzed by the powder technique by X-Ray Diffractometry and X-Ray Fluorescence spectrometry. The results show that the lithotypes are controlled by factors such as matrix/carbonate ratio, amount of relict minerals and later diagenetic modifications. Six mineralogical/geochemical patterns were delineated, among which are (1) direct correlation of the elements Na, Mg, K, Fe, Al and Ti with the lithotypes with higher amount of clays, consistent with the presence of saponite, (2) direct correlation of Ca, Sr and Ba with the carbonatic lithotypes and (3) with the exception of the chert lithotypes, the Si and quartz correlation is weak, demonstrating the association of Si with other minerals and/or other forms of silica in the section. The other three patterns suggest the contribution of detrital and fossil organisms or diagenetic minerals in low quantity and evidence the presence of carbonatic or clayey levels limiting sectors in the rocks and preserving components during burial, (4) inverse correlation of kerolite or kerolite-smectite interstratification with pyrite, (5) association of Zn with peloids or argillominerals, and, (6) direct correlation of Y, Rb, Nb and Ni, as well as negative correlation of these with Zr.

KEYWORDS: XRF-TF, Pre-Salt, Santos Basin, Clay Minerals, Carbonates.

INTRODUCTION

Several chemical and mineralogical studies have been conducted on lacustrine or evaporitic sedimentary deposits where Mg clay minerals occur. These studies have led to the understanding of relationships between these minerals, diagenetic processes and depositional environments (DEOCAMPO, 2015; POZO and CALVO, 2018), allowing the elaboration of models for deposits such as those of the Brazilian pre-salt.

The sag section of the Macabu Formations of the Campos Basin and the Barra Velha Formation (BVF) of the Santos Basin, of the Brazilian pre-salt, located at more than 5,000 m depth in the Atlantic Ocean (Fig. 1), present levels with high amounts of Mg argillominerals, identified as kerolite (Kr), stevensite, saponite, sepiolite, kerolite/smectite (Kr-Sm) and illite/smectite (FARIAS et al, 2019; SILVA et al., 2021; NETTO et al., 2021). Since the discovery of the giant Lula field in 2006, the identification of the paleoenvironment and diagenetic and hydrothermal processes in these formations are of great interest. Dissolution of magnesian clays has been associated with secondary porosity and shows a strong relationship with reservoirs (TOSCA and WRIGHT, 2018; WRIGHT and BARNETT 2015; LIMA and DE ROS, 2019). A robust petrographic characterization of these rocks has identified centimeter basic cycles defined by facies formed by basic textures and components: clays, carbonates (spherulites and shrubs) and laminites (HERLINGER, ZAMBONATO and DE ROS, 2017; LIMA and DE ROS, 2019; GOMES et al., 2020; LEITE, SILVA and DE ROS, 2020). Gomes et al. (2020) identified major element chemical patterns in samples from the BVF, as well as facies-related variations, but trace element geochemistry and detail assessment, especially of clayey levels, has been little explored.



Fig. 1. Location of the study area. The polygons on the southeast Brazilian coast (dashed line) represent the Santos (SB) and Campos (CB) Basin area. The black circle shows the location of the well under study.

The presence of high frequency cycles and the difficulty in obtaining samples through continuous drilling, with lateral samples usually available for studies in small quantities, demonstrate the importance of adaptations in geochemical investigation methodologies. The objective of this paper is to identify, by a simple and non-destructive technique, geochemical behaviors in a selected interval with clayey rocks of the BVF. X-Ray Fluorescence (XRF) analysis by the thin film (TF) technique allows the simultaneous use of the same type of slide assembly for X-ray diffractometry (XRD) and XRF analysis, avoiding the negative effect of uneven samples. The slides are produced from small amounts of sample allowing evaluation on a scale of detail and reuse of material in studies with other methodologies. The chemical-mineralogical results were associated with textural classification, identification of Mg smectites and petrographic detailing. Six behaviors were identified: (1) direct relationship of Al, K, Fe, Ti, Na and Mg with clay levels and matrix associated minerals (smectite, dolomite, mica/ilite); (2) direct relationship of Ca, Sr, Ba and calcite with carbonate levels and size of spherulites or shrubs; (3) weak correlation between Si and quartz; (4) inverse correlation of Kr or Kr-Sm interstratified with pyrite; (5) direct relationship of Zn with Cr, and association of Zn with peloids or clay minerals and; (6) direct relationship of Y, Nb, Ni and Rb and inverse of these with Zr. The first two behaviors represent the main textural variations of the rock, with the matrix composition consistent with the saponite composition, identified in the clay fraction. Behavior three demonstrates the association of Si with other minerals and/or other forms of silica in the section. The other three behaviors suggest preservation, or mineral formation, by limiting permeability/porosity by carbonate and clay components or levels.

MATERIALS AND METHODS

The object of this study is a 46 m section of a with drill core samples within the BVF at SB, with a targeted sampling of levels containing carbonates and magnesian clays. Along the borehole section, twelve centimeter intervals were selected for this work, nine clay-bearing and three from the lower portion of the section, where clays are absent (Fig 2A). The selection was made in order to represent the mineralogical diversities and main textures of the clay portion, characterized with XRD and qualitative petrography. After macroscopic visual description aided by a stereomicroscope (magnifying glass), the nine clay intervals were subdivided into centimeter or millimeter sections, and classified into 8 lithotypes equivalent to the in situ facies described by Carvalho et al. (2022). The detail description resulted in the individualization of 50 small samples: 45 representing the lithotypes; 1 representing interstitial material to shrubs; and 4 representing the lower portion of the section. The lithotypes were defined on a centimeter scale, distinguished from the facies by considering the size and quantity of the spherulites relative to the matrix in the Mg-clays with spherulites facies, the orientation of the carbonate laminations in the Laminite facies, and inclusion of the Chert lithotype (Table 1).

Table 1: in situ facies from Carvalho et al. (2022) and equivalence with adopted lithotype classification. n= number of separate samples for each lithotype.

Facie	Lithotype	Abbreviation	n
	Claystone	Cl	9
Mg-claystones with spherulites	Fine spherulstone	Fs	9
	Medium spherulstone	Ms	1
			0
	Coarse spherulstone	Cs	7
Shrubs	Fascicular calcite aggregates	F	4
Laminites	Horizontal laminated carbonate	Hcl	3
	Cross-laminated carbonate	Clc	1
Others	Chert	Ch	2

For each sample, a few milligrams of representative material was extracted and deposited on a slide for simultaneous analysis in XRD and XRF. The materials were disaggregated and pulverized with agate gral and pistil, mixed with a few drops of deionized

water and deposited on a glass base compatible with the sample holder of the XRD and XRF equipment (Fig. 2D). In only two samples (2250 and 2260), the clay fraction (<2 μm and <4 μm) was separated for a better visualization of the clay mineral peaks. As an example of the procedures adopted, the lithotypes, extraction sites and the results obtained are illustrated for the 2270 interval and presented in Fig. 2.

The obtained data were evaluated and correlated under different aspects/scales: i. The whole section, considering integrally the TF samples or separating the 46 samples from the clay portion and 4 samples from the lower portion; ii. At the scale of the lithotypes, considering the 8 established groups; iii. At the detail scale, considering the clay intervals in isolation. The identified patterns were described and evaluated to verify if they correspond to depositional or diagenetic processes. The methodology was evaluated as to the results in the three aspects/scales.

PETROGRAPHY

Qualitative thin-section petrography of the 12 intervals was used to identify textural and mineralogical variations in the core section. Detailed analyzes were performed to support the analysis and interpretation of the data set. Petrographic analyzes were performed under a polarized transmitted light microscope (MEIJI ML9000L) and thin sections were stained with alizarin Red-S hydrochloric solution to differentiate the carbonate mineral phases (cf. FRIEDMAN, 1959).

X-RAY DIFFRACTION (XRD)

X-ray diffractometry was performed using a Siemens (BRUKER AXS, Karlsruhe, Germany) diffractometer model D-5000 equipped with graphite monochromator in the secondary beam and fixed anode tube, operating at 40 kV and 30 mA (Cu $K\alpha$ radiation = 1.5406 Å), divergence and anti-scattering slits of 1° and 0.2 mm in the detector. A semi-quantitative analysis for each identified phase was evaluated using the Reference Intensity Ratio (RIR) method (HUBBARD and SNYDER, 1988). The clay fraction was separated by natural suspended deposition or centrifugation. Two oriented slides (air-dried, AD) were prepared, saturated in ethylene glycol (EG), and heated at 490 and 550°C (H). After heating the slides were EG and reanalyzed. This methodology was applied to similar rocks (DA

SILVA et al., 2021) and is described in Christidis and Koutsopoulou (2013), with modifications. The analysis of 50 samples were performed with TF an interval of $2.3 - 72^\circ 2\theta$, $ss = 0.05^\circ$, $st=1s$ and the fine fractions were performed with an interval of $2.3 - 72^\circ 2\theta$, $ss = 0.02^\circ$, $st= 5$ and $6s$.

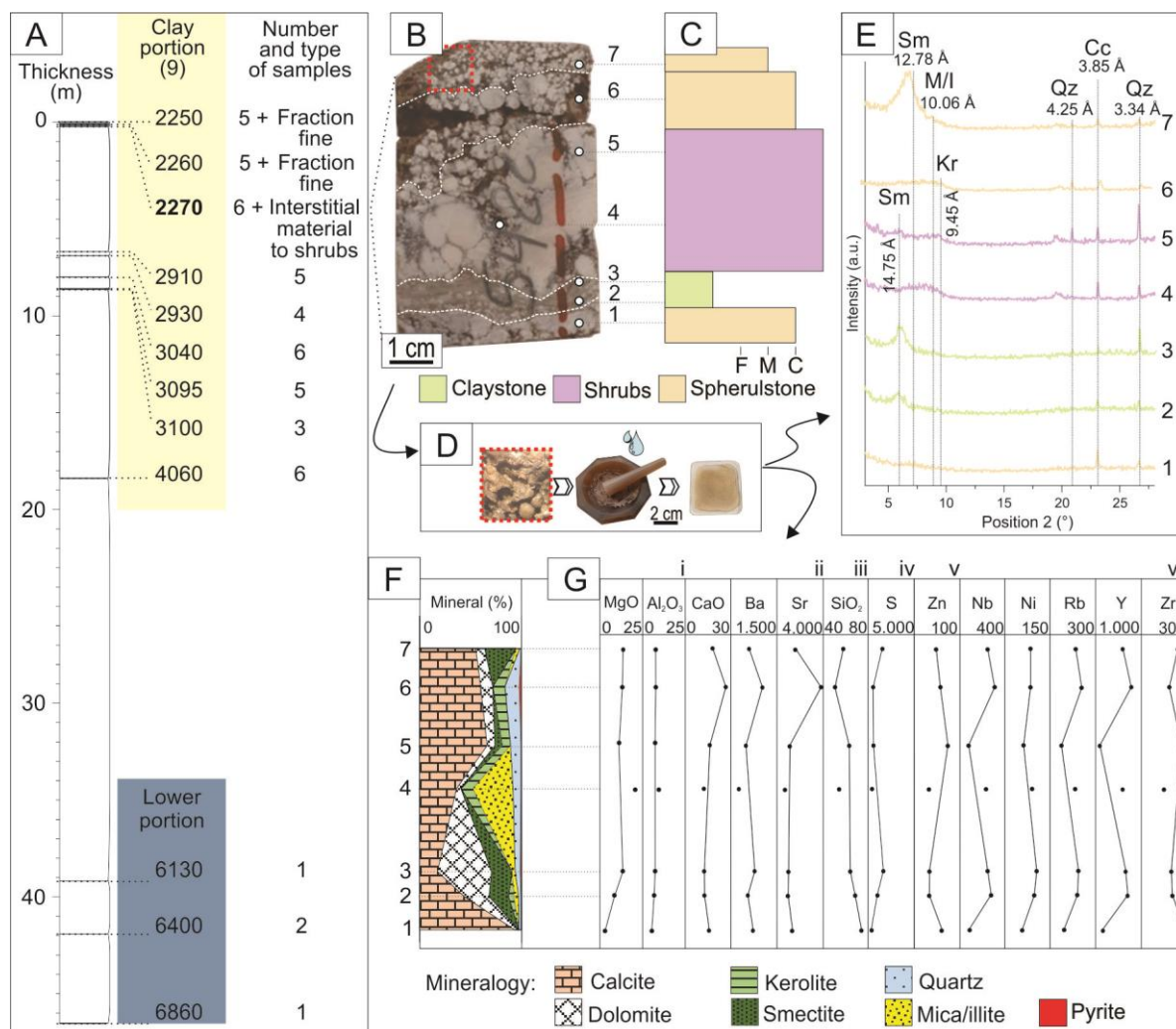


Fig. 2. Arrangement of the samples in the study section and scheme of the methodology employed at detail scale. A: position of selected intervals from the clay portion and samples from the lower portion of the well; number of separate samples from each interval + differentiated sampling. B: Samples from interval 2270. Dashed white lines mark the boundaries of the lithotypes and white circles the approximate location of the samplings. C: macroscopically defined lithotypes. D: TF preparation sequence with: separation of representative material (spherulites and clay matrix); grinding and mixing with deionized water in gral and; film deposition on glass slide compatible with XRD and XRF equipment. E: XRD stacked for comparison of results. F: representation of the mineralogy obtained with XRD. G: chemical results obtained with FRX. i - vi: behaviors identified in this work. Sample

4 represents only the material interstitial to the shubs. Cc – calcite. Kr – kerolite. M/I - Mica/illite. Qz – quartz. Sm – smectite.

WAVELENGTH DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE (WDXRF - TF)

Following the mineralogical XRD analysis, the slides with thin films were submitted to chemical analysis by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF) using a spectrometer model RIX 2000 RIGAKU Co (Tokyo, Japan), equipped with a Rh-anode X-ray tube, a 75 µm Be window, a 60 kV maximum acceleration voltage generator, a NaI(Tl) scintillation detector and a gas-flow proportional counter. A methodology adapted to thin films was created with the RIGAKU Co software facilities and two programs were implemented, both using calibration curves based in international rock standards AC-E, JF-1, STM-1, ZW-C, GSE, GSD and GSC (GOVINDARAJU, 1994). The first routine was used to evaluate the concentration (in weight %) of Si, Al, Mg, Ca, Na, K, Fe, Ti, Mn, P using the fundamental parameters (FP) method with standards and not considering the loss of ignition. In the FP method, the intensities that should be observed for the assumed composition are software-calculated and compared to the measured values at a significance level of 0.05 (NATGAA end BUENO, 2001; SCAPIN, 2003; TAKAHARA, 2017). The second routine of chemical analyses evaluate in the same slides the concentration (in ppm) of Cr, Ba, Rb, U, Pb, Y, Co, Ni, Cu, S, V, Zn, Ce, Zr, Nb, Th, Sr, Cl using empirical approach with standard calibration curve (LACHANCE and FERNAND, 1994).

RESULTS

PETROGRAPHY

Selected samples are formed mainly by laminated clay matrix, displaced and interrupted by post-depositionally growing carbonates forming spherulites (Fig. 3A) and subordinate shrubs. In addition to post-depositional growth of carbonates, continuous and regular laminations formed mainly by microcrystalline calcite occur, associated with spherulite relicts, bioclasts and thinner sheets of syngeneic matrix.

Spherulites are a common structure, ranging in size from 0.5 mm to 8 mm, with a rounded shape and a core where quartz grains and clays are observed. Less frequently, spherulites are asymmetric, lobed, irregular or transitional to shrubs. The shrubs occur between clay layers with spherulites, are larger than the spherulites (up to 1.3 cm in size), and generally show growth lines delineated by the inclusion of peloids and other particles deposited during their development. Near or interstitial to the shrubs occurs an absence or lesser amount of spherulites, dolomite, and brackish pyrite but high amounts of bioclasts, laminated clays with high birefringence or clays with a fibrous habit and low birefringence. Most of these carbonate components were recrystallized as triangular sectors, xenomorphic mosaics or blocky crystals.

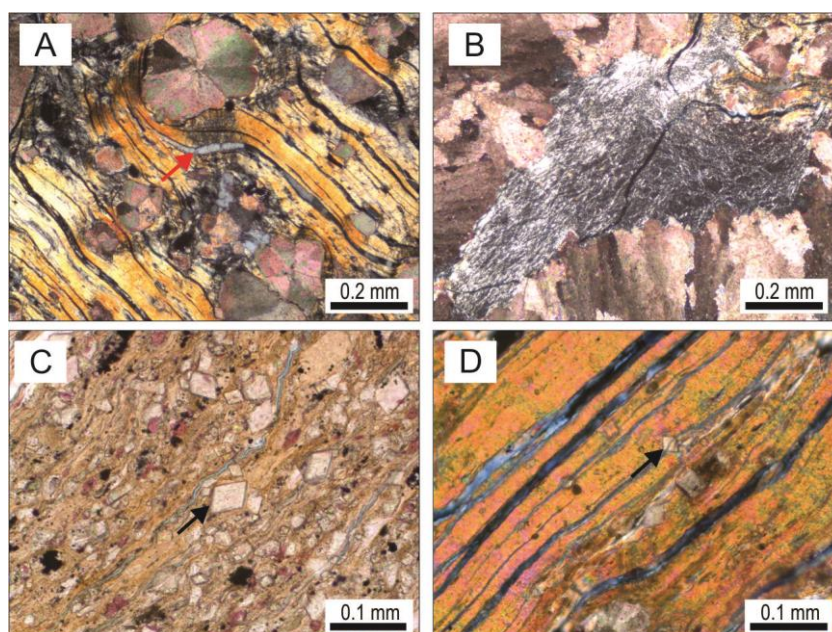


Fig. 3. Photomicrographs highlighting the main characteristics of the clays. A: sample 2910 Cs, clay matrix with lamellar habit and high birefringence, displaced and replaced by spherulites, with lobed shapes and recrystallization in sectors. Contraction fractures filled by

macrocrystalline quartz (XP) (red arrow); B: sample 2910 F, aggregate formed by clay with low birefringence and fibrous habit filling spaces between shrubs (XP); C: sample 2250 Ms1, clay matrix with massive habit, small dolomite rhombohedrons (black arrow), microcrystalline calcite (pink) and framboidal pyrite (black) (//P); D: sample 3095 CI, clay matrix with lamellar habit, high birefringence and low amount of dolomite rhombohedrons (black arrow) (XP).

The clay minerals that form the rock matrix have yellow, brown and greenish (//P) colors and occur predominantly in massive aggregates (Fig. 3C), laminated (Fig. 3A and D) or, less commonly, as fibrous aggregates with chaotic orientation (Fig. 3B). The fibrous habit clays have yellow or beige (//P) coloration and low birefringence (1st order), and are most common in association with shrubs. The clay minerals arranged in massive or lamellar structures present great variation in color and birefringence, commonly presenting darker shades, higher birefringence (3rd order) and greater amount of friable and microcrystalline pyrite, dolomite, calcite and quartz. All samples show rhombohedral or microcrystalline dolomite in the matrix, in different intensities. Microcrystalline calcite and quartz are also common associated with the matrix, as is microspherulitic chalcedony that is commonly present in continuous levels or nodules between clayey levels.

Porosity in most samples is negligible, limited to shrinkage fractures of the matrix clay minerals (Fig. 3A), rare irregular fractures that cut through spherulites, shrubs and the matrix, or even primary porosity between shrubs or larger spherulite particles. Complete replacement of clay minerals occurred in the lower portion of the profile, with subsequent formation of differentiated carbonates: magnesite (Fig. 4C), celled and barred dolomite, dawsonite, as well as quartz (Fig. 4A, B and C) and blocky dolomite, or secondary porosity (Fig. 4D).

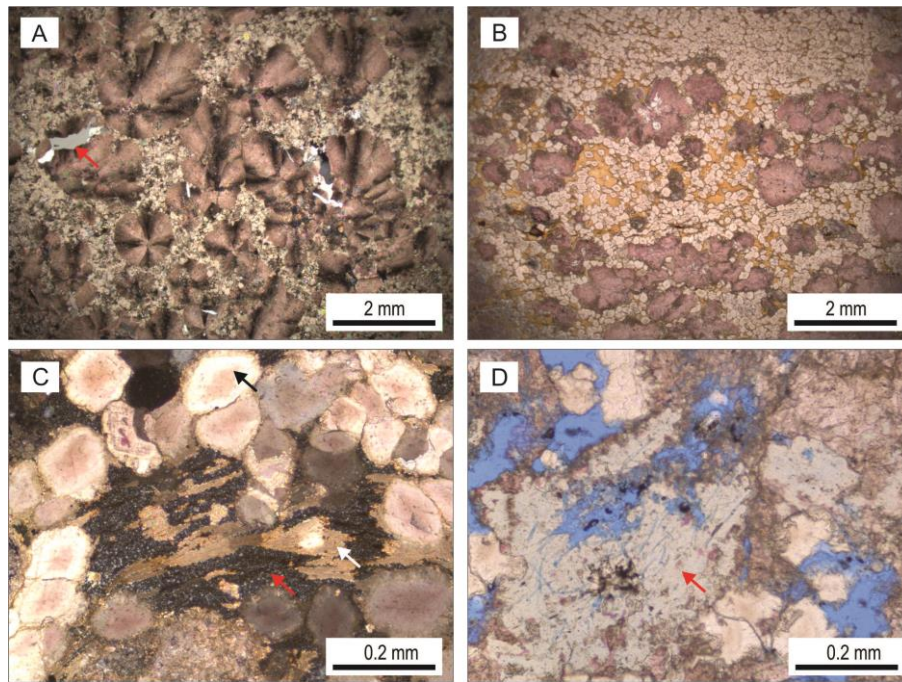


Fig. 4. Photomicrographs highlighting the main features at the lower portion of the profile. A: sample 6860, abundant dolomite replacing the original matrix, along with calcite spherulites cut locally by quartz veins (red arrow) (XP). B: sample 6130, dolomite (white) and silica (yellow) replacing the original matrix, along with calcite spherulites (pink) (//P). C: sample 6130, matrix replacement with dolomite (black arrow), microcrystalline silica (red arrow) and lamellar carbonate (magnesite, white arrow) (XP). D: sample 6400, matrix dissolution porosity (blue) and calcite spherulites partially filled with silica (red arrow) (//P).

Lithotypes

Eight lithotypes: claystone (Cl); fine spherulstone (Fs); medium spherulstone (Ms); coarse spherulstone (Cs); fascicular calcite aggregates or shrubs (F); horizontally laminated carbonate (Hlc); cross-laminated carbonate (Clc) and chert (Ch), were defined from textural variation using five macroscopic components: (1) Mg-clays; (2) spherulites; (3) shrubs; (4) laminated carbonate; and (5) macroscopically identifiable silica. These lithotypes are based on three in situ facies defined by Carvalho et al. (2022), distinguished by subdivisions without correspondence to differentiated depositional processes (Fig. 5 and Table 1). The adopted classification is equivalent to that presented by other authors for the same basin (WRIGHT and BARNETT, 2015; FARIAS et al., 2019; GOMES et al., 2020), for the Macabu Formation of the BC (LIMA and DE ROS, 2019) and the Pre-Salt of the Kwanza basins (SALLER et al., 2016).

Claystone and fine, medium and coarse spherulstones

These lithotypes correspond to the Mg-clay with spherulites facies, subdivided by Carvalho et al. (2022) into high and low spherulstones, and characterized by syngenetic laminated deposits consisting of magnesian clayminerals and spherulstones. Low amount, in this work, is equivalent to the Claystone (Cl) lithotype, characterized by the presence of spherulites in less than 50% proportion and less than 1 mm in size. The high quantity was subdivided according to the maximum size of the spherulites: smaller than 1 mm (Fine spherulstone, Fs), between 1 and 5 mm (Medium spherulstone, Ms) and > 5 mm (Coarse spherulstone, Cs).

Fascicular calcite crusts (shrubs, F)

This lithotype is characterized by the presence of shrubs, regardless of quantity, differing from the facies of Carvalho et al. (2022) characterized by a high quantity of shrubs, generally forming crusts. In the selected intervals, they occur in abrupt contact with Mg-clays with spherulites. The shrubs occur embedded in the clay matrix with high birefringence (samples 3040 F1 and 3040 F2), with well-preserved structure, several cements and clays with fibrous habit occupying interstitial space (sample 2270 F) or they may be laterally amalgamated and contain low amount of clays with fibrous habit in the interstitial space (sample 2910 F).

Laminites (Hlc and Clc)

The Hlc and Clc lithotypes are equivalent to the Laminites facies, characterized by the intercalation of flat parallel sheets with microcrystalline calcite, microcrystalline dolomite, magnesian argillominerals, organic matter and detrital components such as quartz, feldspar and micas (CARVALHO et al., 2022). In this work they occur as layers with a small amount of ostracod fossils, phosphate bioclasts and calcite microspherulites. The Clc lithotype differs from the Hlc by the occurrence of discontinuous carbonate sheets and at an angle to the horizontal stratification of the sample (Fig. 5, G).

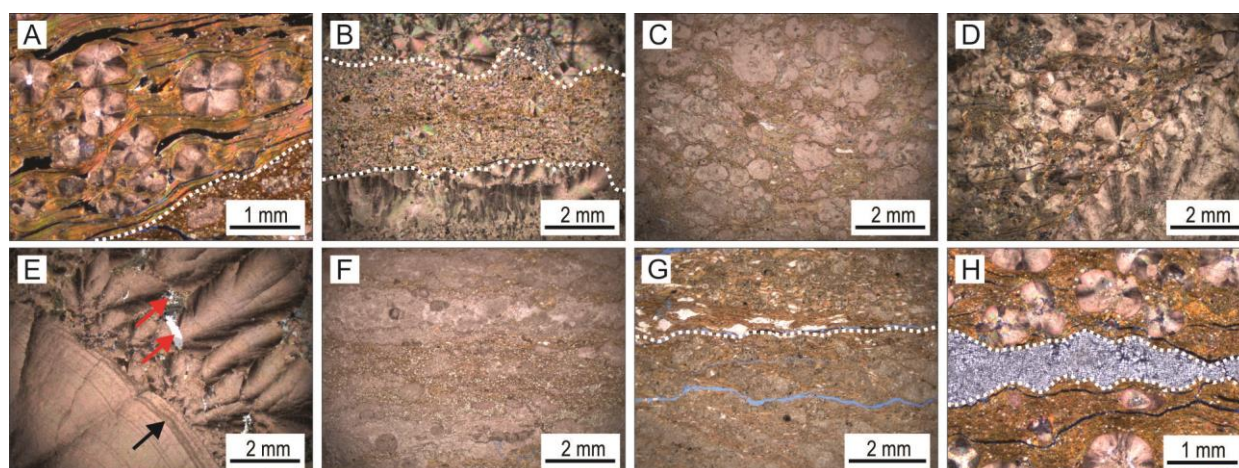


Fig. 5. Photomicrographs of the main aspects of the lithotypes. A: interval 3095, lithotype CI in the upper left portion (cross polarizers; XP). B: interval 2910, lithotype Fs in the center, between lithotype F in the lower portion, and Cs in the upper portion (XP). C: interval 2250, lithotype Ms (polarizers not crossed; //P). D: interval 2930, lithotype Cs with transitional spherulites to shrubs in the lower right corner and amalgamated spherulites (XP). E: interval 2270, lithotype F, with shrubs growth lines marked by microcrystalline calcite (black arrow), intergated porosity and quartz-filled fractures (red arrow) (XP). F: interval 3100, lithotype Hlc, calcitic sheets with various bioclasts and fossils, interspersed with sheets with clay matrix (//P). G: interval 4060, lithotype Clc in the lower portion, with thinner cross lamination (//P). H: interval 2260, lithotype Ch, microspherulitic chalcedony lens, between lithotype Ms below, and Fs above (XP). The dotted white line highlights the contact between some lithotypes. Calcite appears dyed pink while clays have brown, orange or yellow colors.

Chert

Unlike the other lithotypes, it has no corresponding facies, as it does not represent a specific paleoenvironmental condition, being associated with chemical precipitation. They are characterized by irregular millimeter levels with pure silica in the form of microspherulitic chalcedony (Fig. 5H). Two occurrences were sampled from the upper two intervals (2250 and 2260), with another occurrence in the upper portion of interval 2930 (not sampled).

Scale of detail

Intervals 2250, 2260 and 2270 of the upper portion of the section show predominance of lithotypes Fs, Ms, Cs and Ch, with an Hlc lithotype at 2250 and centimeter F lithotype disposed above CI at 2270. CI was sampled at two points and shows continuous submillimetric lamination marked by variation in the amount of clays and microcrystalline minerals (calcite, dolomite, quartz), corresponding to samples 2270 CI1 (below) and 2270 CI2 (above) (Fig. 2B). The material interstitial to the shrubs, corresponding to sample 2270 F(m), is composed of various cements and fibrous clays. This clay also occurs in lithotype F (Fig. 3B) and Cs of interval 2910, which shows more amalgamated carbonate components, lower amount of dolomite rhombohedra and higher amount of microcrystalline calcite.

Interval 2930 shows intercalation of centimeter Cs lithotypes (Cs1 and Cs2), with spherulites transitional to shrubs (Fig. 5D), CI lithotypes (CI1 and CI2) and Ch (not sampled), both millimeter Cs. This interval, like interval 4060, has a large amount of heterogeneously distributed detrital components. Interval 4060 presents an intermediate position in the evaluated section and presents a matrix formed by a mixture of yellowish brown clays, peloids, intraclasts, rare clay ooids of the same composition and microcrystalline calcite. The upper portion of the interval, corresponding to sample 4060 Fs2, is massive and has the largest amount of detrital. The central portion presents irregular laminations with the greatest amount of spherulites, defined by four lithotypes (CI1, Fs1, Hlc and CI2). The lower portion shows unique texture in the section, with cross stratification at low angle to the central set marked by thin and irregular lamination (Fig. 5, G).

Interval 3040 shows high amounts of microcrystalline calcite and dolomite near the matrix. Phosphatic bioclasts were identified in lithotype F, corresponding to sample 3040 F2, and presence of submillimetric laminae with variations in the amount of dolomite, blocose and zoned calcite, peloids occur in lithotype Ms, corresponding to sample 3040 Ms2. Interval 3095 presents, among the intervals, the best preservation of the original crystallographic orientation of the spherulites, higher amount of laminated matrix and low amount of microcrystalline minerals associated with it (Fig. 3, D). In this interval an abrupt variation between the lower lithotype, lithotype Ms, with more reddish coloration (//P), massive texture and higher amount of small dolomite rhombohedrons, opaque minerals and microcrystalline calcite; and lithotype CI that has laminated clays and presents well preserved spherulites, with macrocrystalline quartz replacing the core of the spherulites (Fig. 5A). The 3100 interval presents a predominance of laminites, highlighting the presence of a greater variety and quantity of fossils and bioclasts.

X-RAY DIFFRACTION

The semiquantitative values of minimum, maximum and average of the phases present for each lithotype and for the lower portion of the section were evaluated (Table 2). The sum of carbonates ($\Sigma_{carb} = cc + dl$), clay minerals ($\Sigma_{clay} = sm + kr + M/I$) and the ratio of the average value of calcite and dolomite (cc / dl) were also evaluated (Fig. 13). These results are detailed in the Appendix (Table A1, A2 and A3).

The mineralogy identified in the samples is mainly composed of calcite (Cc), smectites (Sm), dolomite (DI), quartz (Qz), mica/illite (M/I), kerolite (Kr) and pyrite (Py). Carbonates represent about 60% of the mineralogy, with Cc being the most abundant mineral, present in all samples. DI and Qz were not detected only in 5 of the 50 samples analyzed. The clays identified by XRD are mainly Sm (~12.5 - 15Å), followed by M/I (~10Å) which occurs in almost half of the samples (24/50). Kr (~9.45Å) or interstratified Kr-Sm was identified in few samples (12/50), occurring without Sm only in samples 2270 Cs2 (Fig. 2D), 2910 Cs1 and 4060 Hlc. Py was identified only in 8 of the 50 samples being absent or in low quantity in the samples sotosposed to the 2930 interval or in the samples in which Kr was detected (except in sample 2270 Cl2). Magnesian clayminerals were not detected only in samples 2270 Cs1, 2910 F and in the lower portion of the section, where the high amount of dolomite (DI ~ 50%) stands out.

Table 2. Main mineralogy obtained with XRD comparing the minimum (Mi), maximum (Ma) and average (Av) values among the 50 samples, highlighting the values of the lower portion of the section and lithotypes. Spherulstone (Sph), horizontal laminated carbonate (Hlc), cross-laminated carbonate (Clc).

	n	Calcite			Dolomite			Quartz			Smectite			Kerolite			Mica/Illite			Pyrite		
		Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma
Claystone (Cl)	9	15	32	60	0	17	53	0	5	10	19	37	64	0	2	12	0	5	10	0	1	4
Fine Sph. (Fs)	9	14	47	80	0	7	16	0	7	18	14	35	67	0	1	6	0	3	10	0	0	3
Medium Sph. (Ms)	10	16	44	69	1	13	47	2	9	26	16	32	64	0	0	2	0	2	9	0	0	2
Coarse Sph. (Cs)	7	60	74	94	1	6	12	2	5	14	0	9	22	0	4	12	0	2	6	0	0	2
Shrubs (F)	4	66	83	98	1	5	10	0	4	11	0	6	14	0	2	8	0	0	0	0	0	0
HLC	3	62	74	89	0	3	8	0	7	12	0	15	30	0	1	2	0	0	0	0	0	0
CLC	1		16			0			3			78			0			3			0	
Chert (Ch)	2	4	7	9	0	1	2	83	84	85	6	8	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bottom portion	4	15	36	45	37	54	79	6	10	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Average value	50		49			13			10			24			2			3			0	

Maximum	50	98	79	85	78	12	10	4
Minimum	50	4	0	0	0	0	0	0

Lithotypes

The lithotypes Cs, F and Hlc present the highest values of Cc, being the predominant mineral in all their samples. The samples of the Cl, Fs and Ms lithotypes show great variation in the amount of Cc (Cc = 14 - 80%). Cl and Ms show the highest average dolomite (DI (Av) ~ 15%) and contain samples that stand out for their high amount, such as 2260 Ms3, 2270 Cl2 and 3040 Cl (DI ~ 50%). The Cl, Fs, Ms and Clc lithotypes have the highest amounts of Sm and M/I. Kr is in higher amounts in the Cl, Cs and F lithotypes. Qz naturally stands out in the Ch lithotype (Qz (Av) = 84%), followed by Fs and Ms (Qz (Av) = 7 and 9%, respectively). Py shows the highest average in the Cl lithotype and was not identified in the Ch, F, Hlc and Clc lithotypes.

Detailed scale and clay fraction

Σ_{carb} and Σ_{clays} have an inverse relationship across the section, with concentrations varying between lithotypes in each interval. Samples from intervals 2270, 3040, and 3100 show more homogeneous values, with Σ_{carb} higher than Σ_{clays} in all samples. Intervals 4060 and 3095 have the highest Σ_{clays} , Sm and M/I values ($\Sigma_{carb} > 45\%$, Sm > 40%, M/I (Av) = 6%), while Kr stands out in intervals 2270 and 2910. Interval 2930 has the highest amount of pyrite and intervals 2910 and 4060 have the lowest DI values.

The clay fractions (<4 and <2 μm) show a predominance of Sm, but also small amounts of Cc, DI and M/I. Sample 2250 shows higher amounts of M/I and Cc compared to the same grain size in sample 2260. In the fraction <2 μm of sample 2260, M/I was not detected. Analysis performed by the method of Christidis and Koutsopoulou (2013) on these fractions resulted in the identification of smectite saponite in all samples, evidenced by the return of the peak at $d = 15\text{\AA}$ after heating to 550° followed by saturation with ethylene glycol.

MINERAL AND CHEMICAL CORRELATION

In order to analyze the relationship between chemistry and mineralogy, the set of results obtained with XRD and XRF of the 50 samples were arranged in a Pearson correlation R matrix (Table 3). The following correlations were highlighted:

Strong direct relationship ($R > 0.8$): Y, Rb, Ni and Nb; Fe_2O_3 , TiO_2 and K_2O (Fig. 6); Al_2O_3 with Na_2O and K_2O .

Average direct relationship ($0.6 > R > 0.8$): Na_2O , MgO and Smectite; Na_2O with K_2O , Cr and Cu; MgO with TiO_2 and Fe_2O_3 ; CaO with Sr, V and Calcite; Quartz with Al_2O_3 ; S with Fe_2O_3 , TiO_2 and pyrite; Al_2O_3 with Fe_2O_3 and pyrite; Kerolite with quartz and U;

Strong inverse relationship ($R < -0.8$): Zr with Y, Rb, Ni; MgO with SiO_2 .

Medium inverse relationship ($-0.8 < R < -0.6$): Zr with Nb; Kerolite with S, TiO_2 , Fe_2O_3 and Na_2O ; SiO_2 with Fe_2O_3 , TiO_2 and Na_2O ; Calcite with Al_2O_3 and K_2O .

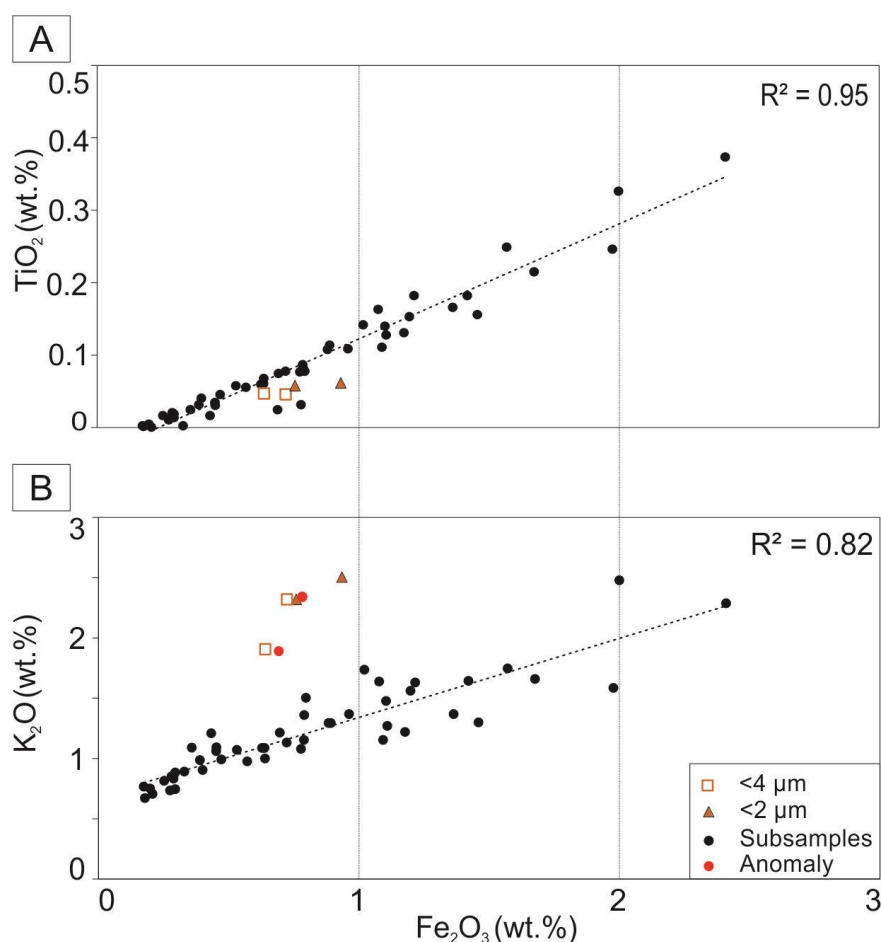


Fig. 6. Scatter plot showing amount of TiO_2 and K_2O relative to Fe_2O_3 (wt. %) in the samples, highlighting anomalous results (2250 Ch and 2260 Ch), clay fractions, trend line and determination index (R^2). Anomalous samples and clay fractions were not considered in the development of trend lines and R^2 calculations

Table 3. Pearson correlation matrix R with coefficient data of minerals, major and trace elements obtained with XRD and XRF. Values in bold indicate the most significant correlation coefficients.

wt. %										ppm																		% (DRX)									
S	A	T	F	M	M	C	N	K	P	C	B	R	U	P	Y	C	N	C	S	V	Z	C	Z	N	T	S	C	C	D	Q	S	K	M	P			
O ₂	O ₃	O ₂	O ₃	O	O	O	O	O	O ₅	r	a	b		b		o	i	u	s		n	e	r	b	h	r	l	A	O	T	M	R	/	Y			
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	X	Y	Z			
0	1.0																																				
1	-0.5	1.0																																			
2	-0.7	0.5	1.0																																		
3	-0.7	0.6	1.0	1.0																																	
4	-0.5	0.0	0.4	0.4	1.0																																
5	-0.9	0.5	0.7	0.6	0.4	1.0																															
6	-0.3	-0.4	0.0	0.0	0.4	0.0	1.0																														
7	-0.7	0.8	0.6	0.6	0.0	0.7	-0.3	1.0																													
8	-0.5	0.9	0.8	0.8	0.1	0.5	-0.4	0.7	1.0																												
9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	-0.3	0.1	0.0	1.0																											
A	-0.3	0.4	0.6	0.6	0.2	0.2	0.0	0.1	0.5	0.0	1.0																										
B	0.2	-0.5	-0.2	-0.3	0.2	-0.4	0.4	-0.4	-0.4	-0.1	-0.2	1.0																									
C	0.0	0.1	-0.1	-0.1	0.4	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.2	-0.1	0.1	1.0																								
D	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.1	0.0	-0.1	-0.1	0.2	0.0	0.0	0.1	1.0																							
E	0.2	-0.2	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.0	-0.2	-0.2	0.0	0.2	0.0	-0.2	0.1	1.0																						
F	0.1	0.1	-0.1	-0.1	0.2	0.0	-0.1	-0.1	0.1	0.2	-0.1	0.0	1.0	0.1	-0.3	1.0																					
G	-0.1	0.0	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.2	0.0	0.1	0.3	0.1	0.1	1.0																				
H	0.0	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	-0.4	0.2	0.3	0.2	0.0	-0.2	0.8	0.0	-0.3	0.9	0.1	1.0																			
I	-0.5	0.4	0.6	0.6	0.3	0.5	-0.1	0.4	0.5	0.0	0.3	-0.2	-0.1	-0.1	0.1	-0.1	0.1	0.0	1.0																		
J	-0.4	0.3	0.7	0.7	0.4	0.5	-0.1	0.3	0.4	0.2	0.4	-0.2	0.1	-0.1	-0.2	0.1	0.3	0.2	0.4	1.0																	
K	-0.4	0.4	0.5	0.4	0.0	0.5	-0.2	0.6	0.4	-0.1	0.2	-0.5	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.2	0.4	0.3	1.0																
L	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.2	-0.1	-0.3	0.1	0.1	0.4	-0.1	0.2	0.2	0.4	0.2	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	1.0															
M	0.0	0.0	0.3	0.3	0.1	0.0	0.1	-0.1	0.1	0.0	0.2	-0.1	-0.2	0.0	0.0	-0.2	0.0	-0.2	0.2	0.4	0.0	0.0	1.0														
N	0.0	-0.2	0.1	0.1	-0.2	-0.1	0.2	0.0	-0.1	-0.1	0.3	0.1	-0.8	0.0	0.3	-0.8	0.1	-0.8	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.2	1.0													
O	0.1	0.2	0.0	0.0	0.2	0.0	-0.1	-0.1	0.1	0.2	-0.1	-0.1	0.9	0.2	-0.3	1.0	0.1	0.9	-0.1	0.1	0.0	0.2	-0.2	-0.7	1.0												
P	0.0	-0.2	-0.1	-0.1	0.1	0.1	0.1	-0.1	-0.2	0.0	-0.1	0.1	0.1	0.0	0.2	-0.1	0.1	-0.2	0.0	0.0	-0.1	0.1	0.2	-0.1	-0.3	1.0											
Q	-0.1	-0.3	0.0	0.1	0.3	-0.1	0.6	-0.3	-0.2	-0.1	0.3	0.3	-0.1	0.1	0.1	-0.2	0.4	-0.4	0.0	0.0	-0.3	0.1	0.2	0.6	-0.2	0.1	1.0										
R	-0.2	-0.1	-0.2	-0.2	0.2	0.0	0.5	-0.1	-0.2	-0.2	-0.3	0.3	0.0	0.1	-0.1	0.0	-0.1	-0.2	0.0	-0.1	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	0.0	0.1	1.0										
S	0.1	-0.6	-0.4	-0.4	0.0	-0.3	0.6	-0.4	-0.6	-0.2	-0.3	0.4	0.0	0.1	0.4	-0.1	0.0	-0.3	-0.1	-0.4	-0.2	0.0	-0.2	0.0	-0.2	0.2	0.2	0.5	1.0								
T	0.3	-0.3	0.0	0.0	-0.1	-0.1	-0.3	-0.2	-0.1	0.1	0.0	-0.1	-0.1	0.0	-0.1	0.0	0.0	-0.1	0.2	-0.3	-0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	-0.1	-0.5	-0.4	1.0								
U	0.3	0.6	-0.1	0.0	-0.3	-0.3	-0.5	0.1	0.4	0.0	0.2	-0.2	0.1	0.0	-0.1	0.2	-0.1	0.3	-0.1	-0.2	-0.1	0.2	-0.1	0.0	0.2	-0.3	-0.1	-0.2	-0.4	-0.1	1.0						
V	-0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.6	-0.1	0.6	0.3	0.2	0.1	-0.2	0.0	-0.2	0.0	0.2	0.1	0.2	0.5	0.5	-0.2	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.0	-0.5	-0.3	-0.2	1.0							
X	0.5	-0.5	-0.7	-0.6	-0.3	-0.5	0.0	-0.6	-0.5	-0.1	0.0	0.4	0.4	0.6	-0.3	0.4	-0.1	0.3	-0.5	-0.7	-0.1	0.4	-	-0.5	0.4	-0.1	0.3	0.0	-0.3	0.0	0.6	-0.3	1.0				
Y	0.0	0.2	-0.1	-0.1	-0.4	0.2	-0.4	0.1	0.0	-0.1	-0.3	-0.3	0.0	0.2	0.0	0.0	-0.1	0.1	0.1	-0.3	0.2	-0.1	-0.1	-0.1	0.0	0.2	-0.2	0.2	0.0	-0.2	0.1	-0.3	0.5	1.0			
Z	-0.3	0.6	0.5	0.5	-0.5	0.3	-0.1	0.3	0.5	0.1	0.5	-0.2	-0.3	-0.1	-0.3	-0.2	0.0	0.2	0.4	0.6	0.4	0.2	-0.2	0.2	0.0	-0.4	-0.1	-0.2	0.1	-0.3	0.4	-0.1	-	0.5	1.0		

MAJOR ELEMENTS

In all lithotypes silica is present. The lower portion of the study section, compared to the clay portion, has lower values for all major elements, with the exception of SiO_2 which has high values (Fig. 7). In the clay portion, CaO , MgO and Al_2O_3 have high and very close values, with Al_2O_3 slightly below. Na_2O , K_2O and Fe_2O_3 present medium values and P_2O_5 , TiO_2 and MnO low values. MnO has the lowest values and TiO_2 shows very similar distribution to Fe_2O_3 , but an order of magnitude lower. These results are detailed in the Appendix (Table A4).

Lithotypes

Five behaviors were identified in the lithotypes:

- a. Al_2O_3 , K_2O , MgO , Na_2O , Fe_2O_3 and TiO_2 (Fig. 7C, E, F, H and I);
- b. CaO (Fig. 7B);
- c. SiO_2 (Fig. 7A);
- d. P_2O_5 (Fig. 7D);
- e. MnO (Fig. 7G).

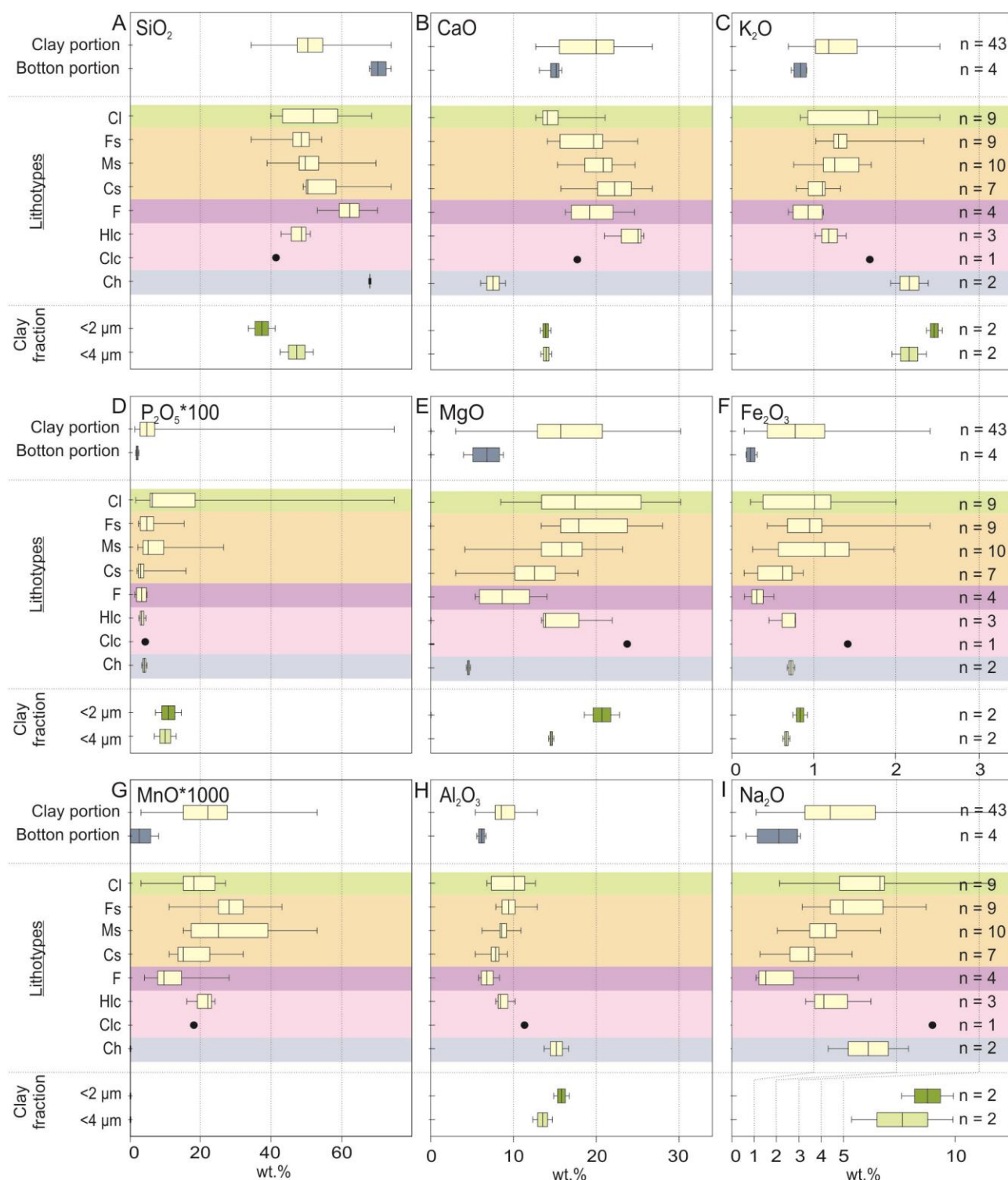


Fig. 7. Boxplot graphs with values of: A: SiO₂, B: CaO, C: K₂O, D: P₂O₅ *100, E: MgO, F: Fe₂O₃, G: MnO *1000, H: Al₂O₃ and I: Na₂O (% by weight). Distribution into groups formed by samples from the clay portion and lower portion, lithotypes and clay fraction (<2 and <4 μm). Lithotypes: Cl = claystone; Fs = fine spherulstone; Ms = medium spherulstone; Cs = coarse spherulstone; F = shrubs; Hlc = horizontally laminated carbonate; Clc = cross laminated carbonate; Ch = chert. The clay portion does not include chert samples. Clay

fractions corresponding to sampling performed at intervals 2250 and 2260. n = number of samples.

In the Cl, Fs, Ms, Cs and F lithotypes, the increase in the size of the spherulites is accompanied by increases in the medians of CaO and SiO₂, as well as decreases in the medians of the “a” behavior elements. Minor variations from these behaviors occur: larger median of Fe₂O₃ and TiO₂ in the Ms lithotype (Fig. 7F); smaller median of MgO (Fig. 7E) and larger median of SiO₂ in the Cl lithotype; and smaller median of CaO in the F lithotype. MnO shows similar distribution to “a” behavior elements for these lithotypes, differing by lower values in the Cl lithotype. P₂O₅ has low variation among lithotypes but stands out in samples from the Cl, Fs, Ms and Cs lithotypes.

Among the laminites (lithotypes Hlc and Clc) there are intermediate and close values for P₂O₅ and MnO. The Hlc lithotype presents the highest median for CaO, as well as medians close to those of the Cs and Ms lithotypes for all elements of the “a” behavior and for SiO₂. Compared to Hlc, the Clc lithotype has higher values for the “a” behavior elements but lower for SiO₂ and CaO. The Ch lithotype shows particular chemical distribution, with high Al₂O₃ and K₂O, medium Fe₂O₃, TiO₂, Na₂O and P₂O₅, and low MgO, CaO and MnO.

Detailed scale and clay fraction

The Na₂O value is highest in the 4060 interval, and MgO shows higher and prominent values relative to Al₂O₃ in the 3095 and 4060 intervals. The intervals 2270, 2910 and 3100 have low values of Fe₂O₃ and TiO₂ in relation to K₂O. P₂O₅ has prominent values in the intervals 2260, 2270 and 3095 (Fig. 13).

Among the clay fractions, SiO₂ and CaO have value below the median of the clay portion of the study section. For the former there is a decrease in values with decreasing grain size (variation of approximately 10%), while the latter shows practically no variation with respect to the grain size fraction or samples (Fig. 7A and B). The elements of behavior “a” present an increase in value with decreasing granulometry. Among these, K₂O, Al₂O₃ and Na₂O present higher values in relation to the medians of the clay portion, with Na₂O more prominent, while the other elements present values close to the median. MnO and TiO₂ are in low concentrations in all fractions (Fig. 7).

TRACE ELEMENTS

As with the major elements, the trace element evaluations were performed qualitatively. These results may reflect depositional, diagenetic and hydrothermal processes according to the geochemical behavior of each element. The lower portion of the study section, compared to the clay portion, shows lower values for most elements (Fig. 8A and Fig. 9), close values for Sr, Ba and Zn (Fig. 8B and C and Fig. 9A) and higher for Zr (Fig. 9C). These results are detailed in the Appendix (Table A5).

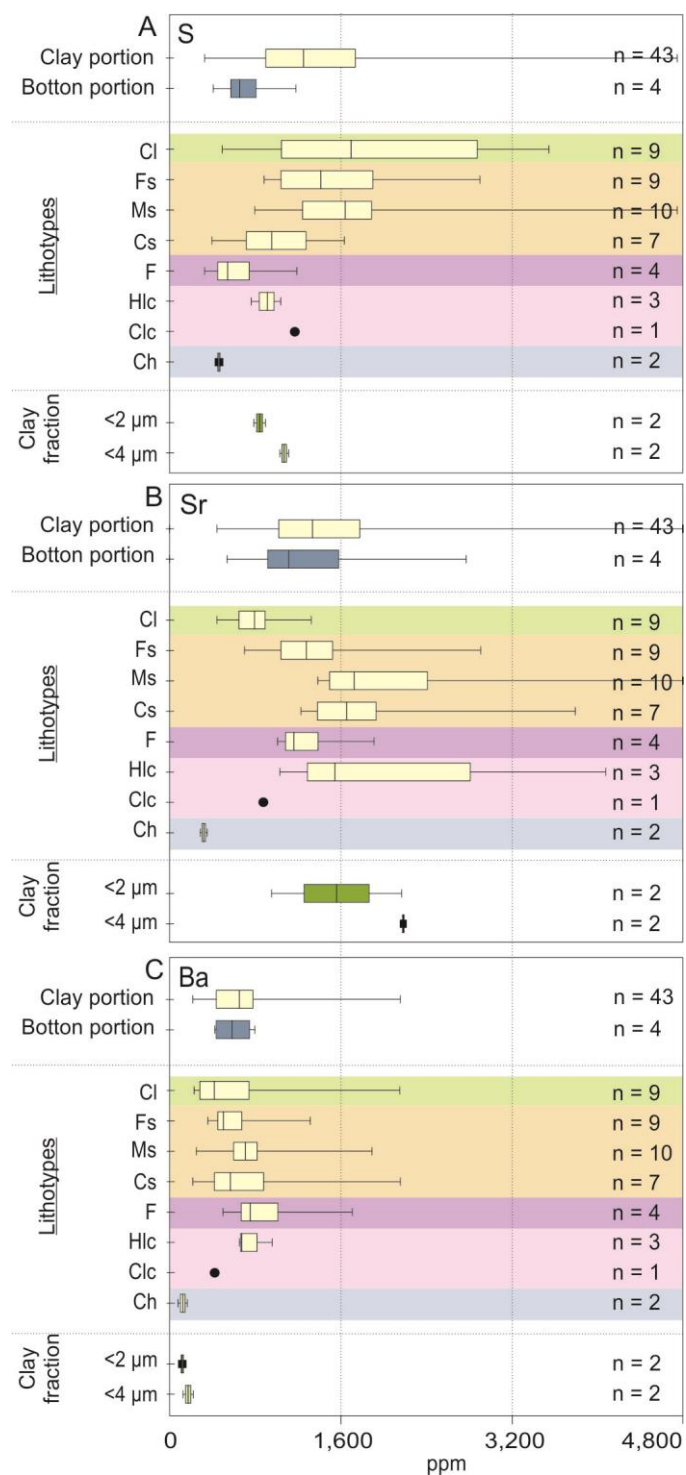


Fig. 8. Boxplots graphs with values of: A: S, B: Sr and C: Ba (ppm). Distribution in groups formed by samples from the clay portion and lower portion, lithotypes and clay fraction (<2 and <4 μm). Lithotypes: Cl = claystone; Fs = fine spherulstone; Ms = medium spherulstone; Cs = coarse spherulstone; F = shruvs; Hlc = horizontally laminated carbonate; Clc = cross laminated carbonate; Ch = chert. The clay portion does not include chert samples. Clay fractions corresponding to sampling performed at intervals 2250 and 2260. n = number of samples.

Among the High Field Strength Elements (HFSE) analyzed are: Nb, Th, U and Zr. These show varied behavior in the overall set. U and Th show very low values (U and Th < 20 ppm), with many samples having a value below the detection limit. Nb presents intermediate values, between 2 and 302 ppm and Zr presents higher values, distributed in two ranges: i. Zr = 50 - 300 ppm (n = 28/50); ii. 350 - 750 ppm (n = 22/50).

Among the Transition Trace Elements (TTE) analyzed are: Co, Cu, Zn, V, Cr, Ni, and Y. Of these, Co, V and Cr, as well as Pb, have very low values, with many samples having values below the detection limit. Zn and Cu have values generally in the range 30 to 60 ppm and Ni generally in the range 30 to 150 ppm. Y shows values distributed in two ranges: i. Y = 500 - 750 ppm (24/50); ii. Y < 100 ppm (22/50), with only four samples having values between these ranges.

The Large Ion Lithophile Elements (LILE) analyzed are: Ba, K, Na, Rb and Sr. Among these there is a direct relationship of Ba with Sr and between K_2O and Na_2O (Fig. 13). Rb has a direct relationship with the elements Y, Nb and Ni and, like these, has values distributed in two ranges: i. Rb = 0 - 50 ppm (22/50); ii. Rb > 150 ppm (26/50), with only two samples with values between these ranges.

Lithotypes

The trace elements exhibit more diverse distribution patterns compared to the major elements in the lithotypes. Nb, Rb, Y, Zr, Zn, Cu and Cl show large variance within the set of each lithotype, while S, Sr, Ba, V and Ni show smaller variances (Fig. 8 and 9). Five behaviors were identified according to the median values in the lithotypes:

- a. (Sr, Ba) higher median in the Ms, Cs and Hlc lithotypes. Lower median in the Ch, Cl and Clc lithotypes. The F lithotype has highest median of Ba.
- b. (Nb, Y, Rb, Ni) median highest in the Ch, Cl, Ms and Cs lithotypes, and lowest in the laminites. Ni, Y and Rb show lower values in the Ms lithotype, while Nb in the Fs lithotype.
- c. (Zr) highest median in the laminites and in the lower portion. Lower median in the Ch, Cl and Cs lithotypes.
- d. (Zn) highest median in the Cs lithotype. Lower medians in laminites and F.
- e. (S) has similar behavior to Fe_2O_3 , with higher medians in Cl, Fs, Ms and lower medians in F, Ch.

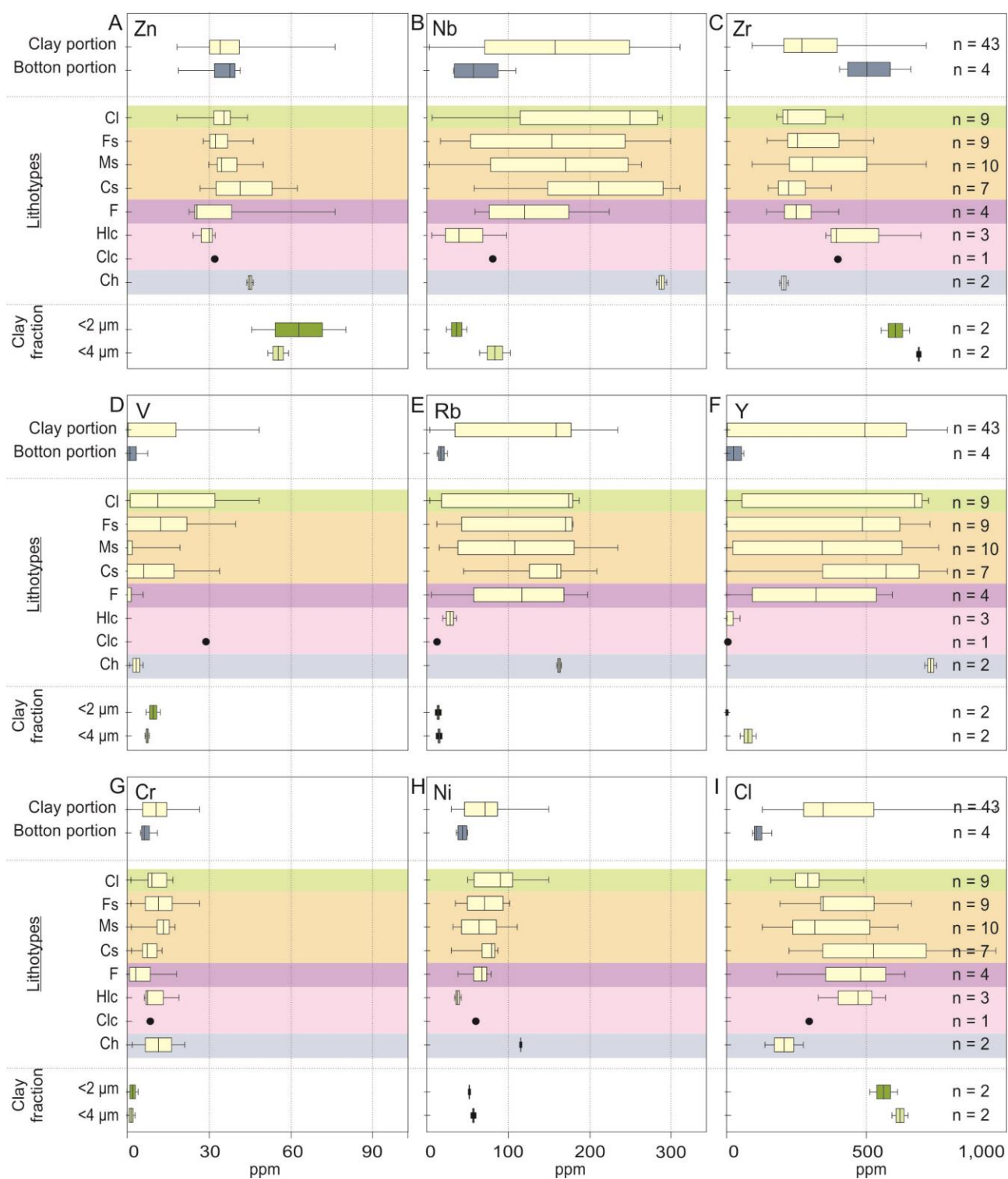


Fig. 9. Boxplots graphs with values of: A: Zn, B: Nb, C: Zr, D: V, E: Rb, F: Y, G: Cr, H: Ni and I: Cl (ppm). Distribution into groups formed by samples from the clay portion and lower portion, lithotypes and clay fraction (<2 and <4 μm). Lithotypes: Cl = claystone; Fs = fine spherulstone; Ms = medium spherulstone; Cs = coarse spherulstone; F = shrubs; Hlc = horizontally laminated carbonate; Clc = cross laminated carbonate; Ch = chert. The clay portion does not include chert samples. Clay fractions corresponding to sampling performed at intervals 2250 and 2260. n = number of samples.

Scale of detail and clay fraction

Zn and V show low variance in the values obtained for each interval, but there are samples that stand out in these sets (e.g. sample 2270 F for Zn). The upper intervals (2250, 2260 and 2270) show higher Sr values and interval 2910, the highest Ba values. Rb shows lower values in the 4060 interval (except in sample 4060 Fs2).

The clay fraction shows low variability for most trace elements. Th and V values increase with decreasing grain size, while Nb, Zr, S, Ba, Ni, Cu, Y, Cl and Pb values decrease. Cr, U, Co and Ce are practically absent in all fractions and the elements Zn and Sr show varied behavior in the samples. In sample 2260 there is a decrease in the concentration of these elements with the reduction of the granulometry while in sample 2250 the Zn value increases and the Sr value practically does not vary.

XRF-TF METHOD AT DIFFERENT SCALES

The relationship between chemical elements and/or minerals through Pearson correlation R matrix was obtained more quickly. As an example, the direct relationship between smectite, Mg and Na, and the inverse relationship of kerolite with S, Ti and Fe, both consistent with the results obtained in XRD, with saponite-type smectite and absence of pyrite where kerolite occurs. The use of lithotype classification allowed us to identify behaviors mainly for mineralogy and major elements, with easy evaluation through boxplot graphs. As an example, the higher values of Al, Mg, K, Na, Fe and Ti are associated with levels with higher participation of argillominerals (Cl, Fs and Ms) and variations following the size of spherulites (Fig. 7). The evaluation at detail scale allowed to identify particularities mainly in relation to the general set, being more easily identified through frequency graphs (Fig. 2, F) or interpolation (Fig. 6, 10 and 13).

DISCUSSION

This work aims to identify, by simple and non-destructive method, geochemical behaviors or patterns in a clay section of the BVF. Magnesian clayminerals, mainly smectites, form the rock matrix. Along with or replacing these, calcite, quartz, dolomite, micas and pyrite occur in varying proportions (Fig. 3 and Table 2). The main carbonate components of the rock are composed of calcite (Fig. 5 and Table 2) but, like quartz and dolomite, this mineral has several forms of occurrence and its origins are the subject of intense debate (TOSCA and WRIGHT, 2015; SALLER et al, 2016; FARIAS et al, 2019; LIMA and DE ROS, 2019; DA SILVA et al, 2021; CARVALHO et al, 2022). Pyrite is associated with bacterial sulfate reduction in an anoxic eodiagenetic environment or hydrothermalism and mica/illite abundance is related to detrital contribution (LIMA and DE ROS, 2019).

The secondary porosity and the absence of clays in the lower portion of the section (Table 2 and Fig. 4) are a result of matrix dissolution and evidenced by the reduction in the concentration of all major elements except SiO₂ (Fig. 7). The characteristics of magnesian clayminerals were summarized by Pozo and Galán (2015) who demonstrated controls given by pH, salinity, Mg/Si ratio, and availability of detrital elements and/or constituents. Variations in pH during eodiagenesis generate dissolution or neoformation of these clayminerals (LIMA and DE ROS, 2019; PIETZSCH et al., 2020), in addition to partial or total replacement by dolomite and silica (TOSCA and WRIGHT, 2018). In some cases, however, dolomite and quartz have hydrothermal origins (LIMA and DE ROS, 2020).

EVALUATION APPLIED TO LITHOTYPES

The lithotype classification adopted is equivalent to those proposed by several authors for BVF, Macabu and Kansas Formation, but disregards the presence of minerals such as quartz, dolomite, microcrystalline calcite, mica/illite and pyrite. The major elements represent the ratio of the matrix, and minerals associated with it (corresponding to Al, Mg, K, Na, Fe and Ti), to the carbonates (corresponding to Ca) in the lithotypes. The scatter in the values of these elements and the variations in the slope of trend lines between K, Na and $\sum \text{Clays} \times \text{Al}$ (Fig. 10D, E and F) may be related to variations in the composition of the clayminerals, the amounts of detrital or diagenetic modifications. Most of the trace elements, P₂O₅ and MnO show great dispersion and absence of relationship with the lithotypes (Fig. 9

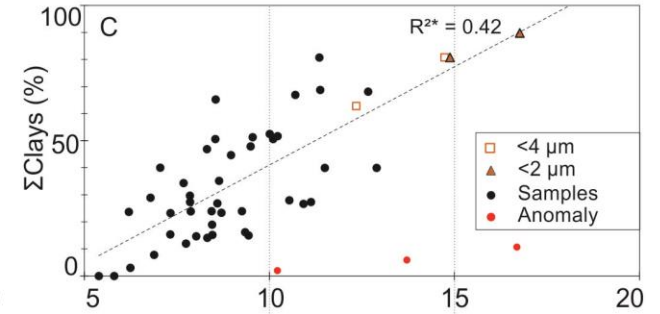
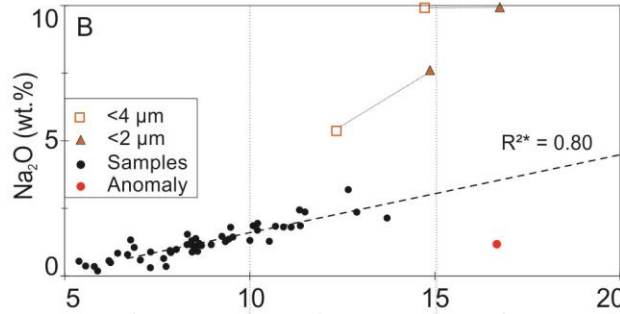
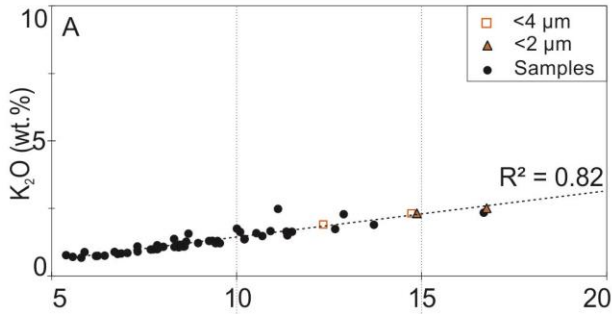
and Fig. 7D and G), demonstrating that they compose minerals in low quantities or disregarded in the classification of the lithotypes.

In the lithotypes defined by the presence of spherulites and shrubs (Cl, Fs, Ms, Cs and F) an inverse relationship occurs between the elements that correspond to the matrix and the size of the carbonate components (from fine spherulite to shrubs). The Cl, Fs and Ms lithotypes have the highest amounts of Al, Mg, K, Na, Fe and Ti, similar amounts of calcite and smectite and similar K, Na and Σ Clays X Al trend lines. Samples with high amounts of dolomite (2260 Ms3, 2270 Cl2, 3040 Cl and 3095 Fs2) occur in these lithotypes, along with high S, Y, P, Mn content and absence of kerolite (Fig. 13). Petrographic evaluation of these levels demonstrates occurrence of variations in the amount of clays, quartz, calcite and microcrystalline dolomite rhombohedrons at millimeter intervals (Fig. 12A (a), B (b)), justifying chemical and mineral variations between samples 2270 Cl1 and 2270 Cl2 (Fig. 2F and G) or 2250 Ms1 and 2250 Ms2, separated from the same lithotype. The Cs and F lithotypes also demonstrate similar chemical-mineral relationships, seen in the amounts of calcite, dolomite, quartz, smectite, kerolite and in the trend lines of K and Σ Clays X Al (Table 2, Fig. 7 and Fig. 10).

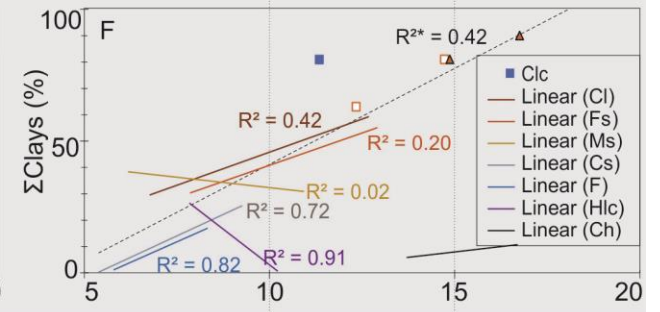
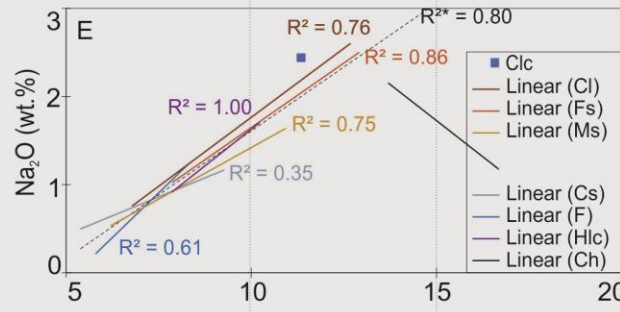
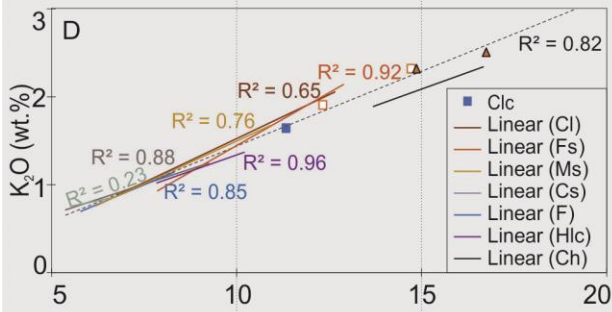
The laminites show medium composition for almost all major and minor elements (Fig. 7, 8 and 9), consistent with the presence of clayey levels interspersed with carbonate levels. Low values of Nb, Rb and Y, and high values of Zr stand out, a composition similar to that of the lower portion of the study section (Fig. 9B, E, F and C). The Hlc lithotype has low V (Fig. 9D), higher amounts of smectite and lower amounts of dolomite compared to the Cs and F lithotypes (Table 2). The Clc lithotype sample has high values of Fe, Mg, Al, Na and K, as well as, lower SiO₂ and Ca (Fig. 7). This composition is in agreement with the high amount of smectite and mica-illite, identified in XRD (Table 2) and higher energy associated with the formation of this lithotype.

The Ch lithotype is related to chemical precipitation and presents high values of Al and K but not of Na and Mg, suggesting the presence of detrital, such as feldspars, and absence of Mg smectites amidst chalcedony. High levels of Y (Y > 710 ppm) and low levels of Zr (Zr < 225 ppm) occur in these layers, with an inversion of this relationship in the overlying and underlying levels.

General



Lithotypes



Centimeter scale (intervals)

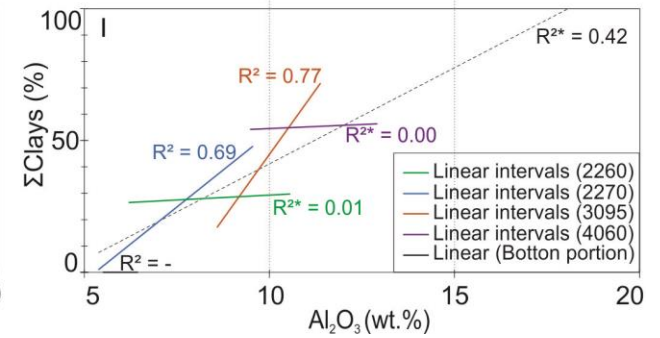
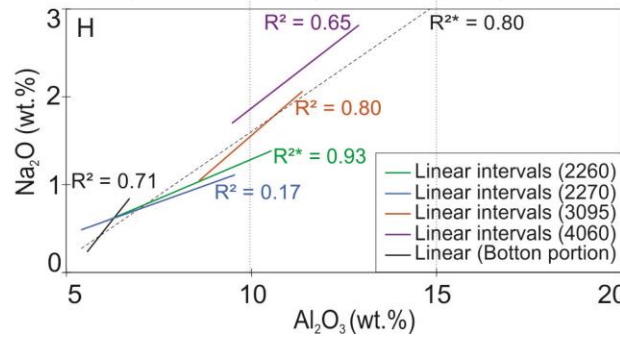
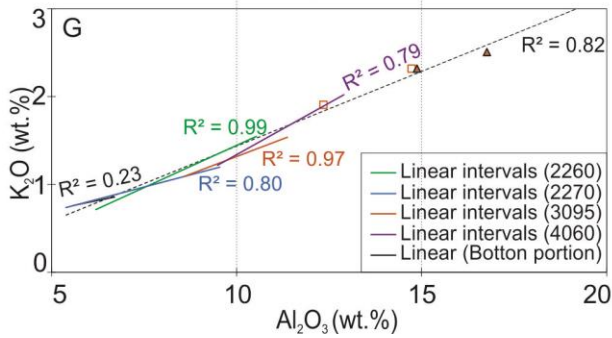


Fig. 10. Scatter plots showing the amount of K₂O, Na₂O (% by weight) and Σ Clays (%) in relation to Al₂O₃ (% by weight), highlighting the clay fraction. The top graphs show the overall distribution, trend line and determination index (R²), also highlighting samples with anomalous result (red circle). The center graphs show the distribution according to lithotypes, showing trend line and R² for each. The bottom graphs show the trend line and R² against the results for four selected intervals (2260, 2270, 3095 and 4060) and the lower portion of the study section. *Anomalous samples were not considered in the development of the trend lines and R² calculations. Anomalous samples: 2260 Ns (B, E and H); 2250 Ns, 2260 Ns and 4060 Hlc (C, F and I).

EVALUATION APPLIED TO THE DETAIL SCALE

The centimeter scale is indicated for evaluation of depositional and diagenetic processes, considering the high frequency elemental cycle identified in the FBV (GOMES et al., 2020). To demonstrate the possibilities of evaluation on this scale, the results obtained with samples from four centimeter intervals (2260, 2270, 3095 and 4060) were analyzed in isolation and investigated with petrography. All have good correlation of Na and K with Al on this scale (Fig. 10G and H), and show that Na increases along with depth in the clay portion. In interval 4060, where greater variety of components occurs (Fig 12D), the correlation between these elements is lower. In this and in interval 2260 (Fig 2, D), the Σ Clays show no relationship with Al (Fig 10I), suggesting the presence of Al in other phases.

The analyzed clay fractions from the upper intervals of the study section (2250 and 2260) show high values of Al, Mg, K and Na, but also presence of Fe and Ca (Fig. 7). This composition is in agreement with the saponite species $(Ca/2,Na)_{0,3}(Mg,Fe^{++})_3(Si,Al)^4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$, identified by the method of Christidis and Koutsopoulou (2013). The amount of Na stands out in these fractions, unlike for K and Σ Clays when compared to Al, which follow the general behavior (Fig. 10, A, B and C). These ratios indicate that the predominant clays in the section are composed of Na, K and Al. The higher amount of sodium compared to the general behavior needs further analysis for interpretation.

Interval 2260 stands out for the presence of phosphatic bioclasts encompassed by spherulites in the layer overlying the chert lithotype (Fig. 11A). High P and Sr values occur in the sample corresponding to this level (sample 2260 Ms1) (Fig. 13). High amount of macrocrystalline quartz (Fig 12A (b)) occurs in millimeter level (2260 Ms2) below clay layer with higher amount of dolomite (2260 Ms3). This level shows high Ba and lower contents of almost all other elements evaluated (Fig 13). The characteristics of these levels suggest preservation of components due to precipitation of diagenetic minerals such as quartz, dolomite or calcite.

The presence of phosphates such as barite, Sr-barite and celestine has been identified in the FBV and Macabu Formation (FARIAS et al., 2019; LIMA and DE ROS, 2019). The preservation of soft parts of fossils during burial results in localized increases in Ba^{2+} and SO_4^{2-} concentration (CHOW and GOLDBERG, 1960; DEGENS, 1965 apud HUGGETT, 1994). In the study section phosphates are rare and were identified in the form of bioclasts encompassed by spherulites or by clay matrix (Fig. 11) in only seven levels, identified in Fig. 13.

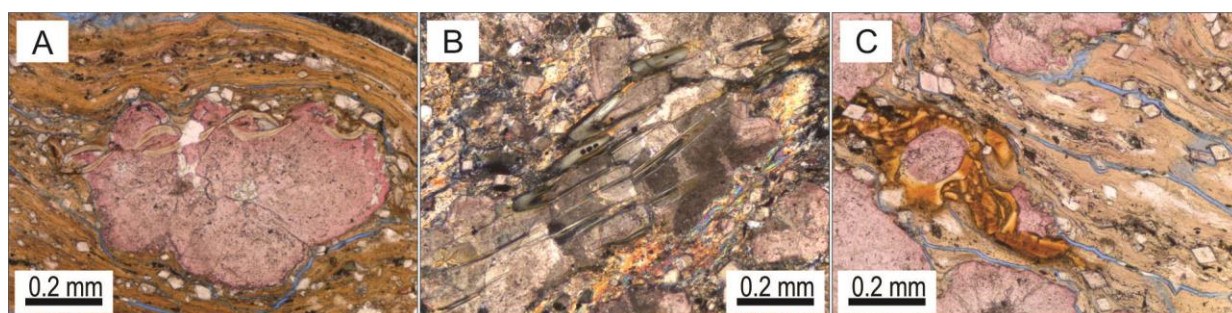


Fig. 11: phosphatic bioclasts encompassed by spherulite (A) or in the clay matrix (B and C). A: sample 2260 Ms1 (//P). B: sample 3040 F2, partial replacement of phosphate bioclast by calcite (XP). C: sample 3100 Cs (//P).

In interval 2270, the shrubs lithotype shows low amount of pyrite and dolomite, and interstitial material to the shrubs composed of quartz, macrocrystalline calcite and dolomite, micas and clays with fibrous habit and low birefringence (Fig. 12B (a)). This lithotype, represented by sample 2270 F, is disposed above continuous level of lamellar clay matrix (Fig. 12B (b)), shows Kr or interstratified Kr-Sm and high amount of Zn (Fig. 13). Evaluation of the interstitial material (sample 2270 Fm) shows absence of smectite (Fig. 13) and lower amount of Zn, suggesting that this element is found in the Sm or Kr-Sm encompassed by the shrubs.

Interval 3095, like 4060, shows high amounts of smectite, mica/illite, Mg and Na in its samples (Fig. 13). In the lower portion of 3095, abrupt variation occurs between the Cl and Ms lithotype (Fig. 12D). The Cl lithotype shows preserved spherulites, laminated clay with high birefringence, absence of peloids (Fig. 12C) and kerolite, but higher amounts of P, Zn, U, Th and S. The below level (3095 Ms), has reddish coloration in the matrix, higher Mn and Sr content, matrix with higher amount of various minerals (opaques, dolomite rhombohedrons and microcrystalline calcite), interpreted as diagenetic (Fig. 12C), as well as presence of kerolite (Fig. 13). This contact suggests that the Cl lithotype acts as a seal, preserving constituents occurring between clays, concentrating more mobile elements on oxidative diagenetic conditions (such as U) and limiting differentiated diagenetic conditions in the sottoposed layer.

In interval 4060 the highest amounts of detrital, intraclasts, ooids and peloids in the section occur (Fig. 12D (b)). Unlike the other intervals, low correspondence between Fe and Ti with S occurs. Low amounts of dolomite, Y and Rb, but high Zr were identified in all samplings (Fig. 13). In the upper portion (represented by sample 4060 Fs2) higher amounts of microcrystalline calcite and detrital, identified by petrography (Fig. 12, D (a)), as well as higher Qz, M/I, Fe, Ti, K, Rb and Y occur, although Zr is somewhat lower (Fig. 13). The results from this interval indicate deposition in a higher energy environment, consistent with the presence of Clc lithotype, while diagenesis was probably less intense, with the exception of the upper portion.

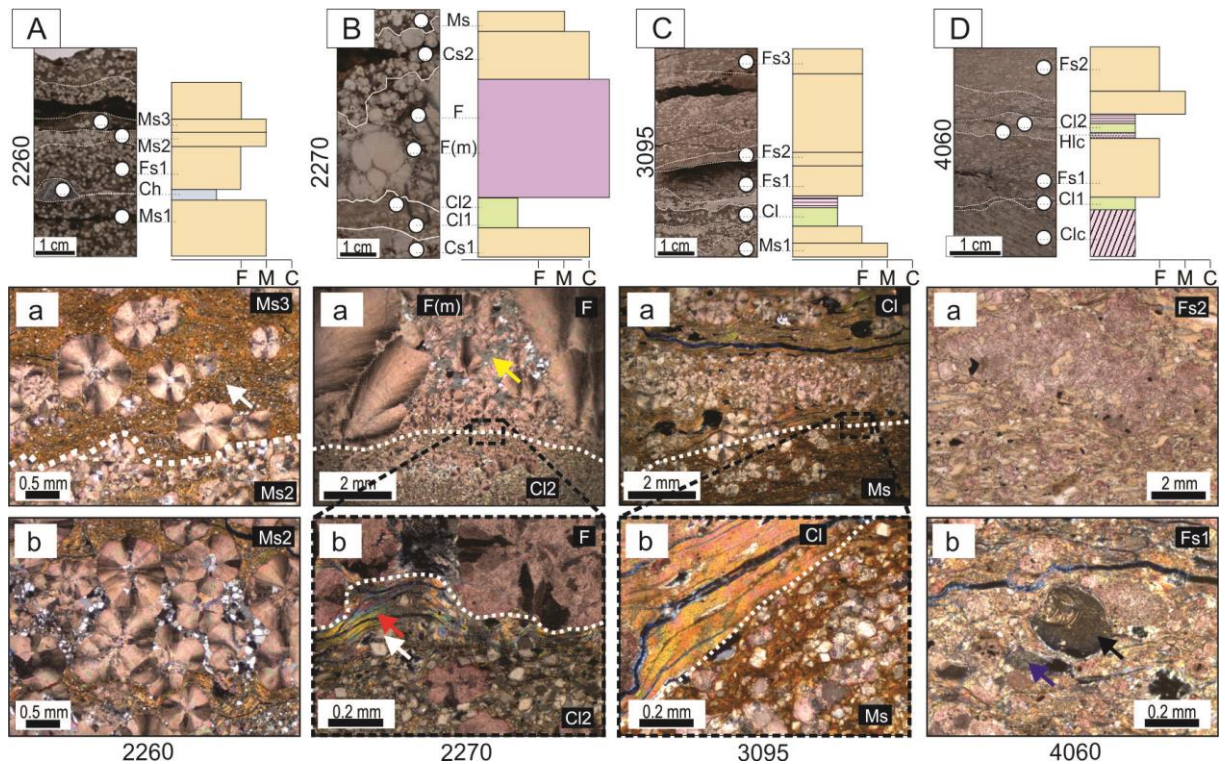


Fig. 12: petrographic details and boundaries (white dashed line) of lithotypes sampled in clay intervals. A: 2260, B: 2270, C: 3095, D: 4060. Red arrow: clays with lamellar habit and high birefringence; White arrow: dolomite rhombohedron; Yellow arrow: material interstitial to shrubs with low birefringence clay; Blue arrow: argillaceous poride; Black arrow: ooidal intraclast.

GEOCHEMICAL-MINERALOGICAL PATTERNS

Gomes et al. (2020) identified four geochemical patterns in one well of the FBV. i: Al, K, Fe, Ti and detrital phases; ii: Na, Mn, P and Ca; iii: Si and; iv: Mg and Cr. He used more than 500 chemical analyses, most of which were from the upper section of the FBV, with lesser amounts of magnesian clayminerals. In this work, six geochemical behaviors were identified (component i to vi), using 50 analyses in a selected section of the FBV highlighted by the high amount of clayminerals. Among these, the first three represent the main composition of the rocks in the study section and have a greater relationship with the lithotypes or facies, while the others are related to minerals that occur in smaller quantities or disregarded in the lithotype classification.

Behavior i

The elements Al, K, Fe, Ti, Na and Mg and the minerals smectite, mica/illite and dolomite demonstrate the amount and composition of the matrix and detrital, syngenetic and diagenetic minerals associated with it. The relationship between these stands out in all aspects/evaluation scales used in this work (Table 2, Fig. 7 and Fig 14). K, Al, Fe, Ti are attributed to detrital sources, composing minerals such as mica/illite or smectites, while Na and Mg are found mainly in smectites and dolomite. All these elements are in the composition of the analyzed clay fraction (Fig. 7), where smectite of the saponite type predominates. The origin of saponite is associated with autogenesis and/or transformation of detrital phases, mainly other clayminerals. Its presence presupposes a depositional environment with greater extrabacinal contribution and with greater availability of elements (Fe, Na, K, Al) compared to other species of magnesian clayminerals, such as sepiolite, stevensite or kerolite (DEOCAMPO, 2015; POZO and CALVO, 2018).

Behavior ii

The direct relationship between calcite, CaO, Sr and Ba seen in the overall evaluation (Table 2, Table 3 and Fig. 13) and in most of the lithotypes (Fig. 7 and Fig. 8B and C) demonstrates that these trace elements are found in the major carbonate components (calcitic spherulites and shrubs). These components developed amidst the clay matrix by syngenetic or eodiagenetic processes (MOREIRA et al., 2007; TERRA et al., 2010; GOMES et al., 2020) and occur throughout the study section, justifying the low Sr and Ba variation between the clay portion and the lower portion (Fig. 8B and C). The amount of calcite follows the size of these components in the Cl, Fs, Ms, Cs and F lithotypes. Differences between CaO, Sr and Ba in the lithotypes or in the detail scale suggest the presence of these chemical elements in other carbonate phases or phosphatic bioclasts, as seen in the 2260 interval.

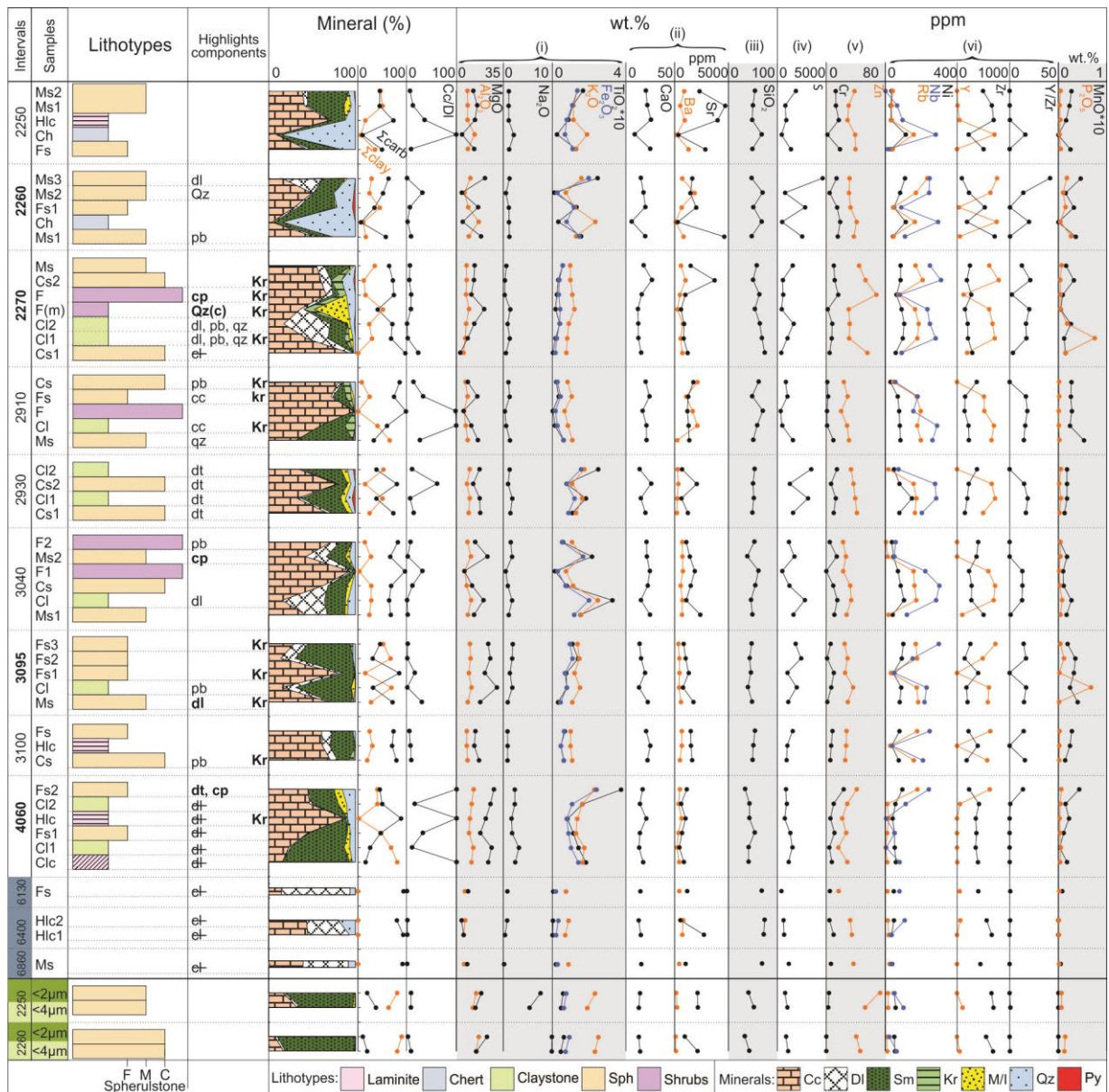


Fig. 13. Overall table of results highlighting distinct mineralogical and textural aspects obtained with petrography and XRD (Highlights components); lithotype distribution, main mineralogy and chemical patterns in the 50 samples and separate clay fractions. cc = most microcrystalline calcite; cp = clayey peloids; dl = most dolomite rhomboids; dl = least dolomite rhomboids; dt = most detrital minerals such as feldspars, amphiboles or micas; pb = phosphatic bioclasts; Kr = kerolite, identified by XRD; qz = most macro- or microcrystalline quartz; Qz(c) = quartz cement.

Behavior iii

SiO₂ shows inverse relationship with all chemical elements of pattern I (Fig 7) and smectite (Table 3). These relationships, together with the low correlation between

quartz and Si in all lithotypes, except Ch (Fig 7A and Table 2), and direct relationship of quartz with Al (Table 3) demonstrate association of the element with other minerals and/or other forms of silica in the section, identified also in other studies (CARVALHO et al., 2022). In the study section, quartz was identified cementing primary (Fig. 5) or secondary (Fig. 4D) porosities, near matrix or spherulites (Fig. 12A (b)) and microspherulitic chalcedony (Fig. 5H). Gomes et al. (2020) also did not identify a direct relationship between Si and Al, which may be justified by investigating section with lower participation of clayminerals.

Behavior iv

The inverse relationship of kerolite with S, Fe, Ti and Na and direct with U and quartz (Table 3) demonstrates the composition of layers where Kr or Kr-Sm occurs. Consistent with these results, in the samples where pyrite was identified by XRD, Kr was not identified (Fig. 13), with only one exception (sample 2270 Cs2). The layers with these argillominerals are found in different situations: a) shrubs lithotype (sample 2270 F); b) at the base (sample 2270 Cl1) or below levels with high amounts of clays (occurrences from interval 3095 and 4060); c) below laminite (sample 3100 Cs), or compacted carbonate levels (occurrences from interval 2910). The first situation suggests shallow lacustrine environment, where evaporation is of greater importance (LIMA and DE ROS, 2019) and more pure magnesian clayminerals occur, such as sepiolite, kerolite, or Sm-Kr (DEOCAMPO, 2015; POZO and CALVO, 2018). The second and third situation suggest that levels with low permeability isolate sections, allowing less reducing conditions in these layers, explaining the absence of pyrite (Fig. 13) and higher amount of U (probably U⁶⁺). In the petrographic evaluation, clays with fibrous habit and low birefringence were identified in intervals 2270, 2910 (Fig. 12B (a) and Fig. 3B), and in sample 3100 Cs, suggesting the texture of these argillominerals. The low amounts and proximity of the 001 peaks of kerolite and mica/ilite (Fig 2C) show the need for detailed investigations in the highlighted samples.

Behavior v

Zn has small distribution between samplings of the same interval, but stands out, with high values, in the clay fractions and in samples 2270 F, 2270 Cs1, 3040 Cl, 3040 Cs1, 3095 Cl and 4060 Fs2. This element, as well as other trace metals (e.g. U,

Ni, Cr and Cu) are geochemical indicators for oxidizing or anoxic conditions, due to changes in the solubility of their oxyanions (MORFORD et al. 2005; TRIBOVILLARD et al., 2006). Zn shows direct relationship with Cr in most of the study section (exception are intervals 2250, 2930 and 3095), but low relationship with these other metals (Fig. 13). In some intervals the element also shows direct relationship with Na, Al and Mg (Fig. 13). In the interval 2250 and 2930, Cr has direct relationship with Mg (Fig. 13), reproducing the pattern identified by Gomes et al. (2020). In some intervals with high Zn (2270, 3040 and 4060) clayey peloids were identified (Fig. 11D and Fig. 13). These occurrences and direct relationships between elements, as well as the presence of Zn in clay lithotypes and in clay fractions suggest that it is found in magnesian clayminerals. In the prominent occurrences in Cs and F lithotypes, the element is probably found in components encompassed and preserved in the shrubs or coarse spherulites (e.g. clayey peloids).

Behavior vi

The direct relationship between the elements Y, Nb, Ni and Rb ($R > 8$), inverse relationship of these with Zr (Table 3) and presence of two main ranges for all these elements (Fig. 14), demonstrates a control given by the same process. The Y/Zr ratio highlights the two ranges (Fig. 13), with one sample having the highest value (2260 Ms3). In this one, high amounts of smectite and dolomite stand out (Fig. 12A (a) and Fig. 13), in addition to a large amount of opaque minerals, probably pyrite.

Mg clayminerals formed in alkaline lake systems are associated with pH as high as 10 (TUTOLO and TOSCA, 2018). In environments with alkaline pH (8 - 12), high salinity and/or sulfate hydrothermalism, the solubility of Zr increases (JIANG et al., 2005), providing replacement of detrital zircon with other phases during eo or mesodiagenesis (RASMUSSEN, 2007; MCNAUGHTON and RASMUSSEN, 2018). The laminites and the lower portion of the section show high values of Zr (Fig. 9C), and low values for the other elements, suggesting the presence of preserved detrital zircon in these levels. The high concentration of the other elements in the Ch lithotype (Fig. 9B, E, F and H), or together with the high amount of dolomite, lead to the interpretation that these are related to diagenetic processes. Low Y/Zr values occur in lithotypes H1c, C1c, F, near Ch levels, in Ms lithotypes of the 2250 and 3040 interval, and below the lithotype represented by sample 4060 Fs2 (Fig. 13). These occurrences demonstrate

low permeability/porosity in these lithotypes or sealing levels that allow preservation of Zr, as well as other components, such as phosphatic bioclasts, identified in sample 2260 Ms1 and 3040 F2 (Fig. 11A and B).

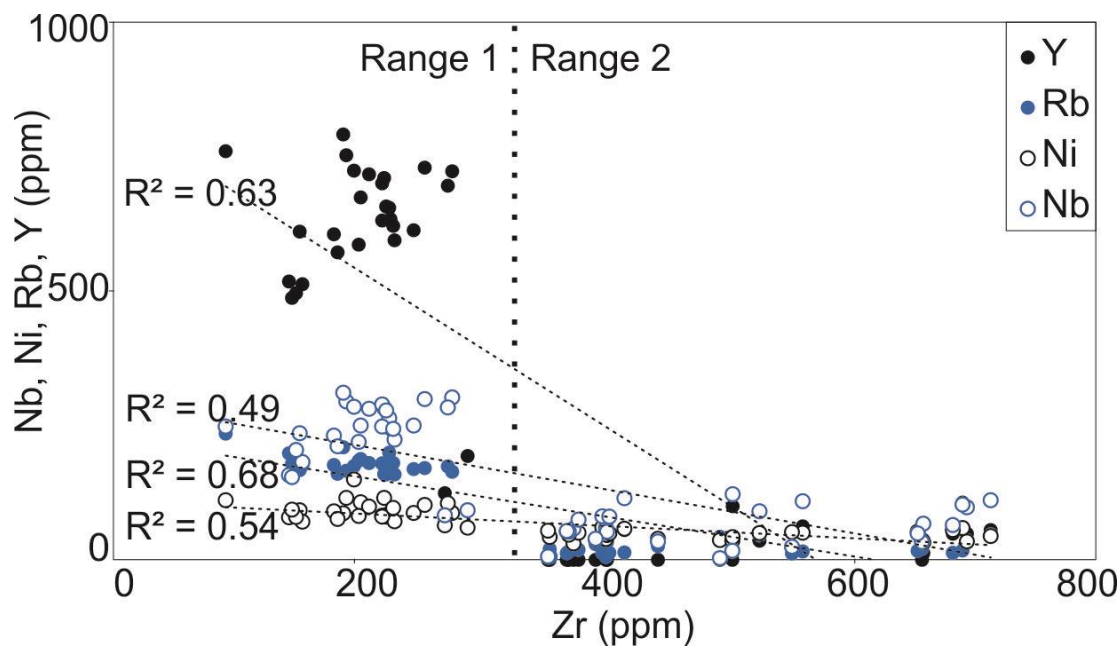


Fig. 14. Scatter plot showing values of Y, Rb, Ni and Nb in relation to Zr (ppm), trend line and determination index (R^2), considering all samples of the study section. Identification of two groups of values (Range 1 and Range 2).

CONCLUSION

Analysis of the study section demonstrated chemical/mineral composition of an alkaline lacustrine system composed of varying proportions of carbonate components, such as spherulites and shubs, and matrix. The matrix is mainly formed by Mg smectites (e.g. saponite), but is associated with detrital or diagenetic minerals such as quartz, calcite, dolomite, micas and pyrite.

The adopted lithotype classification and detail-scale evaluation demonstrated correspondence between XRD results and main major elements, while trace elements showed greater relationship to point depositional or diagenetic processes. Details on the presence of detrital, fossil, peloid, and microcrystalline minerals (quartz, dolomite, and calcite) were not considered in the classification, but demonstrated an influence on chemical behavior.

Six geochemical behaviors were identified. The first three show the greatest relationship with the lithotypes of the study section. These are: i: direct relationship between amounts of smectite, dolomite, mica/illite, Al, K, Fe, Ti, Na and Mg. It shows the composition, amount of matrix and associated minerals, highlighting in levels with greater participation of clayminerals (e.g. claystones); ii: identified through the direct relationship of calcite, Ca, Sr and Ba. It represents the size of the main carbonate components in the lithotypes. Variations among these are associated with carbonate phases disregarded in the adopted classification, in smaller quantity or phosphatic bioclasts; iii: identified by the difference between the distribution of SiO₂ and quartz. It indicates the presence of different forms of silica in the section.

The other behaviors are related to diagenetic processes or minerals in low quantity and show the presence of carbonate or clay levels limiting sectors in the rocks and preserving components during burial. These are: iv: inverse relation of kerolite or Kr-Sm with pyrite. It shows sectors deposited under differentiated geochemical conditions and/or preserved during diagenesis; v: direct relation of Zn with Cr, clay peloids, smectites or Kr-Sm preserved in carbonates. vi: direct relation of Nb, Ni, Rb and Y and inverse of these with Zr. Demonstrates detrital contribution and/or preservation during diagenesis, and low permeability/porosity of laminites;

The methodology adopted identified relationships between chemistry and mineralogy, highlighting different phases of magnesian clayminerals and leading to interpretations about depositional and diagenetic processes. The identified behaviors can, from this basis, be investigated in detail by other methods (e.g. SEM, TFIR, detail XRD) making reuse of the material used in the TFs.

REFERENCES

- CARVALHO, A.M.A., HAMON, Y., SOUZA JR., O.G., CARRAMAL, N.G., COLLARD, N. Facies and diagenesis distribution in an Aptian pre-salt carbonate reservoir of the Santos Basin, offshore Brazil: a comprehensive quantitative approach. **Mar. Petrol. Geol.**, 141, p. 25, 10.1016/j.marpetgeo.2022.105708105708. 2022.
- CHRISTIDIS, G. E.; KOUTSOPOULOU, E. A simple approach to the identification of trioctahedral smectites by X-ray diffraction. **Clay Minerals**, v. 48, n. 5, p. 687–696. 2013.
- DEOCAMPO, D. Authigenic clay minerals in lacustrine mudstones. **Special Paper of the Geological Society of America**. 515. 49-64. 10.1130/2015.2515(03). 2015.
- 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. Mineralogical Study of Levels with Magnesian Clay Minerals in the Santos Basin, Aptian Pre-Salt Brazil. **Minerals**, 11, 970. 2021. <https://doi.org/10.3390/min11090970>
- FARIAS, F.; SZATMARI, P.; BAHNIUK, A.; FRANÇA, A.B. Evaporitic Carbonates in the Pre-Salt of Santos Basin—Genesis and Tectonic Implications. **Mar. Pet. Geol.**, 105, pp. 251-272, 10.1016/j.marpetgeo.2019.04.020. 2019.
- FRIEDMAN, G.M. Identification of carbonate minerals by staining methods. **J. Sediment. Res.** 29, 87–97. 1959.
- GOMES, J.P.; BUNEVICH, R.B.; TEDESCHI, L.R.; TUCKER, M.E.; WHITAKER, F.F. Facies Classification and Patterns of Lacustrine Carbonate Deposition of the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazilian Pre-Salt. **Mar. Pet. Geol.**, 113, 104176. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104176>.
- GOVINDARAJU, K. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. **Geo- standards Newsletter**, 18, 1-158. 1994.
- HERLINGER JR., R., ZAMBONATO, E.E., DE ROS, L.F. Influence of diagenesis on the quality of Lower Cretaceous pre-salt lacustrine reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil. **J. Sediment. Res.** 87, 1285–1313. 2017.

HUBBARD, C., SNYDER, R. RIR - Measurement and Use in Quantitative XRD. *Powder Diffraction*, 3(2), 74-77. 1988. doi:10.1017/S0885715600013257

HUGGETT, J. Diagenesis of mudrocks and concretions from the London Clay Formation in the London Basin. **Clay Minerals**, 29(4), 693-707. doi:10.1180/claymin.1994.029.4.22. 1994.

JIANG, S.-Y., WANG, R.-C., XU, X.-S., ZHAO, K.-D. Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic-, metamorphic-, and submarine-hydrothermal systems. **Phys. Chem. Earth Part A/B/C**, 30, pp. 1020-1029. 2005.

LACHANCE, G. R., FERNAND, C. 1995. Quantitative X-ray fluorescence analysis: theory and application. New York: John Wiley & Sons, 424p.

LEITE, C. O. N., SILVA, C. M. A., DE ROS, L. F. Depositional and diagenetic processes in the pre-salt rift section of a Santos Basin area, SE Brazil. **Journal of Sedimentary Research**, 90 (6): 584–608. 2020. doi: <https://doi.org/10.2110/jsr.2020.27>

LIMA, B.E.M., DE ROS, L.F. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. **Sediment. Geol.** 383, 55–81. 2019.

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. 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. 2020.

MCNAUGHTON, N. J.; RASMUSSEN, B. 2018. Geochemical characterisation of xenotime formation environments using U-Th. **Chemical Geology**, 484, 109-119.

MOREIRA, J. L. P.; MADEIRA, C. V.; GIL, J. A.; MACHADO, M. A. P. Bacia de Santos. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, n. 2, p. 531-549. 2007

MORFORD, J. L., EMERSON, S. R., BRECKEL, E. J., KIM, S. H. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 69(21), 5021-5032. 2005.

NATGAA, N., BUENO, M. I. M. S. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos Inter elementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. **Química Nova**, v. 24, p. 531-539. 2001.

NETTO, P.R.A.; POZO, M.; DA SILVA, M.D.; MEXIAS, A.S.; GOMES, M.E.B.; BORGHI, L.; RIOS-NETTO, A.M. Authigenic Mg-Clay Assemblages in the Barra Velha Formation (Upper Cretaceous) from Santos Basin (Brazil): The Role of Syngenetic and Diagenetic Process. **Appl. Clay Sci.**, 216, 106339. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106339>.

PIETZSCH, R.; OLIVEIRA, D.M.; TEDESCHI, L.R.; QUEIROZ NETO, J.V.; FIGUEIREDO, M.F.; VAZQUEZ, J.C.; DE SOUZA, R.S. Palaeohydrology of the Lower Cretaceous Pre-Salt Lacustrine System, from Rift to Post-Rift Phase, Santos Basin, Brazil. **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.**, 507, 60–80. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.06.043>.

POZO, M.; GALÁN, E. Magnesian Clay Deposits: Mineralogy and Origin. In *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*; Pozo, M., Galán, E., Eds.; **AIPEA Educational Series, Digilabs**: Bari, Italy, 2015; Publication No. 2, pp. 175–227. ISBN 978- 88-7522-093-8.

POZO, M.; CALVO, J.P. An Overview of Authigenic Magnesian Clays. **Minerals**. 8(11):520. 2018. <https://doi.org/10.3390/min8110520>

RASMUSSEN, B., FLETCHER, I.R., MUHLING, J.R., THORNE, W.S., BROADBENT, G.C. Prolonged history of episodic fluid flow in giant hematite ore bodies: evidence from in situ U–Pb geochronology of hydrothermal xenotime. **Earth Planet. Sci. Lett.** 258, 249–259. 2007.

SALLER, A.; RUSHTON, S.; BUAMBUA, L.; INMAN, K.; MCNEIL, R.; DICKSON, J.A.D.T. Presalt Stratigraphy and Depositional Systems in the Kwanza Basin, Offshore Angola. *AAPG Bull*, 100, 1135–1164. 2016. <https://doi.org/10.1306/02111615216>.

SCAPIN, M. A. Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais. São Paulo: **Universidade de São Paulo**,. 80p. 2003. (Dissertação de Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais).

TAKAHARA, H. Thickness and composition analysis of thin film samples using FP method by XRF analysis. **Rigaku Journal**, 33(2), p. 17-21. 2017.

TERRA, G.J.S., SPADINI, A.R., FRANÇA, A.B., SOMBRA, C.L., ZAMBONATO, E.E., JUSCHAKS, L.C.D.S., ARIENTI, L.M., ERTHAL, M.M., BLAETH, M., FRANCO, P.P., MATSUDA, N.S., DA SILVA, N.G.C., JUNIOR, P.A.M., D'AVILA, R.S.F., DESOUZA, R.S., TONIETTO, S.N., DOS ANJOS, S.M.C., CAMPINHO, V.S. AND WINTER, W.R. Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentares brasileiras. Carbonate rock classification applied to brazilian sedimentary basins. **B. Geoci. Petrobras**, Rio de Janeiro, 18, 9– 29. 2010.

TRIBOVILLARD, N., ALGEO, T. J., LYONS, T., & RIBOULLEAU, A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. **Chemical geology**, 232(1-2), 12-32. 2006

TOSCA, N.J., WRIGHT, V.P., Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: a model for the origin of secondary porosity in the cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil. **Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.** 435, 33–46. 2018 doi:10.1144/sp435.1

TUTOLO, B.M., TOSCA, N.J. Experimental examination of the Mg-silicate-carbonate system at ambient temperature: implications for alkaline chemical sedimentation and lacustrine carbonate formation. **Geochim. Cosmochim. Acta** 225, 80–101. 2018.

WRIGHT, V.P., BARNETT, A.J. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. In: Bosence, D.W.J., Gibbons, K.A., Le Heron, D.P., Morgan, W.A., Pritchard, T., Vining, B.A. (Eds.), *Microbial Carbonates in Space and Time: Implications for Global Exploration and Production*. **Geol. Soc. London**, Spec. Publ 418. pp. 209–219. 2015. <https://doi.org/10.1144/SP418.3>.

ANEXOS

Table A1. Main mineralogy obtained with XRD comparing minimal (Mi), maximum (Ma) and average (Av) values among the different samples, Lower portion and lithotypes interpreted here: claystone, fine spherulite, medium spherulite, coarse spherulite, horizontal laminated carbonate (HLC), cross laminated carbonate (CLC), shrubs and chert. Cc = calcite. Dl = dolomite.

	n	Calcite			Dolomite			Quartz			Smectite			Kerolite			Mica/illite			Pyrite			Σcarb			Σclays			Cc (Av)/ Dl (Av)*	Σcarb/Σclay Av**
		Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma		
Claystone (Cl)	9	15	32	60	0	17	53	0	5	10	19	37	64	0	2	12	0	5	10	0	1	4	25	50	71	23	44	69	1.9	1.4
Fine Sph. (Fs)	9	14	47	80	0	7	16	0	7	18	14	35	67	0	1	6	0	3	10	0	0	3	30	54	85	15	39	67	6.7	1.9
Medium Sph. (Ms)	10	16	44	69	1	13	47	2	9	26	16	32	64	0	0	2	0	2	9	0	0	2	33	56	71	16	34	65	3.4	2.0
Coarse Sph. (Cs)	7	60	74	94	1	6	12	2	5	14	0	9	22	0	4	12	0	2	6	0	0	2	68	80	98	0	15	27	12.3	5.4
Shrubs (F)	4	66	83	98	1	5	10	0	4	11	0	6	14	0	2	8	0	0	0	0	0	0	74	88	99	0	8	15	16.6	14.3
HLC	3	62	74	89	0	3	8	0	7	12	0	15	30	0	1	2	0	0	0	0	0	0	70	78	89	2	16	30	24.7	17.2
CLC	1		16			0			3			78			0			3			0		16		81			-	0	
Chert (Ch)	2	4	7	9	0	1	2	83	84	85	6	8	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	8	9	6	8	11	7	1.1
Lower range	4	15	36	45	37	54	79	6	10	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	80	90	94	0	0	0	0.7	-
Average value	50		49			13			10			24			2			3			0		61		29			14.0	4.3	
Maximum	50		98			79			85			78			12			10			4		99		81			98.0	44.5	
Minimum	50		4			0			0			0			0			0			0		6		0			0.2	0.2	

*samples whitout dolomite were disregarded. **samples whitout clays were disregarded.

Table A2. Main mineralogy obtained with XRD comparing minimal (Mi), maximum (Ma) and average (Av) values among the different intervals. Cc = calcite; DI = dolomite.

Sample	n	Calcite			Dolomite			Quartz			Smectite			Kerolite			Mica/illite			Pyrite			Σcarb			Σclays			Cc (Av)/ DI (Av)*	Σcarb/Σclay Av**
		Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma	Mi	Av	Ma					
2250**	4	39	49	71	2	4	6	5	10	15	15	34	47	0	0	0	0	3	9	0	0	1	45	53	73	15	37	51	12.2	2.0
2260**	4	16	37	51	2	15	47	9	19	26	16	27	42	0	0	0	0	1	3	0	1	3	34	52	63	16	28	45	2.5	2.2
2270**	6	17	56	94	4	18	53	2	6	14	0	13	31	0	4	12	0	2	4	0	1	2	64	75	98	0	19	34	3.1	3.6
2910	5	31	68	98	0	2	6	0	2	6	0	22	64	0	5	12	0	1	3	0	0	1	33	70	99	0	28	65	34.0	4.0
2930	4	33	54	79	1	4	5	3	6	8	11	30	45	0	0	0	4	6	7	0	2	4	38	57	80	15	36	53	13.5	2.5
3040	6	16	55	94	3	19	49	0	5	9	3	18	24	0	0	0	0	3	6	0	0	0	64	74	97	3	20	27	2.9	8.1
3095	5	14	42	80	2	11	16	0	1	3	14	44	67	0	1	3	0	1	5	0	0	0	30	53	85	15	46	69	3.8	2.0
3100	3	61	65	71	8	10	12	0	2	3	13	22	30	0	2	6	0	0	0	0	0	0	70	74	79	19	24	30	6.5	3.2
4060	6	16	44	89	0	1	3	3	8	15	0	41	78	0	0	2	0	6	10	0	0	0	16	45	89	2	47	81	44.0	8.1
6130	1		15			79			6			0			0			0			0		94		0			0.2	-	
6400	2	44	44	45	37	43	48	7	13	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	80	87	93	0	0	0	1.0	-
6800	1		40			52			8			0			0			0			0		92		0			0.8	-	
Average value	50		49			13			10			24			2			3			0		61		29			14.0	4.3	
Maximum	50		98			79			85			78			12			10			4		99		81			98.0	44.5	
Minimum	50		4			0			0			0			0			0			0		6		0			0.2	0.2	

*samples without dolomite were disregarded. **samples without clays were disregarded.

Table A3. Main mineralogy obtained with XRD semiquantitative values among the different samples.

Intervals	Lithotype (fraction)	Cc	Dl	Qt z	S m	Kr	M/I	Py	Σ carb	Σ clays	Cc/Dl	Σ carb/ Σ clay
2250	Ms2	39	6	7	47	0	0	1	45	47	6.4	1.0
	Ms1	41	3	5	42	0	9	0	45	51	12.1	0.9
	Hlc	71	2	12	15	0	0	0	73	15	35.6	4.8
	Ch	9	0	85	6	0	0	0	9	6	-	1.6
	Fs	44	5	15	31	0	4	0	50	35	8.3	1.4
2260	Ms3	16	47	9	25	0	3	0	63	28	0.3	2.3
	Ms2	50	2	23	24	0	0	2	52	24	31.3	2.2
	Fs1	29	5	18	42	0	3	3	34	45	6.1	0.8
	Ch	4	2	83	11	0	0	0	6	11	1.6	0.6
	Ms1	51	6	26	16	0	0	0	57	16	8.4	3.5
2270	Ms	55	9	2	31	0	4	0	64	34	6.2	1.9
	Cs2	60	12	14	0	12	0	2	72	12	5.0	6.0
	F	66	8	11	7	8	0	0	74	15	8.6	4.8
	F (matrix)	36	4	8	0	12	39	0	41	51	8.2	0.8
	Cl2	17	53	5	20	0	3	1	71	23	0.3	3.0
	Cl1	44	25	3	19	6	4	0	68	29	1.8	2.4
	Cs1	94	4	2	0	0	0	0	98	0	22.8	-
2910	Cs	80	6	6	0	8	0	0	86	8	13.3	11.0
	Fs	72	2	2	15	6	3	0	74	24	32.7	3.1
	F	98	1	1	0	0	0	0	99	0	98.0	-
	Cl	60	0	0	28	12	0	0	60	40	-	1.5
	Ms	31	1	2	64	0	1	1	33	65	26.2	0.5
2930	Cl2	35	3	7	45	0	7	2	38	53	10.6	0.7
	Cs2	79	1	5	11	0	4	0	80	15	60.7	5.5
	Cl1	33	5	8	44	0	6	4	38	51	6.6	0.7
	Cs1	68	5	3	18	0	6	0	73	24	13.6	3.0
3040	F2	72	10	4	14	0	0	0	82	14	7.4	5.8
	Ms2	43	24	7	22	0	5	0	66	27	1.8	2.5
	F1	94	3	0	3	0	0	0	97	3	31.3	32.3
	Cs	63	6	4	22	0	6	0	68	27	11.2	2.5
	Cl	16	49	8	24	0	3	0	64	27	0.3	2.3
	Ms1	43	25	9	20	0	3	0	68	23	1.7	2.9
3095	Fs3	29	16	3	48	3	0	0	46	52	1.8	0.9
	Fs2	14	16	3	67	0	0	0	30	67	0.9	0.5
	Fs1	80	5	0	14	1	0	0	85	15	16.0	5.7

	Cl	15	16	0	64	0	5	0	31	69	1.0	0.5
	Ms	69	2	2	25	2	0	0	71	27	30.0	2.7
3100	Fs	61	12	3	24	0	0	0	73	24	4.9	3.1
	Hlc	62	8	0	30	0	0	0	70	30	7.4	2.4
	Cs	71	8	2	13	6	0	0	79	19	8.8	4.2
4060	Fs2	45	0	15	30	0	10	0	45	40	-	1.1
	Cl2	47	3	10	30	0	10	0	50	40	15.7	1.3
	Hlc	89	0	9	0	2	0	0	89	2	-	44.5
	Fs1	45	1	5	44	0	4	0	47	48	32.3	1.0
	Cl1	23	2	7	62	0	6	0	25	68	10.5	0.4
	Clc	16	0	3	78	0	3	0	16	81	-	0.2
6130		15	79	6	0	0	0	0	94	0	0.2	-
6400		44	37	20	0	0	0	0	80	0	1.2	-
		45	48	7	0	0	0	0	93	0	0.9	-
6860		40	52	8	0	0	0	0	92	0	0.8	-
2250	Ms2 (<2 μm)	17	2		80		1		19	81	8.5	0.2
	Ms2 (<4 μm)	33	4		60		3		37	63	8.3	0.6
2260	Cs (<2 μm)	7	3		90		0		10	90	2.3	0.1
	Cs (<4 μm)	17	2		80		1		19	81	8.5	0.2

Cc = calcite; Dl = dolomite; Qtz = quartz; Sm = smectite; Kr = kerolite; M/I = mica/illite; Py = pyrite; Σcarb = carbonates (calcite + dolomite); Σclays = smectite + kerolite + mica/illite.

Table A4. Major elements (wt.%) obtained with XRF values among the different samples.

Intervals	Lithotype	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total
2250	Ms2	54.447	8.309	0.167	1.364	0.027	12.641	20.471	1.156	1.368	0.05	100
	Ms1	50.339	8.534	0.112	1.093	0.023	15.586	22.034	1.093	1.154	0.032	100
	Hlc	48.677	8.455	0.088	0.789	0.016	13.9	25.754	1.125	1.153	0.044	100.001
	Ch	68.122	13.708	0.026	0.692	0	4.327	9.054	2.149	1.891	0.032	100.001
	Fs	49.187	8.636	0.129	1.109	0.025	13.374	25.015	1.203	1.27	0.052	100
2260	Ms3	47.442	10.533	0.247	1.977	0.046	21.385	15.326	1.279	1.586	0.181	100.002
	Ms2	69.835	6.201	0.012	0.275	0.015	4.14	18.123	0.561	0.736	0.102	100
	Fs1	50.87	8.96	0.132	1.177	0.032	16.275	20.025	1.154	1.221	0.153	99.999
	Ch	68.084	16.675	0.033	0.782	0	4.823	6.038	1.177	2.341	0.047	100
	Ms1	47.825	9.343	0.157	1.459	0.036	18.476	19.87	1.268	1.3	0.265	99.999
2270	Ms	58.034	7.68	0.057	0.571	0.016	13.715	18.235	0.644	0.977	0.072	100.001
	Cs2	50.45	7.743	0.033	0.39	0.032	13.192	26.779	0.351	0.987	0.043	100
	F	63.313	7.32	0.026	0.358	0.009	11.25	16.282	0.304	1.09	0.047	99.999
	F (matrix)	54.118	9.544	0.018	0.433	0.005	20.771	12.42	1.437	1.209	0.045	100
	Cl2	64.118	7.324	0.042	0.4	0.026	13.418	12.699	0.887	0.904	0.184	100.002
	Cl1	68.632	6.784	0.018	0.252	0.012	8.495	12.909	1.332	0.814	0.751	99.999
	Cs1	74.172	5.391	0.004	0.174	0.015	3.025	15.748	0.544	0.767	0.158	99.998
2910	Cs	61.978	6.882	0.022	0.288	0.027	8.575	20.322	1.054	0.833	0.019	100
	Fs	48.643	8.434	0.036	0.452	0.026	15.72	24.302	1.301	1.062	0.023	99.999
	F	70.302	5.804	0.003	0.178	0.028	5.405	17.249	0.349	0.672	0.012	100.002
	Cl	58.938	7.048	0.015	0.281	0.024	11.162	21.078	0.588	0.851	0.015	100
	Ms	50.842	8.543	0.061	0.628	0.053	16.12	21.256	1.381	1.089	0.027	100

2930	Cl2	53.59	10.005	0.25	1.571	0.018	17.344	14.102	1.315	1.749	0.056	100
	Cs2	50.415	8.02	0.078	0.778	0.018	12.575	26.035	0.979	1.079	0.023	100
	Cl1	52.079	10.095	0.183	1.216	0.018	17.455	15.405	1.856	1.631	0.062	100
	Cs1	49.125	9.253	0.109	0.884	0.013	17.823	20.006	1.465	1.294	0.029	100.001
3040	F2	53.176	8.317	0.059	0.532	0.004	14.061	21.191	1.542	1.072	0.045	99.999
	Ms2	38.904	10.914	0.216	1.676	0.018	23.204	21.547	1.813	1.66	0.048	100
	F1	61.473	6.244	0.015	0.295	0.01	6.074	24.628	0.495	0.747	0.019	100
	Cs	54.974	7.853	0.079	0.723	0.011	11.777	22.476	0.94	1.134	0.033	100
	Cl	46.414	11.119	0.327	2	0.027	20.272	15.475	1.804	2.48	0.081	99.999
	Ms1	49.199	8.699	0.154	1.198	0.017	13.293	24.704	1.123	1.563	0.05	100
3095	Fs3	47.434	10.215	0.11	0.962	0.019	23.799	14.099	1.946	1.37	0.047	100.001
	Fs2	43.657	10.695	0.141	1.104	0.035	25.288	15.643	1.839	1.478	0.121	100.001
	Fs1	46.21	9.431	0.076	0.696	0.032	21.268	19.69	1.356	1.214	0.027	100
	Cl	39.908	11.369	0.079	0.797	0.024	30.231	13.555	1.857	1.505	0.676	100.001
	Ms	48.534	8.592	0.032	0.453	0.04	17.854	22.473	0.908	1.093	0.021	100
3100	Fs	54.401	7.87	0.069	0.639	0.028	14.297	20.802	0.864	1.001	0.028	99.999
	Hlc	51.194	7.851	0.047	0.472	0.024	13.406	25.087	0.904	0.992	0.024	100.001
	Cs	49.64	8.448	0.062	0.638	0.014	16.974	22.231	0.882	1.087	0.023	99.999
4060	Fs2	34.342	12.893	0.374	2.41	0.043	28.039	17.182	2.362	2.288	0.066	99.999
	Cl2	43.259	11.493	0.164	1.078	0.015	25.446	14.492	2.367	1.638	0.049	100.001
	Hlc	42.846	10.21	0.083	0.79	0.022	21.96	21.003	1.694	1.36	0.032	100
	Fs1	53.995	9.487	0.115	0.892	0.011	17.922	14.443	1.8	1.295	0.039	99.999
	Cl1	41.252	12.661	0.143	1.021	0.003	26.279	13.652	3.194	1.738	0.056	99.999
4060	Clc	41.417	11.344	0.183	1.42	0.018	23.767	17.726	2.439	1.644	0.042	100

6130		67.987	6.434	0.006	0.198	0.008	8.802	14.948	0.841	0.751	0.024	99.999
6400		74.131	6.702	0.004	0.33	0	3.99	13.144	0.793	0.891	0.015	100
		72.257	5.571	0.002	0.208	0	5.489	15.383	0.366	0.707	0.017	100
6860		68.675	5.892	0.02	0.295	0.005	8.164	15.86	0.183	0.885	0.021	100
2250	Ms2 (<2 μm)	41.173	14.869	0.059	0.76	0	18.586	14.554	7.609	2.319	0.071	100
	Ms2 (<4 μm)	52.038	12.34	0.048	0.64	0	14.276	13.317	5.366	1.907	0.068	100
2260	Cs (<2 μm)	33.55	16.755	0.063	0.935	0	22.843	13.272	9.93	2.507	0.145	100
	Cs (<4 μm)	42.612	14.723	0.047	0.724	0	14.902	14.628	9.915	2.319	0.13	100

Table A5. Trace elements obtained with XRF values among the different samples.

Intervals	Lithotype	M n	F e	T i	Cr	Ba	Rb	U	Pb	Y	C o	Ni	Cu	S	V	Zn	Ce	Zr	Nb	Th	Sr	Cl
2250	Ms2	0. 1	3. 4	0. 2	14. 2	900.6	42.7	0.0	6.2	0.0	0. 0	36.4	32. 0	1923. 8	0.0	42. 8	57. 6	494. 1	2.7	14. 3	2355. 2	284. 0
	Ms1	0. 0	3. 1	0. 1	14. 5	526.9	36.9	0.0	8.1	12.0	3. 2	32.0	33. 5	814.9	15. 7	34. 0	0.0	659. 6	67.0	5.6	4789. 1	221. 0
	Hlc	0. 0	2. 9	0. 1	18. 9	958.0	36.6	4.3	18. 7	48.0	1. 2	34.0	25. 7	912.6	0.0	32. 2	5.7	695. 2	97.7	3.2	4068. 9	326. 0
	Ch	0. 0	2. 6	0. 0	1.8	166.4	159. 5	0.0	2.5	710. 3	0. 0	115. 0	23. 8	438.5	0.8	43. 7	0.0	220. 7	282. 0	0.0	351.8	135. 0
	Fs	0. 1	3. 1	0. 2	20. 7	1312. 7	42.8	0.0	3.8	0.0	0. 0	35.0	34. 8	1412. 5	0.0	44. 3	0.0	504. 0	16.5	12. 8	2902. 6	660. 0
2260	Ms3	0. 1	3. 5	0. 2	15. 6	718.8	234. 4	0.0	2.4	759. 8	0. 2	110. 8	45. 4	4738. 5	0.0	35. 2	20. 6	91.5	247. 7	9.8	1663. 1	126. 0
	Ms2	0. 0	2. 5	0. 0	5.0	1888. 8	171. 4	3.1	7.9	633. 6	0. 0	84.1	20. 7	796.0	0.0	34. 5	0.0	225. 8	244. 8	4.1	1486. 6	612. 0
	Fs1	0. 1	3. 1	0. 2	16. 4	669.4	45.5	0.0	2.0	35.4	0. 0	49.7	33. 1	2897. 4	0.0	36. 7	0.0	526. 3	89.8	2.8	2041. 2	344. 0
	Ch	0. 0	2. 5	0. 0	21. 0	79.3	165. 3	0.7	0.0	752. 6	0. 0	114. 9	27. 4	484.4	5.8	46. 1	0.0	189. 6	294. 4	0.0	286.4	273. 0
	Ms1	0. 1	3. 2	0. 2	17. 4	844.4	47.1	8.8	19. 9	54.9	3. 9	43.9	40. 2	2582. 7	0.0	41. 7	18. 8	714. 4	110. 9	4.1	4694. 6	344. 0
2270	Ms	0. 0	2. 7	0. 1	11. 4	595.1	168. 8	5.2	10. 9	612. 9	0. 5	86.7	33. 0	1593. 9	2.3	49. 7	15. 2	244. 6	249. 5	4.9	1512. 8	214. 0
	Cs2	0. 1	2. 5	0. 0	12. 7	1030. 0	208. 8	5.0	2.6	791. 3	0. 0	86.3	25. 7	559.2	0.0	59. 4	0.0	187. 2	310. 8	1.3	3785. 6	222. 0
	F	0. 0	2. 6	0. 0	18. 0	497.2	75.0	0.7	27. 3	123. 5	0. 0	63.7	33. 3	595.8	5.8	76. 0	0.0	269. 9	82.3	9.9	1008. 1	411. 0
	F (matrix)	0. 0	2. 6	0. 0	2.0	266.8	166. 8	5.2	0.0	610. 6	0. 0	92.2	24. 6	438.8	16. 0	34. 1	0.0	151. 9	235. 1	8.1	599.6	579. 0
	Cl2	0. 0	2. 6	0. 1	9.0	778.2	187. 0	1.3	2.4	673. 9	0. 0	106. 7	25. 3	1695. 5	0.0	35. 4	0.0	201. 5	249. 4	4.5	890.1	156. 0

2910	Cl1	0. 0	2. 5	0. 0	8.3	558.0	179. 5	2.5	0.0	717. 2	0. 2	98.8	24. 1	1044. 9	1.6	34. 6	0.0	208. 2	280. 8	1.6	853.9	168. 0
	Cs1	0. 0	2. 4	0. 0	5.1	722.8	93.2	0.0	55. 0	192. 8	0. 4	59.5	28. 5	395.6	0.0	62. 2	0.0	288. 5	92.2	9.2	1226. 2	307. 0
	Cs	0. 1	2. 5	0. 0	1.6	2153. 2	45.2	0.8	0.0	0.0	0. 0	30.0	33. 2	874.0	0.0	26. 6	0.0	374. 8	57.9	2.6	1765. 6	962. 0
	Fs	0. 0	2. 6	0. 0	2.8	1090. 9	175. 9	0.1	1.5	512. 7	0. 3	70.7	30. 4	1040. 1	0.0	32. 4	0.0	153. 9	181. 5	13. 0	1277. 0	660. 0
	F	0. 1	2. 4	0. 0	1.1	1705. 3	197. 6	0.0	6.6	517. 6	1. 9	78.6	26. 1	328.0	0.0	22. 6	0.0	143. 1	157. 5	13. 9	1212. 1	179. 0
	Cl	0. 0	2. 5	0. 0	1.3	2147. 1	179. 0	6.8	0.0	700. 1	0. 0	82.2	22. 3	492.5	0.0	31. 4	0.0	218. 9	289. 1	0.0	1322. 0	489. 0
2930	Ms	0. 1	2. 6	0. 1	10. 7	249.3	199. 2	0.0	0.0	654. 9	1. 9	85.6	26. 4	1615. 1	19. 3	34. 5	0.0	224. 6	263. 2	1.4	1383. 9	585. 0
	Cl2	0. 0	3. 4	0. 3	16. 1	282.5	18.2	0.0	1.0	0.0	0. 0	49.9	53. 1	3541. 5	48. 3	37. 4	40. 2	378. 8	74.5	0.9	697.7	322. 0
	Cs2	0. 0	2. 9	0. 1	7.3	341.5	158. 9	4.1	0.0	657. 3	0. 0	80.3	24. 8	1297. 2	21. 9	41. 3	0.0	222. 1	277. 8	0.0	2088. 5	769. 0
	Cl1	0. 0	3. 1	0. 2	14. 4	249.3	174. 2	0.0	0.0	723. 7	1. 6	149. 3	35. 0	3200. 6	39. 5	44. 0	0.0	196. 0	284. 3	0.0	647.6	289. 0
3040	Cs1	0. 0	2. 9	0. 1	11. 2	216.6	165. 7	15. 3	8.0	495. 7	3. 0	79.5	25. 6	1631. 1	33. 8	46. 5	0.0	148. 8	204. 3	13. 9	1244. 8	524. 0
	F2	0. 0	2. 7	0. 1	5.2	726.2	5.6	1.1	8.8	0.0	0. 0	38.2	23. 8	1189. 0	0.0	25. 4	0.0	401. 1	58.7	3.1	1107. 5	545. 0
	Ms2	0. 0	3. 3	0. 2	15. 9	734.5	15.4	1.4	0.0	0.0	0. 0	46.7	28. 7	1773. 5	0.0	29. 8	0.0	371. 0	51.9	4.9	1432. 0	276. 0
	F1	0. 0	2. 6	0. 0	0.0	778.7	158. 6	0.0	0.0	594. 1	0. 0	71.5	34. 1	490.4	0.0	25. 6	0.0	229. 0	223. 7	4.9	1908. 1	636. 0
	Cs	0. 0	2. 9	0. 1	10. 5	567.7	163. 5	2.0	13. 4	722. 3	0. 0	87.1	24. 0	1251. 7	6.0	36. 2	11. 9	276. 0	302. 0	0.0	1514. 7	657. 0
	Cl	0. 0	3. 6	0. 3	16. 7	741.3	173. 4	0.0	0.0	696. 0	3. 3	105. 1	38. 0	2872. 8	1.1	37. 7	0.0	272. 4	283. 3	0.0	1100. 2	245. 0

	Ms1	0. 0	3. 2	0. 2	12. 2	696.8	19.4	0.0	5.3	99.2	0. 0	42.1	33. 6	1666. 7	0.3	30. 8	70. 6	504. 5	121. 6	0.0	2422. 6	495. 0
	Fs3	0. 0	2. 9	0. 1	6.6	356.4	170. 4	4.0	13. 3	729. 2	0. 0	101. 6	31. 4	1897. 1	21. 8	27. 8	0.0	253. 5	299. 0	0.0	847.5	335. 0
	Fs2	0. 0	2. 9	0. 1	1.3	450.2	178. 3	0.0	0.0	487. 1	1. 9	93.3	54. 3	2479. 1	16. 4	32. 3	25. 1	145. 4	153. 4	17. 2	1038. 7	394. 0
3095	Fs1	0. 1	2. 7	0. 1	11. 4	456.0	32.9	2.8	15. 8	0.0	0. 0	45.7	38. 8	1040. 2	12. 2	28. 4	0.0	402. 0	52.2	3.2	1334. 7	526. 0
	Cl	0. 0	2. 7	0. 1	7.6	418.4	175. 9	6.5	1.6	605. 3	0. 0	90.1	26. 7	2010. 2	11. 2	40. 7	0.0	179. 6	230. 6	9.5	793.4	444. 0
	Ms	0. 1	2. 5	0. 0	1.5	604.9	184. 1	0.0	0.0	586. 0	0. 0	81.4	22. 4	1124. 6	0.2	32. 6	0.0	199. 8	219. 1	6.8	1781. 9	517. 0
	Fs	0. 1	2. 7	0. 1	9.4	673.5	178. 3	0.0	6.6	630. 9	0. 0	80.0	26. 7	1591. 8	0.0	30. 7	0.0	218. 8	247. 9	2.4	1521. 0	341. 0
3100	Hlc	0. 0	2. 6	0. 1	7.4	673.6	28.7	0.0	3.1	0.0	0. 0	37.5	26. 1	1037. 6	0.0	30. 0	0.0	392. 8	39.1	3.4	1542. 5	567. 0
	Cs	0. 0	2. 7	0. 1	6.0	495.9	159. 8	0.0	7.0	572. 0	0. 0	75.9	31. 8	954.4	12. 3	28. 7	0.0	182. 7	210. 8	8.1	1653. 1	378. 0
	Fs2	0. 1	3. 6	0. 3	26. 4	502.6	179. 5	0.0	12. 5	620. 8	0. 0	96.5	59. 3	883.0	39. 7	46. 1	0.0	227. 8	243. 2	5.1	1143. 9	189. 0
	Cl2	0. 0	2. 9	0. 1	11. 2	375.6	13.2	5.3	15. 2	55.4	0. 0	57.9	81. 7	972.5	31. 0	31. 7	0.0	416. 3	114. 5	0.0	615.2	329. 0
4060	Hlc	0. 0	2. 8	0. 1	6.2	651.7	19.5	0.0	11. 4	0.0	0. 0	42.3	38. 7	763.1	0.0	24. 1	0.0	355. 3	5.9	8.0	1029. 5	469. 0
	Fs1	0. 0	2. 9	0. 1	12. 4	357.7	12.3	0.0	16. 5	0.0	0. 2	52.4	22. 7	1339. 4	23. 7	30. 2	0.0	369. 4	53.3	3.1	699.3	272. 0
	Cl1	0. 0	2. 8	0. 1	4.5	228.6	3.8	0.0	4.2	0.0	0. 0	53.7	25. 4	1569. 1	32. 1	18. 2	0.0	353. 9	6.1	7.9	441.6	270. 0
	Clc	0. 0	3. 1	0. 2	8.4	420.7	12.6	0.0	5.7	4.8	0. 0	60.0	27. 6	1169. 5	28. 5	32. 0	0.0	398. 2	80.7	0.4	875.0	294. 0

6130		0. 0	2. 5	0. 0	5.4	439.6	13.0	0.0	0.0	50.3	0. 0	48.7	21. 2	408.0	1.9	18. 7	4.7	404. 0	80.0	0.0	1181. 7	112. 0
6400		0. 0	2. 6	0. 0	4.8	795.8	15.0	6.5	1.8	61.8	0. 0	49.9	20. 5	627.6	0.0	36. 3	0.0	561. 4	109. 0	1.6	536.1	160. 0
		0. 0	2. 5	0. 0	11. 0	729.2	20.0	0.0	16. 8	0.0	0. 0	36.1	20. 7	683.4	0.0	38. 8	0.0	658. 6	32.5	10. 4	2768. 0	91.0
6860		0. 0	2. 6	0. 0	7.1	422.1	25.4	5.8	10. 7	0.0	0. 0	39.1	24. 0	1179. 0	7.5	41. 3	37. 5	443. 4	33.8	12. 9	1042. 9	100. 0
2250	Ms2 (<2 μm)	0. 0	2. 6	0. 0	4.0	140.7	16.3	1.8	1.2	0.0	0. 0	52.2	24. 9	786.3	12. 1	80. 0	0.0	655. 0	48.9	9.8	2164. 8	610. 0
	Ms2 (<4 μm)	0. 0	2. 6	0. 0	2.9	221.9	17.4	0.0	30. 5	106. 0	0. 0	58.8	25. 9	1029. 7	6.5	59. 0	0.0	691. 6	102. 3	0.2	2195. 3	648. 0
2260	Cs (<2 μm)	0. 0	2. 7	0. 0	0.0	96.2	11.8	0.0	11. 7	- 54.9	0. 0	51.6	22. 6	894.9	6.9	45. 5	0.0	552. 8	23.7	11. 2	951.5	511. 0
	Cs (<4 μm)	0. 0	2. 6	0. 0	0.0	125.1	12.9	0.0	11. 9	48.4	0. 0	55.3	24. 9	1111. 3	8.1	51. 4	0.0	683. 6	64.4	4.8	2165. 5	590. 0

ANEXO I
Título da Dissertação:
“DETALHAMENTO QUÍMICO E MINERALÓGICO DE ROCHAS CARBONÁTICAS COM ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS NA BACIA DE SANTOS, PRÉ-SAL BRASILEIRO”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Thiago Friedrich Haubert
Orientador: Prof. Dr. Norberto Dani
Examinador: Prof. Dr. Anderson Maraschin
Data: 04/11/2022
Conceito: A
PARECER:
<p>A origem e evolução das rochas do intervalo SAG do Pré-sal das bacias de Santos e Campos ainda é um dos assuntos que permanecem com várias questões sem respostas, mesmo com o avanço dos estudos e publicações nas áreas de sedimentologia, petrologia, estratigrafia e sísmica. Identificar os componentes mineralógicos e as transformações diagenéticas modificadoras do arcabouço destas rochas são fundamentais para o bom entendimento da qualidade de reservatórios deste paleossistema lacustre.</p> <p>O estudo desenvolvido nesta dissertação propiciou uma grande contribuição ao melhor entendimento do comportamento geoquímico destas rochas, permitindo individualizar assinaturas químicas de acordo com as afinidades mineralógicas em diferentes profundidades em um intervalo restrito de 46m, delimitando 06 padrões mineralógicos/geoquímicos.</p> <p>Entende-se que esta relação mineralogia x concentração de elementos químicos presente em determinadas fácies no intervalo selecionado auxiliou no entendimento do comportamento geoquímico do paleolago, inclusive citando possíveis áreas-fonte para os elementos disponíveis no sistema.</p> <p>Em termos de estrutura da dissertação, poucos erros de digitação os quais não interferem na leitura contínua e objetiva para o leitor. Assim, percebe-se que o mestrando domina o conteúdo desenvolvido.</p> <p>Algumas observações:</p> <p>Introdução – pg. 1 <i>“A seção sag das formações Macabu da Bacia de Campos e a Formação Barra Velha (FBV) da Bacia de Santos, do pré-sal brasileiro, localizadas a mais de 5,000 m de profundidade no oceano Atlântico (Fig. 1), apresentam níveis com alta quantidade de argilominerais Mg, identificados como <i>kerolite (Kr)</i>, <i>stevensite</i>, <i>saponite</i>, <i>sepiolite</i>, <i>kerolite/smectite (Kr - Sm)</i> and <i>ilite/smectite...</i>”</i> Inglês?</p> <p>Figura 1 – pg. 16 – Há figuras muito melhores mostrando a localização Bacia de Santos.</p> <p>Pg. 13/14: “Uma robusta caracterização petrográfica destas rochas identificou ciclos básicos</p>

em diversas escalas ([metrical to centimetrical](#)), e divididas por ~~fa~~ácies formadas por texturas e componentes básicos: argilosos, carbonácticos (esferulitos e ~~shubs~~[shurbs](#)) e laminitos. ... propõem a correlação destas ~~fa~~ácies...”

Pg. 15: 3.1 Bacia de Santos e FBV

O campo de Tupi – Lula teve a maior produção de petróleo, com média de 920 Mbbl/d (milhões de barris por dia). ? Vide ANP - Junho/2022: 714 Mbbl/d (milhares de barris/dia). MMbbl (milhões) e Mbbl (milhares).

Abaixo dela estão as rochas sedimentares da F. Piçarras e Itapema, inseridas na supersequência Rife e compostas por sedimentos siliciclásticos,... F. ou formações?

Pg. 26: Para cada nível/litotipo de interesse ~~algumas~~ [alguns](#) miligramas de material visualmente representativo foram extraídos para fazer uma deposição em lâmina para caracterização simultânea no XRD e ~~na~~ no XRF.

Pg. 29: 4.2.4 ~~Petrography~~ [Petrografia](#)

No comportamento V: Ausência de pirita onde ocorre kerolita. Motivo?

Qual a provável fonte do Zn nas argilas magnesianas?

A kerolita seria neoformação (ou precipitação) a partir de esmectita (saponita?), considerando-se o interestratificado Kr-Sm? É possível este tipo de associação diagenética? A que atribui a ausência de estevensita?

Pg. 34: TFIR ou FTIR?

Chahi et al. 1999 (pg. 18) e no texto mas não consta nas Referências.

Estão nas Referências mas não constam no texto:

Wright e Barnett (2020).

SILVA et al., 2021;

UBBARD e SNYDER, 1988

Christidis e Koutsopoulou (2013)

NATGAA e BUENO, 2001; SCAPIN, 2003; TAKAHARA, 2017

GOVINDARAJU, 1994

No decorrer do artigo, vide que há vários *magnesian argillominerals*, e não clayminerals.

Tratam-se de questões e observações que não impactam na qualidade técnica da dissertação tornando-a, assim, uma importante contribuição ao entendimento geoquímico do paleolago Pré-sal.

Parabenizo o aluno e seu orientador pela excelência no trabalho desenvolvido.

Assinatura:

Data: 04/11/2022

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I
Título da Dissertação:
“DETALHAMENTO QUÍMICO E MINERALÓGICO DE ROCHAS CARBONÁTICAS COM ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS NA BACIA DE SANTOS, PRÉ-SAL BRASILEIRO”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Thiago Friedrich Haubert
Orientador: Prof. Dr. Norberto Dani
Examinador: Prof. Dr. Eduardo Fontana
Data: 07/11/2022
Conceito: B
<p>PARECER: A dissertação tem como objetivo a identificação do comportamento geoquímico de rochas de um furo de sondagem. Com este objetivo a metodologia FRX-TF foi aplicada nas amostras selecionadas de uma seção de testemunho, associada a classificação textural, identificação de esmectitas Mg e detalhamento petrográfico.</p> <p>“O método foi avaliado quanto a sua eficácia e limites para esta finalidade e seis comportamentos geoquímicos foram reconhecidos e podem ser investigados com outras técnicas fazendo uso das mesmas amostras para melhorar caracterizá-los”.</p> <p>A dissertação produziu por tanto dados mineralógicos e geoquímicos de amostras de rochas carbonáticas e argilosas que foram coletadas no furo de sondagem da Bacia de Santos. Para a obtenção destes dados foram utilizadas diversas estratégias, metodologias e técnicas aplicadas.</p> <p>Os dados foram apresentados de forma aceitável (é possível observar alguns problemas gráficos de resolução que não permitiram na versão atual (pdf) a leitura e interpretação e alguns erros de escrita e tipografia que estão identificados no texto - é sugerido que estes detalhes sejam alterados da versão final. (Ex. Pg. 29 4.2.4...). O grande volume de dados permite uma vasta interpretação de padrões e correlações espaciais, minerais e químicas entre as amostras.</p> <p>A leitura detalhada dos objetivos e a correlação com os principais comportamentos mineralógicos e geoquímicos apresentados nas conclusões permite a seguinte observação: o capítulo de estado da arte que envolve a apresentação do conhecimento geológico sobre a Bacia de Santos me parece desnecessário (na atual versão).</p> <p>O trabalho não conclui de forma adequada esta relação de comportamento com o ambiente geológico. Verificar:</p> <p>A conclusão da dissertação e do manuscrito apresenta uma introdução "... sistema</p>

lacustre alcalino composto por variadas proporções de componentes carbonáticos, como esferulitos e shrebs, e matriz..." - Aparentemente a discussão constrói o entendimento dos comportamentos. "Qual é a relação entre os comportamentos?"

Na opinião deste avaliador este deve ser o encaminhamento para a construção da conclusão do manuscrito e com certeza será verificada durante a revisão do manuscrito. Os dados apresentados nesta dissertação são bons e sustentam a discussão apresentada.


att

Assinatura:

Data: 07/11/2022

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I	
Título da Dissertação:	
“DETALHAMENTO QUÍMICO E MINERALÓGICO DE ROCHAS CARBONÁTICAS COM ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS NA BACIA DE SANTOS, PRÉ-SAL BRASILEIRO”	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: Thiago Friedrich Haubert	
Orientador: Prof. Dr. Norberto Dani	
Examinadora: Prof ^a Dra. Carla Cristine Porcher	
Data: 3/11/2022	
Conceito: A	
PARECER:	
<p>A dissertação apresenta um estudo interessante sobre padrões geoquímicos associados a microfácies de amostras da Formação Barra Velha, do Pré-sal brasileiro na Bacia de Santos. Além do reconhecimento das microfácies e padrões geoquímicos e mineralógicos reconhecidos, a dissertação apresenta uma abordagem analítica/metodológica inovadora, combinando análises de DRX com análises de FRX em um mesmo material, através da técnica de filmes finos, que merece destaque. De modo geral, o trabalho está bem escrito e sem erros que mereçam ser mencionados. Congratulo o aluno e seu orientador pelo excelente trabalho, com importante aplicabilidade à geologia do petróleo e do Pré-sal.</p>	
Assinatura: 	Data: 3/11/2022
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	