



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DO CURSO DE GEOLOGIA

LAURA DE SOUZA MÜLLER

**ENSAIOS DE SATURAÇÃO CATIONICA EM ARGILOMINERAIS  
MAGNESIANOS DA BACIA DE SANTOS, PRÉ-SAL BRASILEIRO**

Porto Alegre

2024

LAURA DE SOUZA MÜLLER

**ENSAIOS DE SATURAÇÃO CATIÔNICA EM ARGILOMINERAIS  
MAGNESIANOS NA BACIA DE SANTOS, PRÉ-SAL BRASILEIRO**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

**Orientadores:** prof<sup>a</sup>. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes e prof. Dr. André Sampaio Mexias

**Coorientador:** Msc. Maurício Dias da Silva

Porto Alegre

2024

## CIP - Catalogação na Publicação

Müller, Laura de Souza  
ENSAIOS DE SATURAÇÃO CATIONICA EM ARGILOMINERAIS  
MAGNESIANOS DA BACIA DE SANTOS, PRÉ-SAL BRASILEIRO /  
Laura de Souza Müller. -- 2024.

95 f.

Orientadores: Márcia Elisa Boscato Gomes, André  
Sampaio Mexias.

Coorientador: Maurício Dias da Silva.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre,  
BR-RS, 2024.

1. Troca Catiônica; . 2. DRX;. 3. Esmectitas;. 4.  
Barra Velha;. I. Gomes, Márcia Elisa Boscato, orient.  
II. Mexias, André Sampaio, orient. III. da Silva,  
Maurício Dias, coorient. IV. Título.

**LAURA DE SOUZA MÜLLER**

**ENSAIOS DE SATURAÇÃO CATIÔNICA EM ARGILOMINERAIS  
MAGNESIANOS NA BACIA DE SANTOS, PRÉ-SAL BRASILEIRO**

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso apresentado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte das exigências para a obtenção do título Bacharel em Geologia.

Porto Alegre, 09 de fevereiro de 2024

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Profª. Dra. Amanda Goulart Rodrigues**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

---

**Profa. Dra. Cassiana Michelin**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

---

**Dra. Cristiane Butori Rivera**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

À minha avó, Erzi que me ensinou  
a amar, obrigada pelo privilégio de  
ter sido tua neta.

## AGRADECIMENTOS

Ao João, meu parceiro de vida, me apaixonar por ti foi e segue sendo uma das minhas maiores sortes. Muito obrigada por cada cuidado, cada carinho, cada acolhimento. Pelo lar que a gente criou junto, por cada vez que tu não me deixou desistir e por cada noite virada do meu lado pra assegurar que tudo daria certo. Tu tinha razão, deu, mas não existiria TCC sem teu apoio e parceria incondicionais. Tu torna minha vida mais leve, mais alegre, mais gostosa de viver. Por tudo que tu é e por todas as formas que tu me engrandece eu escreveria um TCC inteiro sobre o tanto que é bom te amar e ser amada por ti, mas como não podia, fiz sobre argilas.

À Petrobrás por financiar o desenvolvimento desse trabalho. Aos meus orientadores prof. André Mexias e profa. Márcia Gomes pela oportunidade de conhecer e me aventurar no mundo das argilas e pelo apoio incondicional. Destaco minha gratidão à profa. Márcia por ter despertado e instigado meu amor por mineralogia. Concluir essa etapa sob a orientação de quem fez eu me apaixonar pela geologia torna tudo mais especial. Ao meu coorientador Maurício da Silva pela incansável disponibilidade, por sempre ter a referência perfeita (*reading is, after all, fundamental*), pela paciência com todas as vezes que eu fiquei travada na minha própria confusão e por me ajudar a sair dela em 5 minutos ou menos. Ao Lucas Bonan Gomes pelo profissional que ele é e pelo privilégio de ser assistida por alguém que conhece a difratometria como ele conhece. Ao Luís Adriano por me apresentar ao procedimento de saturação que deu origem a todo esse trabalho. À Natália Vieira, pela gentileza e pelos empréstimos que salvaram esse TCC.

Aos meus pais, Neusa e Rubens, por tudo que abdicaram, pelas lições de resiliência e por todo incentivo. À minha mãe, especialmente, por lutar pra ficar. Tu é meu maior exemplo de força. Também, aos demais familiares que fizeram parte dessa caminhada.

Aos meus sogros, Ronaldo e Angélica, que me encaixaram na família e no cuidado deles desde o primeiro momento. Obrigada pelo espaço seguro e pelo privilégio do amparo e acolhimento incondicionais. Vocês são exemplo.

Agradeço às professoras dos temáticos pela compreensão e suporte inigualáveis. Em especial à prof. Maria Luiza, sem a tua humanidade, e

empatia essa pesquisa não existiria. Aos demais professores que se adaptaram, que escutaram, que entenderam: sobreviver a esse ano difícil entregar essa monografia só foi possível graças a ajuda de vocês.

À toda equipe do IPR-PUCRS, em especial ao meu supervisor João Zielinski, pelo suporte e oportunidade de fazer parte de um grupo de pesquisa tão competente quanto o que ele lidera por exemplo. Aos demais integrantes do DAC.SI Antônio, Érico e Stephanie, por todo aprendizado e por tornarem esse lugar engrandecedor não só profissional, como pessoalmente, além de, claro, divertido. Ainda destaco meu gigante agradecimento ao Will e a Mauren que me acolheram assim que cheguei, obrigada pelas muitas risadas, inúmeros conselhos e cafezinhos, mas principalmente pelo suporte e carinho desde o primeiro momento.

À Dra. Renata e à Alice. Obrigada pelo alívio de ser escutada por pessoas tão solidárias e humanas e pelo muito necessário abraço à minha criança interior.

Às gurias da Faixa 4. À Priscila Machado pelo privilégio que é ser vista pelo teu zelo e pela feliz oportunidade de reaproximação. À Isabelle Abrahão que é uma força da natureza, uma das pessoas mais leais, doces e dedicadas que eu já conheci. Obrigada por ser quem tu é. À Caroline Azzolini que fez parte de cada pedaço da minha jornada maluca que na geologia. Tua amizade e tua escuta são um aconchego na alma. Obrigada pelo espaço seguro que tu estende pra quem tem a sorte de te ter por perto. Ao Lorenzo, à lasmin e à Michelle que sempre souberam me fazer rir, a Mi em especial, me espelho na tua solidariedade e na integridade, apesar de tu gostar de bibs de uva passa. Aos meus primeiros parceiros da graduação Andressa Costa, Gabriela Souza e Matheus Remus, obrigada por toda parceria dentro e fora da geologia. A saudade só perde pra alegria de ver vocês se encontrarem.

Ao geoapê: à Paula Luiza por cada filme de terror, pelo abrigo, pelos *drinks* e escutas incansáveis. À Luiza Maggi pela conexão sem igual, pelo exemplo de determinação e força que tu é e por mudar a vida das pessoas que te tem por perto. À Adriana Jacomini pelo lar que é a tua amizade, pela ressonância, pela conexão e por tudo que eu aprendi contigo.

À “geofamília”: obrigada pelo pertencimento. À Amanda por cada vez que fez eu me sentir amada, ouvida e acolhida. Ao Pedrinho por todas as *trips*

e churrascos e pela alegria que é ser tua amiga. À Priscila, à Jordana, à Renata e à Carol, que me abraçaram desde o começo do curso e pelo inabalável suporte. Ao Lucca, por ser quem é e pela companhia que tornou moer testemunho de sondagem à mão menos trabalhoso. À Cássia pela parceria, pelos conselhos e por ser tão obcecada pela Taylor Swift quanto eu. À Laís pelo cuidado exemplar e pela melhor imitação da Christiane Torloni que eu já ouvi. À Natália por alegrar qualquer lugar só por ser quem é. Ao Chris, ao Maurício, à Nicole, à Raíssa e Adri por fazerem parte dessa família de gente maluca, amo cada um de vocês.

À Bruna Luyse pela sintonia imediata, por tornar meus sonhos também teus e por ser o exemplo de lealdade, gentileza e determinação que tu é. À Brenda Charão pela escuta acolhedora e pelo suporte, sem o qual essa monografia não teria saído. É um privilégio enorme ter o teu cuidado. À Liliane Gasparetto que cantou comigo 46 músicas a plenos pulmões e que ficou do meu lado, em mais de um sentido. Aos queridos Matheus Coelho, João Guilherme, Leonardo Gonçalves e William Gasparetto e por sempre saberem me fazer sentir querida e apreciada.

À minha melhor amiga Alessandra Brito: com todos os empecilhos e distanciamentos que a vida cria, tu é a constância de uma amizade que acolheu e amparou todas as versões de mim ao longo dos últimos 18 anos. Eu amei conhecer cada uma das tuas também. Tu é gigante, sempre foi. Obrigada também à tua família pelo espaço, em especial à tua mãe Ana por me ter como filha todos esses anos, obrigada por terem alegrado minha vida.

Por fim, agradeço à minha avó, à quem dedico essa monografia. A vida não é a mesma sem ti e até as vitórias que tu não pode assistir não tem o mesmo gosto, mas te levo comigo sempre quando amo e zelo pelos meus, como tu tão bem fazia. Foi um privilégio ser neta da Dona Erzi.

## RESUMO

A caracterização dos argilominerais magnesianos saponita e estevensita da Formação Barra Velha (FBV) da Bacia de Santos pode ser uma importante chave para melhor compreender o ambiente deposicional lacustre alcalino que deu origem a importantes rochas reservatório do pré-Sal brasileiro. Substituições iônicas nos diferentes sítios cristalográficos da estrutura desses minerais são responsáveis pela sua organização cristaloquímica. Consequentemente influenciando suas propriedades físicas específicas, como distâncias interplanares, graus de hidratação, cristalinidade e carga. Essas propriedades associadas a composição e distribuição dos elementos químicos nos diferentes sítios cristalográficos caracterizam as múltiplas espécies desse grupo. O grupo das esmectitas trioctaédricas tem, no entanto, sua identificação dificultada pela distintiva presença de estruturas irregulares, além de vacâncias, defeitos cristalinos e comumente interestratificações. Essas características refletem negativamente na qualidade dos resultados da técnica mais comum na caracterização de argilominerais, a difratometria de raios-X (DRX). Este trabalho apresenta um estudo experimental e analítico para avaliar a efetividade da saturação catiônica como ferramenta na distinção entre as saponitas e estevensitas da FBV através da DRX, bem como sua aplicabilidade em volumes amostrais restritos devido ao elevado custo atrelado à obtenção de amostras do pré-sal. A pesquisa foi baseada na adaptação de metodologias experimentais já postuladas pela bibliografia para a caracterização de esmectitas, mas ainda não aplicadas aos argilominerais do pré-Sal. Os ensaios foram realizados em 2 saponitas e 2 estevensitas da Formação Barra Velha. Para as saponitas, a troca foi realizada com dois cátions,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ , enquanto para estevensitas foi feita apenas saturação em  $\text{K}^+$ . Todos os resultados foram coerentes com o esperado pelas metodologias já estabelecidas, ainda que utilizando pesos amostrais até 200 vezes menores que os autores referenciados (25 a 128 mg). Quanto aos dados da DRX, foram observadas pequenas mudanças ( $\sim 0,27 \text{ \AA}$ ) no espaçamento basal das saponitas saturadas com  $\text{Ca}^{2+}$ , além da permanência do grau de hidratação (2 W). Quanto as estevensitas, as modificações alcançaram valores de  $\sim 2,4 \text{ \AA}$ , representando a transição para o grau de hidratação 1 W. Além do espaçamento basal, os dados também apontaram que as duas espécies minerais experimentadas são de baixa carga. Por fim, pequenas variações após a saturação em  $\text{K}^+$  e em seguida etilenoglicol foram observadas e podem ser importantes aliadas na distinção entre as saponitas e estevensitas da FBV.

**Palavras-Chave:** Troca Catiônica; DRX, estevensita, saponita, esmectitas

## ABSTRACT

The characterization of the magnesian clay minerals saponite and stevensite from the Barra Velha Formation (BVF) in the Santos Basin may serve as a significant key to better understand the alkaline lacustrine depositional environment that gave rise to important pre-salt reservoir rocks in Brazil. Ionic substitutions in different crystallographic sites of the structure of these minerals dictate their crystallochemical organization, consequently influencing their specific physical properties such as interplanar distances, degrees of hydration, crystallinity, and charge. These properties, combined with the composition and distribution of chemical elements in different crystallographic sites, characterize the multiple species within this group. However, the identification of trioctahedral smectites is especially challenging due to the distinctive presence of irregular structures, as well as vacancies, crystal defects, and commonly observed interstratifications. This negatively affects the quality of results obtained through the most common technique for clay mineral characterization, X-ray diffraction (XRD). This study presents an experimental and analytical approach to evaluate the effectiveness of cationic saturation as a tool in distinguishing between saponites and stevensites from the BVF through XRD, as well as its applicability in limited sample volumes due to the high cost associated with obtaining pre-Salt samples. The research was based on the adaptation of experimental methodologies already proposed in the literature for smectite characterization, but not yet applied to pre-Salt clay minerals. Tests were conducted on 2 saponites and 2 stevensites from the Barra Velha Formation. For saponites, cation exchange was performed with two cations,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{K}^+$ , while for stevensites, saturation was done only with  $\text{K}^+$ . All results were consistent with expectations based on established methodologies, even when using sample weights up to 200 times smaller than those referenced in the literature (25 to 128 mg). Regarding XRD data, small changes ( $\sim 0.27 \text{ \AA}$ ) were observed in the basal spacing of saponites saturated in  $\text{Ca}^{2+}$ , along with the consistent hydration degree (2 W). For stevensites, modifications reached values of  $\sim 2.4 \text{ \AA}$ , indicating the transition to hydration degree 1 W. In addition to basal spacing, the data also indicated that both mineral species tested have low charge. Finally, small variations after saturation with  $\text{K}^+$  and subsequent ethylene glycol treatment were observed and may be important in distinguishing between saponites and stevensites from the BVF.

**Keywords:** Cationic Exchange; XRD, stevensite, saponite, smectites

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de localização da bacia de Santos (retirado de Gamboa <i>et al.</i> , 2019).....	23
Figura 2: Estratigrafia do cretáceo inferior das bacias de Santos e Campos. Extraída e modificada de Silva <i>et al.</i> , 2021.....	24
Figura 3: Esquema evolutivo da precipitação de argilominerais e carbonatos das rochas da porção sag do pré-sal. Extraído de Lima & De Ros (2019). ....	26
Figura 4: Estrutura base de argilomineral 2:1 + cátion. ....	31
Figura 5: Defeitos na estrutura cristalina de argilominerais em c e sua interferência no número de camadas empilhadas coerentemente (N). Extraído de Velde & Meunier (2008).....	38
Figura 6: Representação esquemática do empilhamento ordenado em contraste com o desordenado (turboestrático) e as características dos picos correspondentes a coerência de cada estrutura cristalina. Extraído e adaptado de Meunier (2006).....	39
Figura 7: a. Difratoograma de pó de rocha total de uma saponita (superior) e estevensita (inferior). Em destaque a reflexão 00l; b. Difratoogramas das amostras orientadas. O difratoograma em vermelho corresponde à análise natural, azul indica saturação em etilenoglicol e verde representa análise calcinada. Extraído e adaptado de Garcia-Romero <i>et al.</i> , (2021). ....	40
Figura 8: Fluxograma da metodologia laboratorial com a etapa (a) compreendendo a seleção (1) e o protocolo de separação da fração argila (2). ....	48
Figura 9: Equipamentos utilizados no procedimento de preparação de amostras: (a) almofariz e pistão de ágata; (b) agitador orbital; (c) ultrassom de ponteira do LXR-UFRRS.....	49
Figura 10: Introdução da etapa (b) contendo o protocolo de dissolução da calcita (3) no fluxograma.....	50
Figura 11: Fotografia do agitador termomagnético do LDRX-UFRRS.....	51
Figura 12: Fotografia do agitador utilizado nos ensaios de saturação catiônica. ....	54

Figura 13: Fotografia da solução de KCl (a) e do processo de pipetagem da solução nos frascos da centrífuga (b) para o início de um ciclo de saturação catiônica.....	55
Figura 14: Introdução da etapa (c) contendo o protocolo de troca catiônica (4) no fluxograma. ....	56
Figura 15: Ilustração esquemática do funcionamento da Lei de Bragg (Extraído de Sirdeshmukh <i>et al.</i> , 2011). ....	57
Figura 16: Fotografia do difratômetro utilizado nas análises, localizado no LDRX-UFRGS.....	58
Figura 17: Difratoogramas das subamostras: pré dissolução, SS1a(N), pós dissolução natural, SS1b(N), e pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS1b(G).....	62
Figura 18: Difratoogramas das subamostras: pré dissolução, SS2a(N), pós dissolução natural, SS2b(N), e pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS2b(G).....	63
Figura 19: Difratoogramas das subamostras: pré dissolução, SE1a(N), pós dissolução natural, SE1b(N), e pós dissolução saturada em etilenoglicol, SE1b(G).....	64
Figura 20: Difratoogramas das subamostras: pré dissolução, SE2a(N), pós dissolução natural, SE2b(N), e pós dissolução saturada em etilenoglicol, SE2b(G).....	65
Figura 21: Difratoogramas das subamostras pós dissolução natural, SS1b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS1b(G), pós experimento natural, Ca-SS1c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, Ca-SS1c(G). ....	67
Figura 22: Difratoogramas das subamostras pós dissolução natural, SS2b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS2b(G), pós experimento natural, Ca-SS2c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, Ca-SS2c(G). ....	68
Figura 23: Difratoogramas das subamostras pós dissolução natural, SS1b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS1b(G), pós experimento natural, K-SS1c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, K-SS1c(G).....	70
Figura 24: Difratoogramas das subamostras pós dissolução natural, SS2b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS2b(G), pós experimento natural, K-SS2c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, K-SS2c(G).....	71

Figura 25: Difratogramas das subamostras pós dissolução natural, SE1b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SE1b(G), pós experimento natural, K-SE1c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, K-SE1c(G).....72

Figura 26: Difratogramas das subamostras pós dissolução natural, SE2b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SE2b(G), pós experimento natural, K-SE2c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, K-SE2c(G).....73

Figura 27: Compilação dos difratogramas da a. análise natural da etapa (b) b. análise glicolada da etapa b; c. análise natural da etapa (c) e d. análise glicolada da etapa (c).....75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nomenclatura das unidades estruturais e seus termos equivalentes empregados por diferentes escolas. Modificado de Guggenheim <i>et al.</i> , (2006). .....	29
Tabela 2: Classificação e composição dos membros finais do grupo das esmectitas. Modificado de Emmerich (2013). .....	33
Tabela 3: Principais planos de reflexão observados em estevensitas da bacia de Campos e comparados com os padrões de Faust <i>et al.</i> , (1959). Extraído e adaptado de Rehim <i>et al.</i> , (1986). .....	34
Tabela 4: Principais argilominerais magnesianos e sua composição química. A caixa vazia na fórmula da Estevensita representa as vacâncias do sítio octaédrico. Em destaque, as espécies que serão estudadas nesta monografia. Modificada de Pozo & Calvo (2018). .....	35
Tabela 5: Relação das amostras escolhidas para realização dos experimentos, seu testemunho de origem e a fase mineral predominante. ....	47
Tabela 6: Peso das amostras em miligramas (mg) após a etapa dissolução da calcita (b) e antes dos ensaios de troca catiônica (etapa c). ....	52
Tabela 7: Relação dos ensaios, cátions e concentrações de sais em grama por litro (g/L) utilizadas. ....	53
Tabela 8: Relação das amostras, códigos e etapas do procedimento metodológico. ....	60
Tabela 9: Dados do valor do espaçamento basal (d) em angstroms (Å) das amostras naturais (N) pós dissolução (b) e pós experimento (c), e saturadas em etilenoglicol (G) pós dissolução (b) e pós experimento (c). ....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\mu\text{m}$  – Micrograma

Å – Angstrons

Al – Alumínio

Ca – Cálcio

Cu – Cobre

Fe – Ferro

Fm. – Formação

g/L – Grama por litro

K – Potássio

Mg – Magnésio

mg – Miligrama

MgO – Óxido de Magnésio

mL - Miligrama

pH – Potencial hidrogeniônico

rpm – Rotação por minuto

Si – Silício

T-O – Folha Tetraédrica-Octaédrica

T-O-T – Folha Tetraédrica-Octaédrica-Tetraédrica

UV – Ultravioleta

(N) - Amostra analisada após secagem em temperatura ambiente

(G) - Amostra analisada após saturação com etilenoglicol

## LISTA DE SIGLAS

BVF = Barra Velha *Formation*

CSDS – *Coherent scattering domains size*

CTC – Capacidades de troca catiônica

d – Distância interplanar

DRX – Difração de Raio X

E – Estevensita

FBV – Formação Barra Velha

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

LXRD – Laboratório de Difractometria de Raios X

$n$  – Número variável

R – Cátion trocável na intercamada

RH – *Relative Humidity*

S – Saponita

XRD - *X-ray diffraction*

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
1.1. Objetivos .....	19
1.2. Justificativa .....	20
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>22</b>
2.1. Contexto Geológico.....	22
2.1.1. <i>Bacia de Santos</i> .....	22
2.1.2. <i>Formação Barra Velha</i> .....	25
2.2. Argilominerais .....	28
2.2.1. <i>Argilominerais 2:1 (T-O-T)</i> .....	30
2.2.2. <i>Esmectitas</i> .....	32
2.2.2.1. <i>O subgrupo dos argilominerais magnesianos</i> .....	35
2.2.2.2. <i>Saponita e Estevensita</i> .....	36
2.3. Troca Catiônica e Carga .....	41
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	<b>45</b>
3.1. Procedimentos Experimentais .....	45
3.2. Seleção das amostras.....	46
3.3. Protocolo de separação da fração argila .....	48
3.4. Protocolo de dissolução de calcita .....	50
3.5. Ensaios de saturação catiônica .....	52
3.6. Difratomia de Raios X.....	57
<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>59</b>
4.1. Difratogramas pré e pós dissolução da calcita .....	61
4.2.1 <i>SS1</i> .....	61
4.2.2 <i>SS2</i> .....	63
4.2.3 <i>SE1</i> .....	64
4.2.4 <i>SE2</i> .....	65

<b>4.3 Difractogramas pós ensaios de saturação catiônica</b> .....	<b>66</b>
<b>4.3.1 Ca-SS1</b> .....	<b>67</b>
<b>4.3.2 Ca-SS2</b> .....	<b>68</b>
<b>4.3.3 K-SS1</b> .....	<b>69</b>
<b>4.3.4 K-SS2</b> .....	<b>71</b>
<b>4.3.5 K-SE1</b> .....	<b>72</b>
<b>4.3.6 K-SE2</b> .....	<b>73</b>
<b>4.4 Compilação dos dados</b> .....	<b>74</b>
<b>4.4.1. Difractogramas</b> .....	<b>74</b>
<b>4.4.2. Dados numéricos</b> .....	<b>76</b>
<b>5. DISCUSSÕES</b> .....	<b>79</b>
<b>5.1. Protocolos Metodológicos</b> .....	<b>79</b>
<b>5.1.1. Limite amostral</b> .....	<b>80</b>
<b>5.2 Interpretação dos difractogramas</b> .....	<b>81</b>
<b>5.2.1 Grau de cristalinidade</b> .....	<b>82</b>
<b>5.2.2 Espaçamento basal</b> .....	<b>83</b>
<b>5.2.3 Carga</b> .....	<b>84</b>
<b>5.3 Distinção entre as saponitas e estevensitas do pré-sal</b> .....	<b>85</b>
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>87</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>89</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A caracterização e a identificação precisa dos argilominerais do grupo das esmectitas é sempre um desafio científico por se tratarem de minerais com estruturas irregulares, onde substituições iônicas podem ocorrer nos diferentes sítios cristaloquímicos, além da presença de vacâncias, defeitos cristalinos e interestratificados. A utilização de diferentes abordagens é necessária uma vez que a classificação destes minerais nos grupos se baseia na estrutura cristalina e a definição da espécie na composição química. A difração de raios-X é a principal ferramenta analítica na caracterização dos argilominerais e diversas metodologias são empregadas com o objetivo de potencializar o uso desta técnica. Neste trabalho, uma metodologia baseada na troca catiônica é desenvolvida e aplicada no estudo de esmectitas magnesianas do pré-sal brasileiro, no qual parâmetros como a carga e o grau de hidratação são testados como guias para a diferenciação das espécies.

### 1.1. Objetivos

O estudo desenvolvido teve como objetivo principal investigar o comportamento das esmectitas magnesianas: saponita e estevensita, presentes na Formação Barra Velha da Bacia de Santos mediante a saturação com cátions de interesse ( $K^+$  e  $Ca^{2+}$ ), estabelecendo protocolo experimental testado que contribua para a melhor caracterização desses minerais através de difratometria de raios-X.

Os objetivos específicos são:

1. Estabelecer protocolo analítico aplicado às amostras com argilominerais do pré-sal;

2. Avaliar se a troca catiônica é realizável com volumes amostrais reduzidos.
3. Constatar a troca de cátions utilizando  $K^+$  ou  $Ca^{2+}$  nas esmectitas do pré-sal e o comportamento desses minerais diante dos procedimentos;
4. Comprovar mudanças no espaçamento basal (00l) dos minerais em função da introdução de  $K^+$  ou  $Ca^{2+}$ ;
5. Inferir o grau de hidratação da intercamada após a saturação com  $K^+$  ou  $Ca^{2+}$ ;
6. Avaliar se os dados obtidos fornecerão informações relevantes no estudo da carga dos diferentes argilominerais;
7. Correlacionar essas mudanças com a distinção das diferentes fases de esmectitas, especialmente saponitas e estevensitas.

## 1.2. Justificativa

O projeto apresentado se justifica uma vez que possui caráter científico, é relacionado a temas de relevância econômica e se propõe à formulação e estabelecimento de metodologias experimentais que ainda não são amplamente utilizadas e documentadas pela comunidade acadêmica de geocientistas no estudo destas rochas.

A Fm. Barra Velha (FBV) é amplamente reconhecida como uma das principais formações reservatório do pré-Sal, contendo imensos volumes de óleo presentes em suas fácies de maior porosidade. A Formação se desenvolveu em um ambiente lacustre alcalino e os argilominerais magnesianos que a compõem servem como marcadores de condições físico-químicas específicas. Assim, a identificação precisa dessas fases pode ser aliada em estudos futuros desde a própria caracterização destes argilominerais, em especial acerca de sua estabilidade ou instabilidade responsável pela geração de porosidade, até a definição de condições paleoambientais.

Quanto à metodologia experimental de troca catiônica, seu desenvolvimento e execução auxiliam nas análises posteriores visto que a capacidade expansiva das esmectitas, observável através da difração de raios-X (DRX), pode ser fator diferenciador entre as fases cristalinas dessas espécies. O desenvolvimento de uma metodologia para a caracterização da capacidade de troca catiônica de esmectitas através da DRX é relevante uma vez que a composição desses minerais é altamente suscetível ao meio em que estão inseridos e, portanto, existe uma ampla gama de variação composicional dessas espécies. As variações incluem desde os diferentes cátions presentes em sítios intercamada, octaédricos e tetraédricos até vacâncias atômicas que dificultam sua caracterização composicional de forma precisa. A saturação catiônica é um método comum na caracterização de argilominerais e, segundo alguns estudos, fornece informações sobre a carga de esmectitas. Essa abordagem requer quantidades significativas de material na fração argila e o protocolo analítico é constituído por uma série de etapas. Devido a essas dificuldades, essa avaliação ainda não foi objeto de análise em argilominerais magnesianos do pré-sal.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

O referencial teórico do projeto será subdividido em seus dois principais aspectos: o primeiro é a contextualização geológica dos argilominerais, incluindo seu ambiente tectônico, intervalo estratigráfico e ambiente deposicional. O segundo envolve a definição dos argilominerais, com enfoque nos magnesianos, descrevendo sua composição, classificação, a utilização de processos de saturação catiônica e sua utilização.

### 2.1. Contexto Geológico

O contexto geológico da presente monografia corresponde a FBV, intervalo pós-rifte da Bacia de Santos ao pré-sal brasileiro. A revisão proposta está organizada na evolução geológica que deu origem às bacias de margem continental brasileira com foco em Santos, seguida do levantamento acerca das rochas que compõem a estratigrafia da porção sag da FBV.

#### 2.1.1. *Bacia de Santos*

A Bacia de Santos está localizada na margem sudeste brasileira (Figura 1), que por sua vez, foi formada por processos de rifteamento que ocorreram ao longo do Cretáceo (Heine *et al.*, 2013). Tais processos foram responsáveis pela quebra do paleocontinente *Gondwana*, sua fragmentação nos continentes

Africano e Sul-Americano, e a formação do Oceano Atlântico. A margem rifteada sudeste é tipicamente classificada como *magma poor*, isto é, caracterizada por intenso afinamento crustal acompanhado de sedimentação expressiva (e.g. Peron-Pinvidic *et al.*, 2013). Este processo é responsável pela formação de bacias rifte, pós-rifte e drifte que se encontram depositadas sob a margem rifteada (Moreira *et al.*, 2007; Winter *et al.*, 2007). A sedimentação que ocorreu sob a margem deu origem a largos campos de óleo e gás que foram descobertos nos anos 70 nas sequências drifte do Pós-Sal (Gabaglia & Milani, 1991). Mais recentemente, em meados dos anos 2000, novas descobertas de reservatórios de óleo e gás foram realizadas, além da espessa camada salina, motivando ainda mais a comunidade científica em busca de modelos genéticos das rochas reservatório formadas sobre a margem.

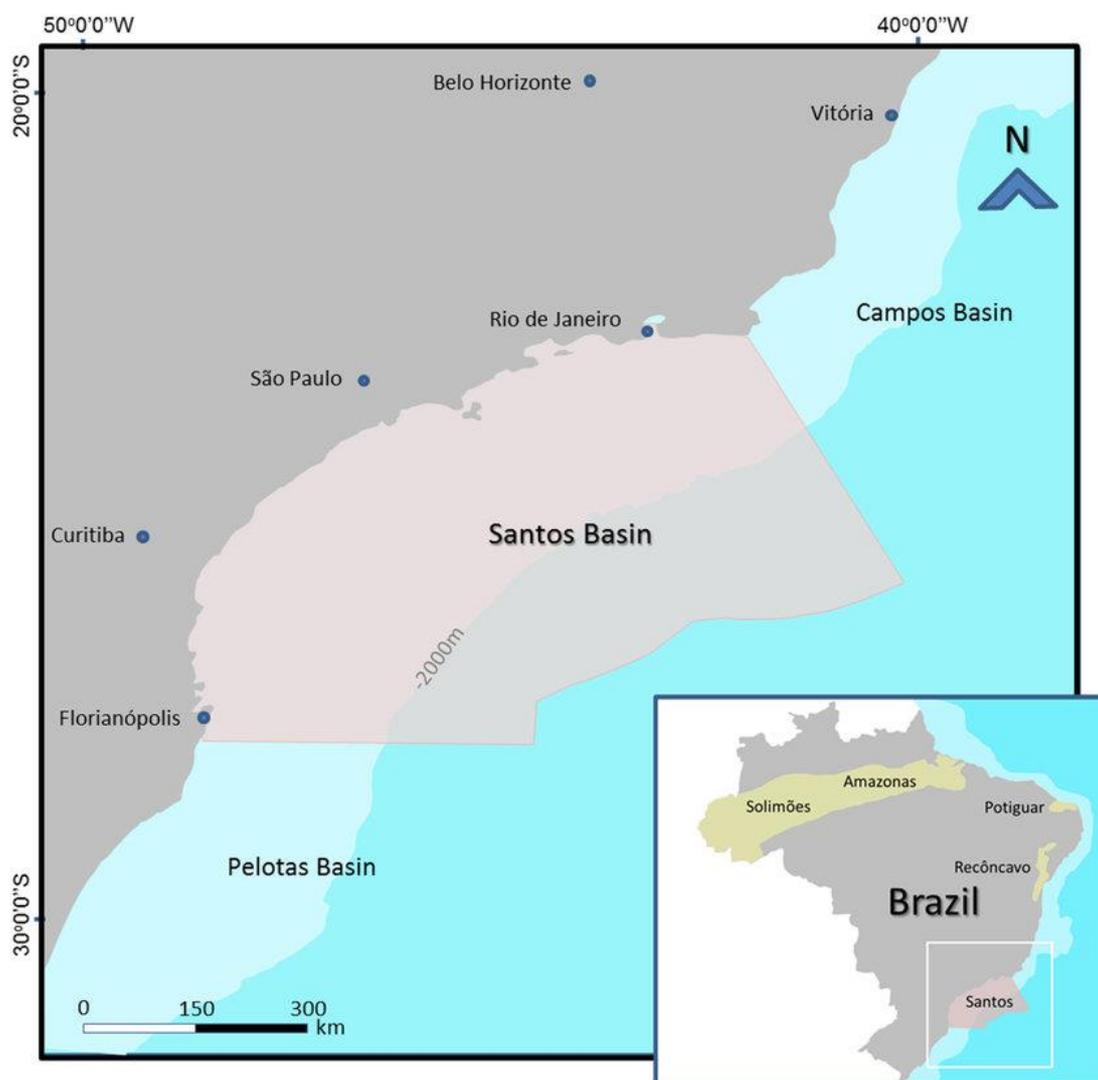


Figura 1: Mapa de localização da bacia de Santos (retirado de Gamboa *et al.*, 2019).

A sul, a Bacia de Santos é delimitada pelo Alto de Florianópolis em contato com a Bacia de Pelotas, e o limite norte, Arco de Cabo Frio, a separa da bacia análoga de Campos (Zalán *et al.*, 2011; Brêda *et al.*, 2018). A sedimentação da Bacia de Santos, assim como sua carta cronoestratigráfica, possui forte correlação com a Bacia de Campos (Figura 2), com inconformidades contínuas que delimitam transições de ambientes deposicionais (Moreira *et al.*, 2007; Winter *et al.*, 2007). Uma dessas correlações fica posicionada no andar Alagoas, com os carbonatos abióticos de ambiente lacustre alcalino das Formações Barra Velha em Santos e Macabú em Campos.

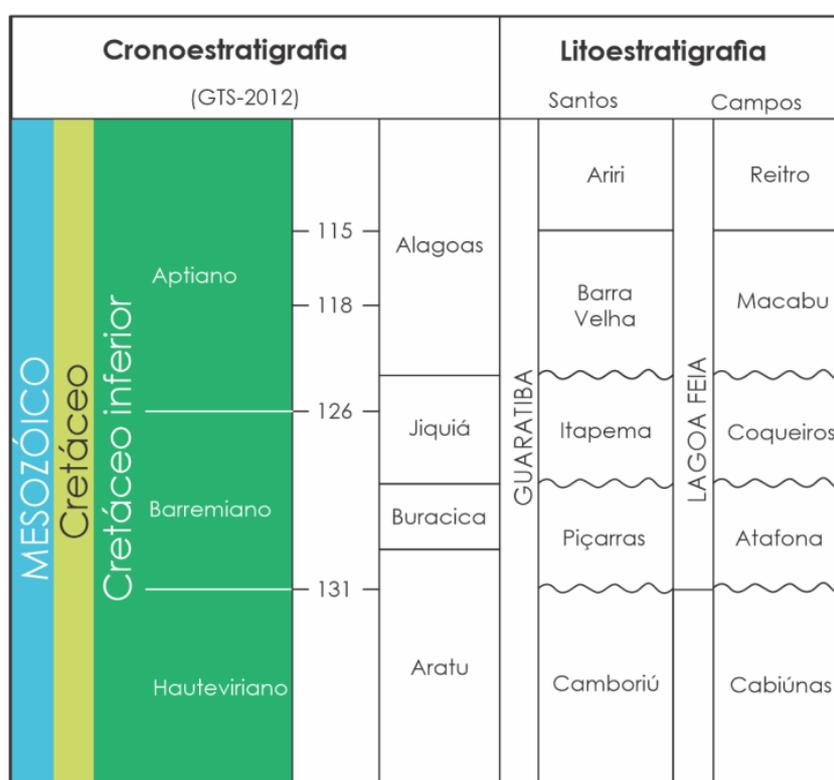


Figura 2: Estratigrafia do cretáceo inferior das bacias de Santos e Campos. Extraída e modificada de Silva *et al.*, 2021.

As bacias possuem embasamento econômico basáltico, representado pela Formação Camboriú em Santos, de idade hauteviriana. Em seguida, foi depositada a Formação Piçarras composta principalmente por depósitos gravitacionais e deltaicos siliciclásticos de idade barremiana. Ainda no Barremiano e até o início do Aptiano, é depositada a Formação Itapema, constituída essencialmente de coquinas depositadas em ambiente lacustre

plataformal e folhelhos situados em ambiente lacustre profundo (Moreira *et al.*, 2007; Winter *et al.*, 2007). Este conjunto de formações é classificado como o intervalo *rifte*, caracterizado pela atividade tectônica de maior intensidade, subsidência mecânica e morfologia de bacia encaixada em sistemas de grabens ou meio-grabens, com sequências sedimentares mergulhantes *onlap*, evidenciadas por refletores sísmicos. Após o intervalo rifte, se inicia o pós-rifte, caracterizado pela quiescência tectônica e subsidência térmica onde foram depositadas sequências de estratos sedimentares contidas em uma bacia do tipo SAG, definida pelo aplainamento das sequências da bacia, assim como seus respectivos refletores (Gabaglia & Milani, 1991). Durante este período, foram depositadas as Formações Barra Velha, em Santos, e Macabú, em Campos. Essas formações são constituídas por argilominerais magnesianos singenéticos depositadas em ambiente continental lacustre alcalino e carbonatos. Por fim, transgressões marinhas episódicas formam um ambiente evaporítico, gerando a Formação Ariri que recobre e sela o reservatório (Moreira *et al.*, 2007; Winter *et al.*, 2007).

### **2.1.2. Formação Barra Velha**

As Formações Barra Velha e Macabú são compostas essencialmente por argilominerais magnesianos singenéticos e carbonatos eodiagenéticos formados em ambiente lacustre de alta alcalinidade (Figura 3) (Wright & Barnett, 2019; Lima & De Ros, 2019). Os argilominerais magnesianos são identificados como estevensita, kerolita, saponita, sepiolita e diversas espécies de interstratificados, incluindo alguns do tipo illita-esmectita e kerolita-esmectita (Farias *et al.*, 2019; Da Silva *et al.*, 2021; Ramnani *et al.*, 2021; Netto *et al.*, 2021; Netto *et al.*, 2022; Carvalho *et al.*, 2022).

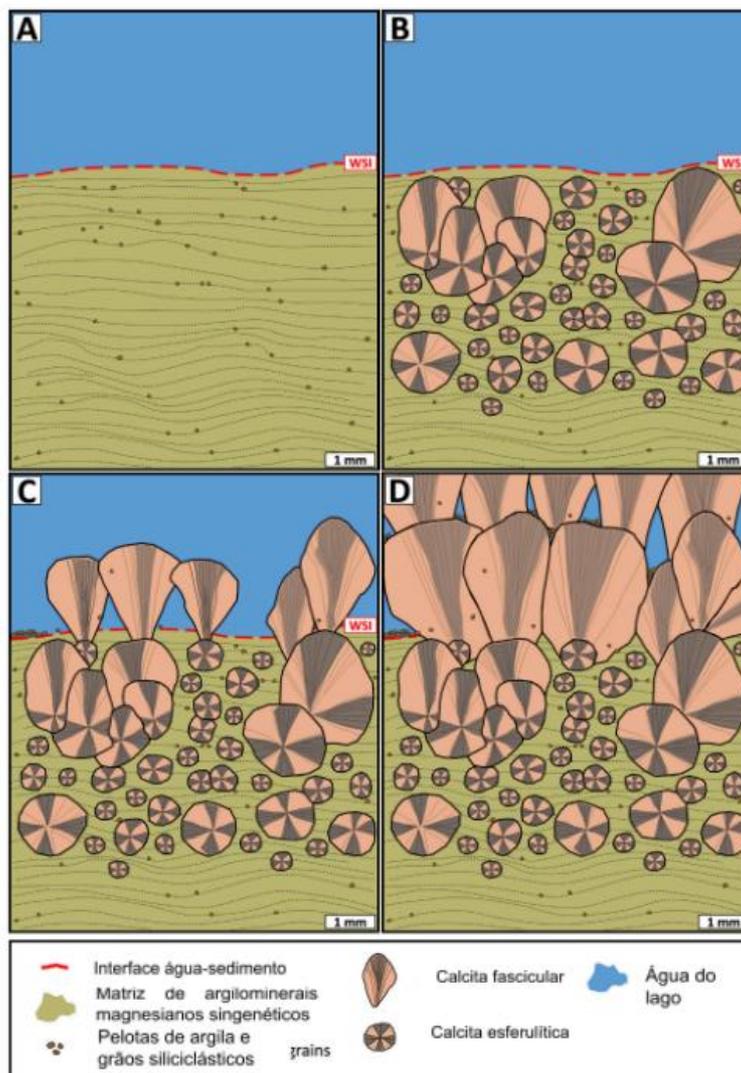


Figura 3: Esquema evolutivo da precipitação de argilominerais e carbonatos das rochas da porção sag do pré-sal. Extraído de Lima & De Ros (2019).

A cristalização dessas espécies de argilominerais associadas à dos carbonatos, bem como processos de evaporação e introdução de fluidos hidrotermais, constituem a dinâmica composicional do lago. Tosca & Masterson (2014) demonstraram através de técnicas experimentais que a precipitação dos argilominerais magnesianos singenéticos é controlada, principalmente, pelo pH e razão Mg/Si, onde a sepiolita possui seus campos de estabilidade favorecidos pelo decréscimo do pH (ainda que alcalino) e da razão Mg/Si. Em contrapartida, a kerolita é favorecida pelo aumento do pH e da razão Mg/Si. Quanto a estevensita, Wright & Barnett (2015) sugerem que o argilomineral seria precipitado diretamente de um gel rico em Si e Mg. Os autores defendem que essa seria a espécie de esmectita mais precoce que

compõe as unidades estratigráficas da FBV do pré-sal. A presença de saponita também é observada, sendo atribuída a sua formação por meio do processo de transformação em episódios enriquecidos em minerais detríticos, que especialmente disponibilizam o alumínio para a solução (da Silva et al., 2021; Netto et al., 2021).

Os carbonatos eodiagenéticos são constituintes importantes das fácies *in situ* e ocorrem em dois tipos morfológicos principais: fasciculares (*shrubs*) e esferulitos. Os *shrubs* tendem a crescer de dentro do substrato em direção ao contato água-sedimento, podendo ultrapassar o contato e continuar o seu crescimento no meio aquoso. Já os esferulitos possuem crescimento equivalente em todas as direções e também podem ocorrer morfologias transicionais entre esses e *shrubs*. Ambas morfologias podem tipicamente deformar a matriz composta por argilominerais (Wright & Barnett, 2019; Lima & De Ros, 2019). As outras fases e processos mesodiagenéticos principais incluem dolomitização, dissolução, silificação e cimentação por dolomita blocosa. Além das fácies *in situ*, as formações também compreendem intervalos retrabalhados onde os componentes são remobilizados pelas correntes de água do lago. Os principais componentes das fácies retrabalhadas incluem os carbonatos eodiagenéticos esferulíticos e fasciculares em diferentes graus de recristalização, silificação, dolomitização, além de fraturamento e amalgamento. Já a porosidade dessas rochas tipicamente é primária, com rara presença de rochas híbridas (com matriz argilosa). Quanto aos processos eodiagenéticos, se assemelham aos das fácies *in situ*, modificando consideravelmente as condições de porosidade e permeabilidade (Lima & De Ros, 2019).

Também é importante ressaltar que a FBV, bem como sua análoga em Campos, Fm. Macabú, apresenta evidências de outros processos mesodiagenéticos e/ou hidrotermais, como fraturamento, recristalização, precipitação de dolomita em sela, calcedônia, quartzo macrocristalino, calcita macrocristalina e barita. Por vezes, os processos de dolomitização e silificação são tão intensos que modificam por completo os padrões texturais das rochas, promovendo a formação de *dolostones* e *cherts*. De forma geral, os processos hidrotermais são interpretados como posteriores ao episódio de deposição das

sequências evaporíticas, possuindo relação com eventos magmáticos tardios e circulação de fluídos hidrotermais (Lima & De Ros, 2019).

## 2.2. Argilominerais

Guggenheim *et al.*, (1995) estabeleceram a diferença entre argilas e argilominerais. Para eles, o termo argila refere-se a um material de ocorrência natural, compostos por partículas de granulação fina (tamanho argila), que apresenta comportamento plástico quando submetido a teores adequados de água e enrijece quando seco ou aquecido. Já o termo argilomineral se refere a minerais, do grupo dos filossilicatos, que compartilham das características de plasticidade e enrijecimento das argilas, mas classificados conforme sua estrutura cristalina e composição química. Guggenheim *et al.*, (1995) defendem que embora o comum tamanho de partícula pequeno e a significativa área superficial dos argilominerais contribuam para suas propriedades únicas, o conceito de mineral é restrito e não inclui diâmetro do cristalito, assim, a definição de um grupo mineral não pode ser baseada no tamanho de partícula.

Brindley *et al.*, (1968) destacam a importância de empregar corretamente os termos "plano", "folha" e "camada", uma vez que essas designações se referem a níveis específicos na organização estrutural desses minerais. No entanto, terminologias adotadas por diferentes comunidades acadêmicas no estudo desses materiais podem divergir entre si. O presente trabalho está em conformidade com a recomendação de Guggenheim *et al.*, (2006), e utiliza traduções diretas da terminologia em inglês (Tabela 1). Assim, plano ("*plane*") refere-se aos planos atômicos (por exemplo, um plano de

átomos de Si e Al, ou de oxigênio basais), folha (“*sheet*”) a uma folha tetraédrica ou octaédrica e camada (“*layer*”) a um conjunto de folhas (T-O ou T-O-T). O termo célula unitária engloba a camada mais o material intercamada, podendo este ser vazio (talco e pirofilita), conter cátions (micas) ou octaedros (cloritas).

Tabela 1: Nomenclatura das unidades estruturais e seus termos equivalentes empregados por diferentes escolas. Modificado de Guggenheim *et al.*, (2006).

Português*	English	French	German	Spanish	Italian
plano	plane	plan	Ebene	plano	piano
folha	sheet	couche	Schicht	capa	strato
camada	layer	feuille	Schichtpaket	lámina/estrato	pacchetto
intercamada	interlayer	interfoliaire	Zwischenschicht	interlaminar	interstrato
célula unitária	unit structure	unité structurale	Struktur Einheit	unidad estructural	unita strutturale

\* tradução livre da nomenclatura utilizada pela escola inglesa.

Quanto à gênese, esses minerais se formam preferencialmente em condições superficiais (alteritos, solos, sedimentos) ou de subsuperfície em contextos de diagênese, hidrotermalismo ou metamorfismo (Meunier, 2005). Devido ao tamanho, geralmente na faixa de micrômetros, essas fases cristalinas são difíceis de se observar sem o auxílio de técnicas de imageamento eletrônico. Assim, têm sido amplamente estudadas através da técnica de difração de raios-X (DRX). A DRX serve como ferramenta básica para sua identificação com base na estrutura cristalina, fator distintivo entre as espécies do grupo. Apesar de seu número de espécies ser relativamente pequeno, os argilominerais exibem uma grande diversidade composicional em função de seu amplo espectro de soluções sólidas e sua capacidade de formar cristais polifásicos por interestratificação. Entender como a estrutura cristalina desses minerais lhes proporciona essa gama composicional tão diversa é essencial para melhor compreendê-los.

### **2.2.1. Argilominerais 2:1 (T-O-T)**

Segundo Brindley & Brown (1980) alguns argilominerais como talco, pirofilita, vermiculitas e esmectitas, são caracterizados por uma estrutura de camadas 2:1 na qual duas folhas tetraédricas se formam adjacentes a uma folha octaédrica através do compartilhamento de oxigênios apicais, diferente do grupo das caulinitas, por exemplo, cuja proporção entre octaedros e tetraedros é 1:1. Nos argilominerais 2:1, substituições isomórficas de cátions tendo valências diferentes podem levar a desequilíbrios de carga. Estes desequilíbrios podem ser parcialmente compensados dentro da própria estrutura unitária em folhas adjacentes: por exemplo, uma folha octaédrica carregada positivamente pode compensar parte da carga negativa associada a uma folha tetraédrica. Mas quando a camada 2:1 apresentar desequilíbrio de carga, será negativo, e referido como a carga da camada do mineral. Essa deficiência de carga é equilibrada por cátions maiores como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  que coordenam sítios grandes no espaço intercamada da célula unitária. Essas espécies de argilominerais 2:1 (Figura 4) distinguem-se entre si principalmente com base nos elementos que ocupam seus sítios cristalográficos, como eles estão distribuídos em sua estrutura e na consequente carga de camada.

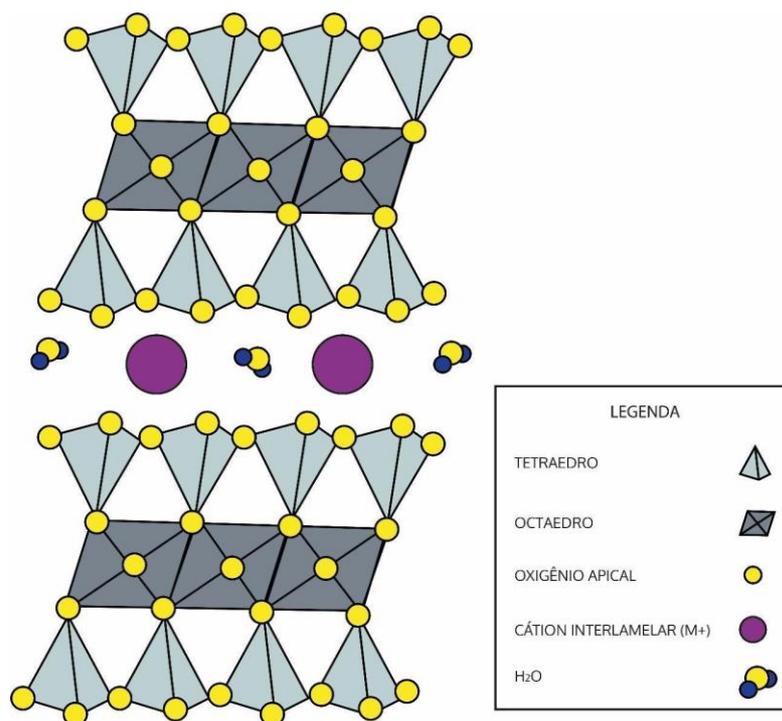


Figura 4: Estrutura base de argilomineral 2:1 + cátion.

A folha octaédrica é especialmente importante na determinação dos subgrupos desses argilominerais. Os sítios cristaloquímicos das folhas de coordenação octaédricas são chamados de sítios *M*. Segundo Brindley (1955), uma folha é trioctaédrica, idealmente, se todas as posições possíveis dos sítios *M* são ocupadas por cátions divalentes, como  $Mg^{+2}$  e  $Fe^{+2}$ . Cada unidade estrutural contém três cátions octaédricos, essa disposição, trioctaédrica, resulta numa carga de  $6^+$  (3 cátions de coordenação octaédrica com carga  $2^+ =$  carga  $6^+$ ). Já a folha dioctaédrica não tem seus sítios *M* completamente preenchidos. A presença da vacância exige, para manutenção do equilíbrio de carga, que os sítios *M* restantes da unidade estrutural sejam preenchidos por cátions trivalentes, como  $Al^{+3}$  ou  $Fe^{+3}$ , resultando, também, nas 6 cargas que definem a coordenação octaédrica (2 cátions de coordenação octaédrica com carga  $3^+ =$  carga  $6^+$ ). Assim, os subgrupos dos argilominerais 2:1, e em geral, são determinados pela presença de variedades trioctaédrica ou dioctaédrica, mas é a composição química que determina as diferenças entre as espécies.

### 2.2.2. Esmectitas

Esmectitas são argilominerais 2:1, dioctaédricos ou trioctaédricos, com a presença de cátions interlamelares hidratáveis e trocáveis (Martin *et al.*, 1991; Guggenheim *et al.*, 2006). Klopogge *et al.*, (1999) define esses minerais como uma das maiores e mais importantes classes de argilominerais já que são comuns em solos e, devido às suas capacidades de troca catiônica (CTC) e superfícies específicas muito altas (Sparks, 2013), apresentam significativa adsorção catiônica, exercendo uma forte influência nas propriedades físicas de solos e sedimentos. Essa capacidade de integrar em sua estrutura elementos do meio em que estão inseridas, confere a esses minerais potencial expansivo, variando de acordo com as características dos cátions que ocupam a intercamada e o teor de hidratação da mesma.

De acordo com Klopogge *et al.*, (1999) e Emmerich (2013) a deficiência de carga nas esmectitas é resultado das seguintes substituições isomórficas:

- I.  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  ou  $\text{Fe}^{+3}$  em sítios tetraédricos
- II.  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{M}^{+2}$  em sítios octaédricos, podendo  $M$  ser  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+2}$
- III.  $\text{Mg}^{+2}$  por  $\text{Li}^{+}$  ou vacância em sítios octaédricos.

Essa deficiência de carga é equilibrada por cátions hidratados como  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$  ou  $\text{Mg}^{+2}$   $\text{Ca}^{+2}$  na intercamada. Emmerich (2013) afirma que a carga na camada, bem como a espécie química que ocupa a camada interlamelar, influenciam fortemente as propriedades químicas e físicas das esmectitas. Como consequência de múltiplas substituições, foram definidos membros finais com nomes distintos (Tabela 2), enquanto sequências contínuas de soluções sólidas e lacunas de miscibilidade entre os membros finais ainda estão em discussão (Wolters *et al.*, 2009).

Tabela 2: Classificação e composição dos membros finais do grupo das esmectitas. Modificado de Emmerich (2013).

Nome	Fórmula ideal	Características distintivas
<b>Esmectitas Dioctaédricas</b>		
<b>Montmorilonita</b>	$R^{x+} [Si_4][(Al)_{2-z}(Mg, M^{2+})_z]O_{10}(OH)_2$	Nenhuma a poucas substituições no tetraedro, baixo conteúdo de ferro
<b>Beidelita</b>	$R^{x+} [Si_{4-y}(Al)_y][(Al, M^{3+})_z]O_{10}(OH)_2$	Nenhuma a poucas substituições no octaedro, baixo conteúdo de ferro
<b>Nontronita</b>	$R^{x+} [Si_{4-y}(Al, Fe^{3+})_y] [(Fe^{3+}, Al)_{2-z}(Fe^{2+}, Mg)_z]O_{10}(OH)_2$	Conteúdo de ferro no octaedro > 50% e predomínio de $Fe^{3+}$
<b>Esmectitas Trioctaédricas</b>		
<b>Hectorita</b>	$R^{x+} [Si_4][(Mg)_{3-z}(Li^+)z]O_{10}(OH)_2$	Nenhuma ou poucas substituições tetraédricas
<b>Estevensita</b>	$R^{x+} [Si_4][(Mg)_{3-z}(\square)_z]O_{10}(OH)_2$	Carga muito pequena, sem substituições tetraédricas e presença de vacâncias
<b>Saponita tipo 1</b>	$R^{x+} [Si_{4-y}(Al)_y][(Mg)_3]O_{10}(OH)_2$	Nenhuma ou poucas substituições octaédricas
<b>Saponita tipo 2</b>	$R^{x+} [Si_{4-y}(Al)_y][(Mg)_{3-z}(Al^{3+})_z]O_{10}(OH)_2$	Carga octaédrica positiva, pouco conteúdo de Fe
<b>Saponita tipo 3</b>	$R^{x+} [Si_{4-y}(Al)_y][(Mg)_{3-z}(Al, Fe^{3+})_z]O_{10}(OH)_2$	Carga octaédrica positiva

**LEGENDA:**

**R<sup>x+</sup>**: Cátion trocável intercarnada (mono ou divalente)

**□**: Vacância

**M**: Cátion trocável octaedro

As definições de membros finais estabelecem uma base para classificação e entendimento de propriedades gerais, mas cada esmectita encontrada na natureza é única em composição química e características estruturais, a depender de sua origem e gênese (Emmerich, 2013; Grim & Kulbicki, 1961; Wilson & Morgan, 1987; Wolters *et al.*, 2009).

As esmectitas são identificadas por reflexões características basais (001) e pelo parâmetro b (060) (Moore & Reynolds, 1997). Um estudo desenvolvido na bacia de Campos, análoga a bacia estudada nesta monografia, é um dos poucos que se propõe a estabelecer padrões para interpretações mineralógicas dos argilominerais no Pré-Sal (Rehim *et al.*, 1986). Os autores analisaram estevensitas e interestratificados através da

difratometria de raios-X nos planos (001), (002), (003), (004) e (005) e compararam os valores obtidos com o padrão estabelecido por Faust *et al.*, (1959) para esmectitas glicoladas. A reflexão basal (001) da amostra glicolada obtida por Rehim *et al.*, (1986) apresenta espaçamento 16,90 Å consistente com o padrão anteriormente estabelecido (Tabela 3).

Tabela 3: Principais planos de reflexão observados em estevensitas da bacia de Campos e comparados com os padrões de Faust *et al.*, (1959). Extraído e adaptado de Rehim *et al.*, (1986).

Planos (00L)	Rehim <i>et al.</i> (1986)		Faust <i>et al.</i> (1959)
	NORMAL d (Å)	GLICOLADA d (Å)	GLICOLADA d (Å)
001	15,2	16,9	17
002	7,69	8,5	8,5
003	5,07	5,64	5,66
004	3,78	-	4,25
005	3,04	3,37	3,4

As esmectitas de uma mesma espécie ainda podem diferir quando analisadas em diferentes estados de hidratação. O estado de hidratação de um argilomineral é definido pela presença de moléculas de H<sub>2</sub>O, organizados em planos (0, 1, 2 ou 3 W) na intercâmara (Nagelschmidt, 1934; Velde, 1995; Ferrage *et al.*, 2005; Meunier, 2006; Garcia-Romero *et al.*, 2021). A possibilidade de incorporação desses planos de água à estrutura da esmectita reflete seu caráter expansivo e ocorre através de uma hidratação gradual, dependente da umidade relativa (RH - *Relative Humidity*) (Ferrage *et al.*, 2005), da localização da carga (Laird, 1999; Meunier, 2006) e do cátion que ocupa a intercâmara (Emmerich, 2013). De acordo com Ferrage *et al.*, (2005), essas alterações na estrutura podem ser facilmente identificadas através da DRX, evidenciadas por variações, em especial, no espaçamento basal (001), aumentando proporcionalmente ao número de planos de água (aproximadamente 9, 12, 15 ou 18 Å com o avanço progressivo da hidratação).

### 2.2.2.1. O subgrupo dos argilominerais magnesianos

De acordo com Pozo & Calvo (2018), argilominerais magnesianos são parte significativa da família dos filossilicatos ricos em Mg, com diversas espécies inseridas no grupo das esmectitas. Esse subgrupo composicional engloba, entre outros, minerais fibrosos como sepiolita e paligorsquita e minerais 2:1, como talco e esmectitas trioctaédricas (Tabela 4). Comumente, os teores de MgO, em peso, variam de 21 a 32%, exceto para a paligorsquita (10 a 14%). Os autores ainda subdividem as espécies desse subgrupo pela presença ou não de alumínio e correlacionam com dois processos principais de autigênese de argilas: (a) argilominerais magnesianos isentos de Al, como estevensita, kerolita e sepiolita, que seriam formados por precipitação direta a partir da solução, chamada de "neogênese" e (b) argilominerais magnesianos contendo Al, como saponita e paligorsquita, que se formariam as custas de minerais precursores, pelo mecanismo de transformação em soluções aquosas ricas em Si e Mg (Jones & Galan, 1988).

Tabela 4: Principais argilominerais magnesianos e sua composição química. A caixa vazia na fórmula da Estevensita representa as vacâncias do sítio octaédrico. Em

destaque, as espécies que serão estudadas nesta monografia. Modificada de Pozo & Calvo (2018).

Argilominerais	Composição
Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Hectorita	$(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2M^{+}_{0,33}$
Saponita	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2M^{+}_{0,34}$
Estevensita	$(Mg_{2,67} \square_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2M^{+}_{0,35}$
Paligorsquita	$(Mg, Al, Fe^{3+})_8(Si, Al)_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \times 4H_2O$
Sepiolita	$Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \times 8H_2O$ $(Na_4Mg_6Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \times 8H_2O$

Processos de intemperismo são responsáveis por promover a formação de argilominerais mais aluminosos, bem como a liberação de Mg e Si (Pozo & Calvo, 2018). Apesar desses processos comumente favorecerem a gênese da paligorsquita em ambientes lacustres, os autores argumentam que em regiões proximais do lago, particularmente no *mudflat*, nas quais a água apresenta uma maior alcalinidade, o processo de transformação favorece a gênese de saponitas.

Devido a sua característica capacidade expansiva, as esmectitas saponitas e estevensitas foram deliberadamente selecionadas para este estudo e suas propriedades serão extensamente discutidas ao longo desta monografia.

#### 2.2.2.2. Saponita e Estevensita

As esmectitas magnesianas saponita e estevensita são importantes componentes da FBV do pré-sal brasileiro (Da Silva *et al.*, 2021; Netto *et al.*, 2022). Apesar do extenso número de estudos que contemplem esse ambiente deposicional e essas rochas, os argilominerais que compõem essas litologias ainda são pouco estudados e compreendidos do ponto de vista de composição e estrutura.

Uma saponita ideal, de acordo com Guggenheim (2014), é descrita através da seguinte fórmula:  $(R^{+x-y} \cdot nH_2O)(Mg_{3-y}M^{3+y})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$ , onde R é o cátion trocável na intercamada,  $M^{3+y}$  são substituições catiônicas trivalentes no sítio octaédrico, x representa o número de substituições de Si por Al nos sítios tetraédricos, e n é variável. Saponitas naturais geralmente apresentam preferencialmente substituições tetraédricas, mas também octaédricas, o que afeta diretamente o número de cátions trocáveis (Newman, 1987). A preferência pelas substituições tetraédricas se dá devido ao frequente processo de substituição de Al por Si. Como resultado disso, saponitas apresentam um expressivo déficit de carga na folha tetraédrica, essa carga negativa é compensada tanto por carga positiva nos sítios octaédricos por cátions  $M^{3+}$  quanto pelo cátion trocável na intercamada.

Guggenheim (2014) também discute a fórmula ideal da estevensita. Para o autor, essa espécie de esmectita trioctaédrica ainda é pouco compreendida e descrita. Idealmente, é representada pela fórmula  $(R^{+2y} \cdot nH_2O)(Mg_{3-y}\square_y)Si_4O_{10}(OH)_2$ , onde R é o cátion trocável na intercamada (dado aqui, também, como monovalente),  $\square$  representa vacâncias quantificadas em y, e n é variável. A folha octaédrica rica em Mg, a folha tetraédrica pura rica em Si, as vacâncias presentes no octaedro e a ausência de alumínio parecem ser características definidoras da estevensita.

Outra característica comum entre estevensitas é a presença de defeitos em sua estrutura cristalina que afetam os padrões de difração de raios-X. Esses defeitos cristalinos são teoricamente interrupções da periodicidade tridimensional na estrutura das camadas. O perfil dos picos de difração de

raios-X dependem do tamanho do domínio de difração coerente (CSDS - *Coherent scattering domains size*) (Moore & Reynolds, 1997). Meunier (2006) define um domínio de difração coerente como a parte do cristalito que não apresenta interrupção na periodicidade espacial da distribuição atômica nessa direção. Se um átomo ou plano atômico em uma estrutura estiver ligeiramente deslocado a periodicidade é interrompida. A presença de defeitos no empilhamento em c, por exemplo, diminui o número de camadas nos domínios de difração coerente (Figura 5).

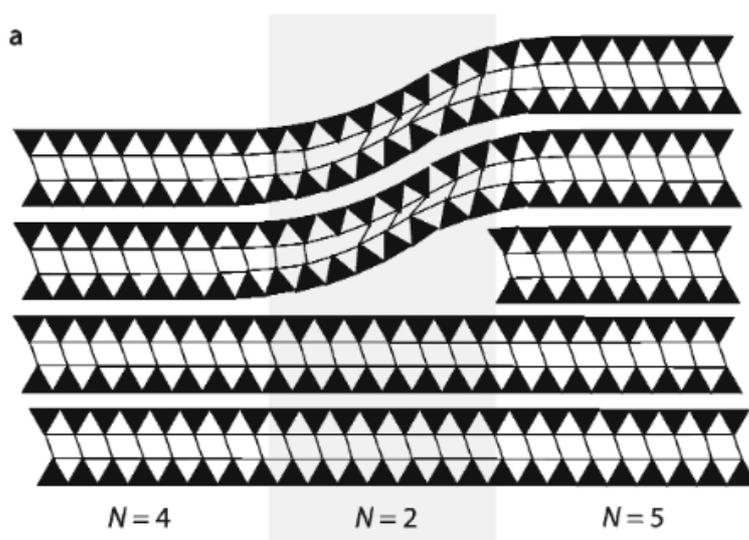


Figura 5: Defeitos na estrutura cristalina de argilominerais em c e sua interferência no número de camadas empilhadas coerentemente (N). Extraído de Velde & Meunier (2008).

A periodicidade na direção c é respeitada em grandes domínios na maioria dos filossilicatos de alta temperatura, enquanto falhas no empilhamento são mais frequentes em argilominerais de baixa temperatura, como as esmectitas (Meunier, 2006). Quando a periodicidade na direção c é interrompida por rotações entre camadas adjacentes no empilhamento, os cristalitos são considerados turbostráticos, um polimorfo totalmente desordenado. Segundo Guggenheim (2014), a desordem ocorre quando a ligação da intercâmara é mais fraca devido a baixa carga. Em contraste, quando há uma carga alta na camada, como nas micas, o cátion trocável da intercâmara estabelece ligações mais fortes e estáveis entre as camadas adjacentes. Um segundo tipo de desordem de empilhamento é comumente

encontrado em esmectitas, especialmente estevensitas, devido aos variados graus de hidratação das camadas. O turboestratismo é facilmente reconhecido através da DRX pela obtenção de padrões de difração assimétricos e largos (Figura 6). Entretanto, essa caracterização de padrões assimétrico e largos pode estar relacionada a fases interestratificadas.

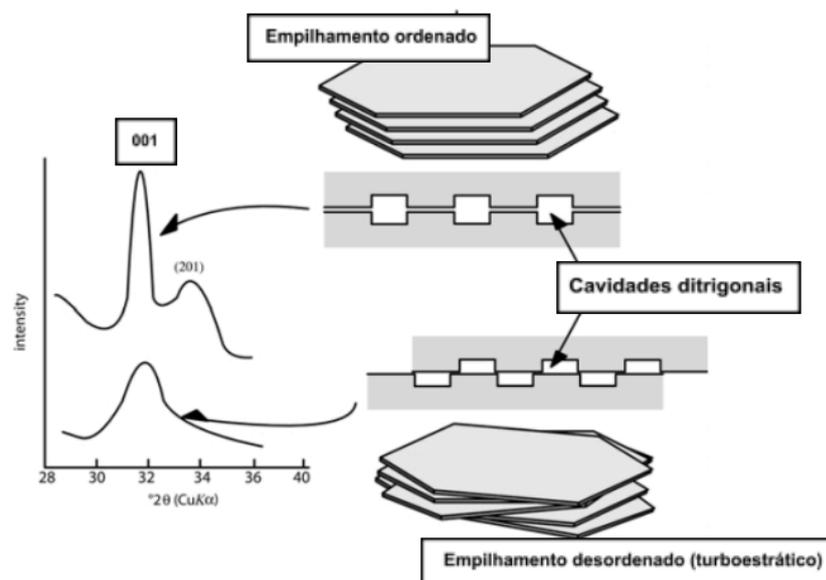


Figura 6: Representação esquemática do empilhamento ordenado em contraste com o desordenado (turboestrático) e as características dos picos correspondentes a coerência de cada estrutura cristalina. Extraído e adaptado de Meunier (2006).

Como esses defeitos cristalinos são identificados através da DRX fica evidenciado nas Figuras 7a e 7b. No difratograma superior (Figura 7a), da saponita, o pico 001 é mais estreito e apresenta simetria superior quando comparado ao mesmo pico da estevensita no difratograma inferior. Os picos obtidos nesse estudo (Garcia-Romero *et al.*, 2021) são suficientemente característicos para permitir a identificação dessas esmectitas quando comparados à valores anteriormente padronizados (Tabela 3), principalmente pela característica expansão e melhora da simetria do pico após saturação com etilenoglicol (Figura 7b). Entretanto, a assimetria presente na reflexão 001 da estevensita evidencia seu caráter desordenado.

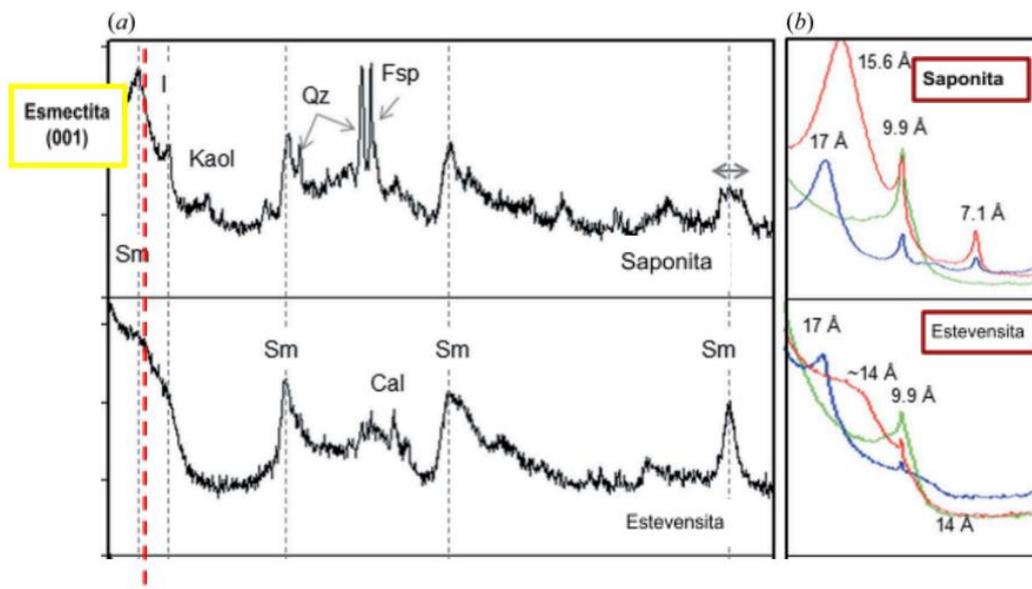


Figura 7: a. Difratoograma de pó de rocha total de uma saponita (superior) e estevensita (inferior). Em destaque a reflexão 001; b. Difratoogramas das amostras orientadas. O difratoograma em vermelho corresponde à análise natural, azul indica saturação em etilenoglicol e verde representa análise calcinada. Extraído e adaptado de Garcia-Romero et al., (2021).

A interestratificação é um fenômeno observado na organização cristalina, comum em argilominerais, no qual camadas de composições e organizações distintas (1:1, 2:1 ou 2:1:1) estão dispostas de forma ordenada ou desordenada (Meunier, 2006). Este processo permite a intercalação sistemática de dois ou mais tipos de camadas, resultando em configurações cristalinas complexas. A presença de interestratificação é comumente associada a condições diagenéticas, metamorfismo de muito baixo grau, mas também observada em horizontes superficiais de solos e ambientes hidrotermais (Velde & Meunier, 2008). A intercalação de diferentes tipos de camadas pode servir como indicador sensível das condições ambientais e geológicas específicas em que esses argilominerais se formaram. A kerolita é um argilomineral magnésiano semelhante ao talco em estrutura e composição, mas possui um espaçamento basal de aproximadamente 9,65 Å, em comparação com um espaçamento de 9,38 Å para o talco (Eberl *et al.*, 1982). A ampliação do espaçamento é considerada resultante do empilhamento desordenado de camadas (Brindley *et al.*, 1977). Interestratificados desordenados de kerolita e esmectita foram observados em alguns estudos

como Eberl *et al.*, (1982) e Khoury *et al.*, (1982) no deserto de Amargosa e Pozo & Casas, (1999) na bacia de Madrid, nos dois casos estariam relacionados a depósitos lacustres.

Em estudos na bacia de Santos, Da Silva *et al.*, (2021) descreveram a ocorrência de interestratificados e propuseram duas fases de interestratificados kerolita 85% / estevensita 15% e estevensita 85% / kerolita 15%. O reconhecimento de interestratificados através da DRX também se baseia no princípio que devido a baixa coerência os padrões de difração da amostra natural são picos assimétricos e amplos. Após tratamento com etilenoglicol, no entanto, o pico amplo de difração se subdivide em dois, isso se deve à expansão das camadas de expansíveis da esmectita e não expansíveis que compõe o interestratificado (Steudel *et al.*, 2017).

### **2.3. Troca Catiônica e Carga**

A carga presente na intercamada dos filossilicatos 2:1 origina-se de substituições isomórficas na estrutura, da presença de lacunas na folha octaédrica e de ligações insatisfeitas nas extremidades dos cristais (Guggenheim, 2014). Em contraste com as micas, que mantêm um equilíbrio de carga estável devido à ocupação total do sítio, as esmectitas e vermiculitas demonstram uma ocupação parcial altamente suscetível à troca de cátions. Nesse contexto, o termo frequentemente empregado para descrever o cátion na intercamada desses grupos é "cátion trocável". A troca catiônica é uma técnica comum utilizada para caracterizar esses minerais, em especial aplicada aos dioctaédricos, escassamente realizada nos trioctaédricos, mas ainda não aplicada para os argilominerais do pré-sal.

No âmbito das esmectitas, a avaliação da carga na camada assume importância tanto geológica, fornecendo informações geoquímicas sobre

processos atuantes, quanto econômica, especialmente na caracterização de bentonita em uma escala industrial. A carga da camada exerce um impacto significativo em propriedades fundamentais, como expansão (MacEwan & Wilson, 1980), capacidade de troca de cátions e seletividade de troca iônica (Maes & Cremers, 1977). Mas não é somente a magnitude da carga da camada que afeta as propriedades das esmectitas, como também sua distribuição e, conseqüentemente, seu estado de hidratação (Laird, 1999; Meunier, 2006). Enquanto as substituições isomórficas nos tetraedros geram cargas mais pontuais, no octaedro a distribuição de carga é mais difusa. Isso está relacionado à forma como a atração eletrostática opera entre íons e átomos vizinhos e resulta em variações na força das ligações intermoleculares, como as ligações de hidrogênio entre os oxigênios superficiais e as moléculas de água interlamelares que desempenham um papel crucial nas propriedades físico-químicas das substâncias. García-Romero *et al.*, (2021) estabelecem que nas esmectitas trioctaédricas, se a maioria dos sítios octaédricos estiver ocupada por íons de  $Mg^{2+}$ , a carga da camada resulta da substituição de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  na folha tetraédrica, e o mineral é saponita e as ligações de hidrogênio são mais fortes entre os oxigênios da superfície e a água presente na intercamada. Já a estevensita, com substituições tetraédricas mínimas ou ausentes, apresenta déficit da folha octaédrica, o que resulta em uma baixa carga de camada permitindo apenas a formação de ligações de hidrogênio fracas com a água da intercamada.

Adicionalmente, as esmectitas frequentemente manifestam heterogeneidades tanto em composição quanto em estrutura (Christidis & Eberl, 2003). Essa heterogeneidade contribui para a variação da carga na intercamada, tanto em termos de localização da carga (carga tetraédrica versus carga octaédrica) quanto em magnitude de carga. Camadas individuais de esmectita 2:1 podem diferir em carga, resultando na carga total da camada para uma amostra sendo uma média dessas cargas distintas. Fatores adicionais na heterogeneidade estrutural das esmectitas incluem a ordenação de cátions na folha octaédrica e a ocupação cis-transvacante (Christidis & Dunham, 1993; Emmerich *et al.*, 2009).

A determinação da carga total e sua heterogeneidade pode ser realizada por meio de diversos métodos, incluindo microcalorimetria (Talibudeen & Goulding, 1983), onde o calor liberado durante a determinação de uma isoterma de troca é relacionado a diferentes tipos de sítios de troca; determinação da fórmula estrutural usando métodos químicos ou de microanálise (Weaver & Pollard, 1973; Newman, 1987; Christidis *et al.*, 2006). Essa metodologia está sendo desenvolvida a partir de análises de microsonda eletrônica em um estudo de doutorado vinculado ao projeto testando para argilominerais do pré-sal (Da Silva *et al.*, 2024, em prep.); análise por difração de raios-X após saturação com cátions inorgânicos ou orgânicos (Lagaly, 1981; Lagaly, 1994); e modelagem computacional de diagramas de difração de raios-X de esmectitas solvatadas com etilenoglicol saturado de K<sup>+</sup> (Christidis & Eberl, 2003). A microcalorimetria, no entanto, não fornece uma estimativa quantitativa da carga da camada. Métodos alternativos para a estimativa qualitativa da carga da camada de esmectitas envolvem a saturação com NH<sup>4+</sup> e análise por FTIR (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier) (Petit *et al.*, 2004) ou complexos com etilenoglicol por espectroscopia UV (Bujdak, 2006).

Embora tenham sido propostos vários esquemas de classificação para caracterizar esmectitas como de carga baixa, intermediária e alta, é importante notar que os limites de carga da camada diferem entre os diferentes autores, assim como o próprio método de análise utilizado (*e.g.* Christidis & Eberl (2003), Christidis *et al.*, 2006; Emmerich *et al.*, 2009). Apesar das variações entre os autores, alguns pontos em comum incluem a tendência das esmectitas de carga baixa de apresentarem maior capacidade expansiva e de introdução de água em sua intercamada em comparação com as de alta carga.

Ademais, o método desenvolvido por Christidis & Eberl (2003) demonstra ser o de maior relevância para efeito comparativo uma vez que os autores utilizaram a troca catiônica como metodologia para a distinção da carga, possibilitando a comparação com os dados adquiridos neste trabalho. Através do trabalho conduzido pelos autores, foi verificado que o comportamento das esmectitas saturadas em K<sup>+</sup> e em seguida com etilenoglicol apresentam comportamento que varia em função da carga. De

acordo com os seus resultados, esmectitas que expandem para 15,52 Å a 17,2 Å após as duas saturações subsequentes são de baixa carga, enquanto as que expandem para 15,44 a 13,2 Å, ou colapsam para valores em torno de 9,5 Å são de alta carga. Por fim, subdividem as esmectitas de baixa carga em A e B, com o valor de carga limite determinado em 0,42, onde valores inferiores (<0,42) são baixa carga A e valores superiores (>0,42) baixa carga B, com uma tendência dos valores do espaçamento basal para a baixa carga A ser maior que a baixa carga B. Vale ressaltar que apesar da tendência, há variações dado que o espaçamento também é influenciado pela posição da carga na estrutura da esmectita, que pode estar presente no tetraedro ou octaedro.

### 3. METODOLOGIA

A realização do trabalho ocorreu através de uma sucessão de procedimentos laboratoriais, experimentais e analíticos. Tais procedimentos incluem a seleção e preparo das amostras, a condução de experimentos de saturação catiônica com fluidos salinos, as análises subsequentes através da DRX e a revisão bibliográfica ao longo de todo desenvolvimento do trabalho. A metodologia não envolve trabalho de campo uma vez que as amostras foram fornecidas pela Petrobras através de um termo de cooperação, o projeto 8314 “Estudo e Caracterização de Níveis Argilosos do Pré-Sal e Análogos” coordenado pelos professores André Mexias e Márcia Gomes, orientadores desta monografia.

#### 3.1. Procedimentos Experimentais

Os procedimentos laboratoriais e experimentais utilizados foram baseados na metodologia desenvolvida por Thiry *et al.*, (2013), que visa realizar a troca catiônica de esmectitas utilizando agitadores e sais contendo os cátions de interesse para a produção de argilominerais com composição intercamada monoiônica.

De acordo com os autores, a troca catiônica deve ser realizada utilizando 5 a 10 gramas de amostra para assegurar seu sucesso, contudo, uma das propostas do trabalho é realizar a mesma troca com concentrações reduzidas de argilominerais. Esse objetivo se deve ao limite amostral gerado tanto pelo custo de aquisição dos testemunhos, bem como a fragilidade dos argilominerais magnesianos do pré-sal quando submetidos aos procedimentos

laboratoriais. Tais procedimentos incluem desde a separação da fração argila, a remoção da calcita e os ensaios de troca catiônica.

### **3.2. Seleção das amostras**

Os materiais utilizados ao longo dos ensaios incluem as amostras contendo argilominerais magnesianos do pré-sal e os sais utilizados durante a confecção das soluções saturadas para a troca catiônica. As amostras contendo os argilominerais magnesianos foram obtidas de 2 testemunhos da Bacia de Santos. A localização e a identificação exata do código dos testemunhos e profundidade das amostras é de caráter confidencial, portanto, os testemunhos foram identificados apenas como 1 e 2, enquanto as profundidades das amostras foram ocultadas e em seu lugar foram utilizadas a primeira letra do nome do mineral de interesse (S ou E para saponita ou estevensita, respectivamente).

A FBV possui, além dos argilominerais magnesianos, uma série de minerais diagenéticos que podem interferir nas análises quando presentes em grandes concentrações. Dessa forma, o objetivo da seleção de amostragem foi coletar amostras com alto teor de argilominerais e em bom estado de conservação (poucos processos de dissolução ou substituição), além de baixas concentrações de dolomita e sílica, que são, depois da calcita e dos argilominerais, os minerais mais abundantes. A partir desses critérios, foram selecionadas quatro profundidades para amostragem de diferentes amostras com litologias de interesse: três amostras do testemunho 1 subdivididas em duas com estevensita e uma com saponita, e uma amostra do testemunho 2 contendo saponita (Tabela 5). A escolha da utilização de um número amostral reduzido (4 amostras) se fez necessária devido a um conjunto de fatores, dentre eles o caráter experimental do estudo desenvolvido associado ao alto

custo de obtenção das amostras do pré-sal. Além disso, a restrição a quatro amostras permitiu a realização simultânea de todas as etapas experimentais, otimizando o tempo de implementação dos processos laboratoriais, bem como garantindo uma maior segurança de uma execução padronizada da metodologia aplicada. Adicionalmente, cada amostra é analisada ao longo de todas as etapas metodológicas, resultando em uma quantidade considerável de dados a serem retrabalhados, interpretados e discutidos. Essa abordagem estratégica foi adotada com o objetivo de garantir a precisão e eficiência do estudo, considerando as limitações e desafios enfrentados.

Tabela 5: Relação das amostras escolhidas para realização dos experimentos, seu testemunho de origem e a fase mineral predominante.

<b>AMOSTRA</b>	<b>TESTEMUNHO</b>	<b>ARGILOMINERAL PREDOMINANTE</b>
<b>SS1</b>	1	Saponita
<b>SS2</b>	2	Saponita
<b>SE1</b>	1	Estevensita
<b>SE2</b>	1	Estevensita

Quanto aos sais, foram escolhidos sais altamente solúveis que são tipicamente utilizados em procedimentos de troca catiônica e que contém os principais cátions ( $K^+$  e  $Ca^{2+}$ ) que serão, a partir do procedimento incorporados aos sítios intercamada dos argilominerais magnesianos. São eles o cloreto de potássio (KCl) e o cloreto de cálcio ( $CaCl_2$ ).

### 3.3. Protocolo de separação da fração argila

O protocolo de separação da fração argila (Figura 8) tem por objetivo concentrar os argilominerais de interesse, descartando os outros possíveis minerais presentes em granulometrias superiores a 4  $\mu\text{m}$ . A concentração da fração menor que 2  $\mu\text{m}$  foi realizada, mas a quantidade de material resultante foi muito pequena e, portanto, não foi possível realizar os protocolos. As outras fases minerais presentes são tipicamente calcita, dolomita, sílica (com diferentes graus de cristalinidade) e subordinadamente pirita, dawsonita, magnesita, muscovita e biotita (abundante em algumas amostras).

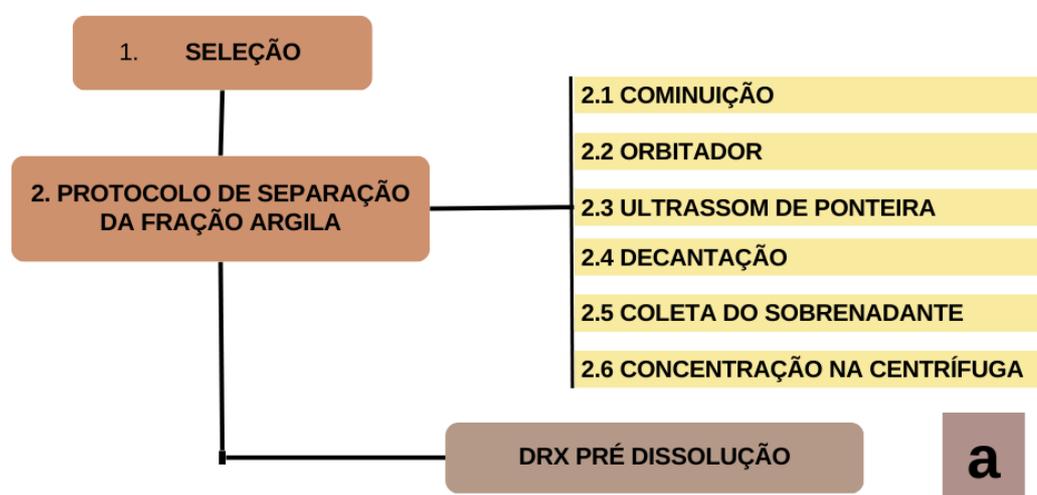


Figura 8: Fluxograma da metodologia laboratorial com a etapa (a) compreendendo a seleção (1) e o protocolo de separação da fração argila (2).

As amostras foram selecionadas utilizando os dados já produzidos pelo projeto, dessa forma, garantindo que em cada amostra já haviam sido identificados os argilominerais de interesse. Depois, as amostras selecionadas foram cominuídas com almofariz e pistão de ágata (Figura 9a). Após serem desagregadas foram então diluídas em água deionizada, colocadas por 12 horas no agitador orbital (Figura 9b) e posteriormente agitadas no ultrassom de ponteira (Figura 9c) por 5 minutos. Após a finalização desses processos, visando obter uma fração inferior a 4  $\mu\text{m}$ , as amostras foram acomodadas para o procedimento de decantação e permaneceram por 1h20 até a retirada do

material em suspensão que foi coletado por meio de sifonação. O tempo foi calculado através da Lei de Stokes, utilizada no estudo do comportamento de partículas em meio fluido para quantificar sua velocidade de deposição. As amostras são então levadas à centrífuga *SIGMA-3K30* para concentração do sólido durante 20 minutos em velocidade de 15000 rpm (rotações por minuto), as configurações da centrífuga são determinadas também pelos princípios da Lei de Stokes.

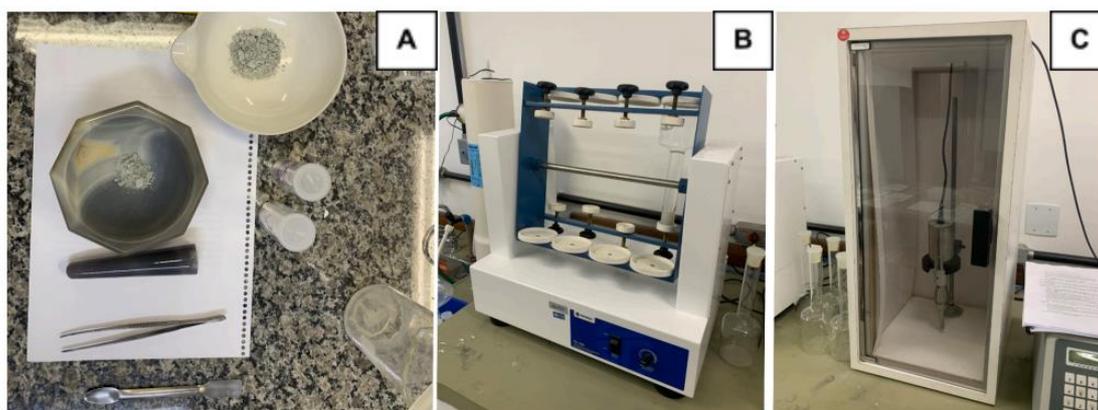


Figura 9: Equipamentos utilizados no procedimento de preparação de amostras: (a) almofariz e pistão de ágata; (b) agitador orbital; (c) ultrassom de ponteira do LXRDUFRGS.

O material concentrado é por fim diluído em quantidades mínimas de água deionizada, para que seja possível realizar pipetagem e deposição em lâminas de vidro por amostra. As lâminas precisam secar por cerca de 12 horas antes de serem levadas ao difratômetro para realização de uma análise da amostra natural (N) na etapa (a), pré dissolução da calcita.

### 3.4. Protocolo de dissolução de calcita

Considerando que a calcita é um mineral abundante nas amostras selecionadas e visando concentrar os argilominerais magnesianos, faz-se necessário executar o protocolo de dissolução da calcita (Figura 10). Tal procedimento é realizado através da diluição da amostra em água deionizada seguida da introdução de outra solução com e proporção 1:1 entre amostra diluída e a solução com ácido (Thiry *et al.*, 2013).

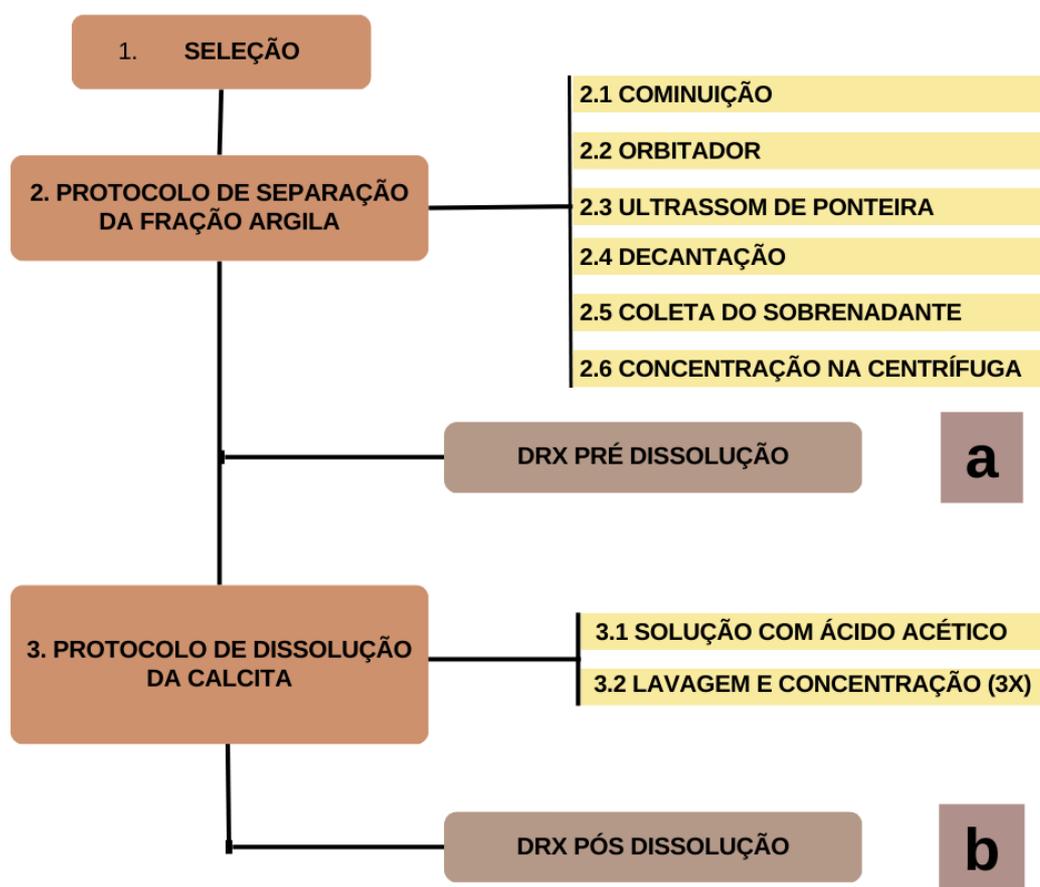


Figura 10: Introdução da etapa (b) contendo o protocolo de dissolução da calcita (3) no fluxograma.

Além da amostra diluída e do ácido acético, para a realização do protocolo de dissolução da calcita foram utilizados: agitador termomagnético (Figura 11), barras magnéticas, *beckers* de vidro, pipetas de vidro e a mesma centrífuga utilizada na etapa (a). O procedimento é feito por 30 minutos em uma temperatura de 50°C (temperatura estabelecida que não exibe efeitos na estrutura dos argilominerais). Após o ataque ácido, a amostra é lavada através de três ciclos de centrifuga, com as mesmas configurações da etapa (a) e água deionizada.

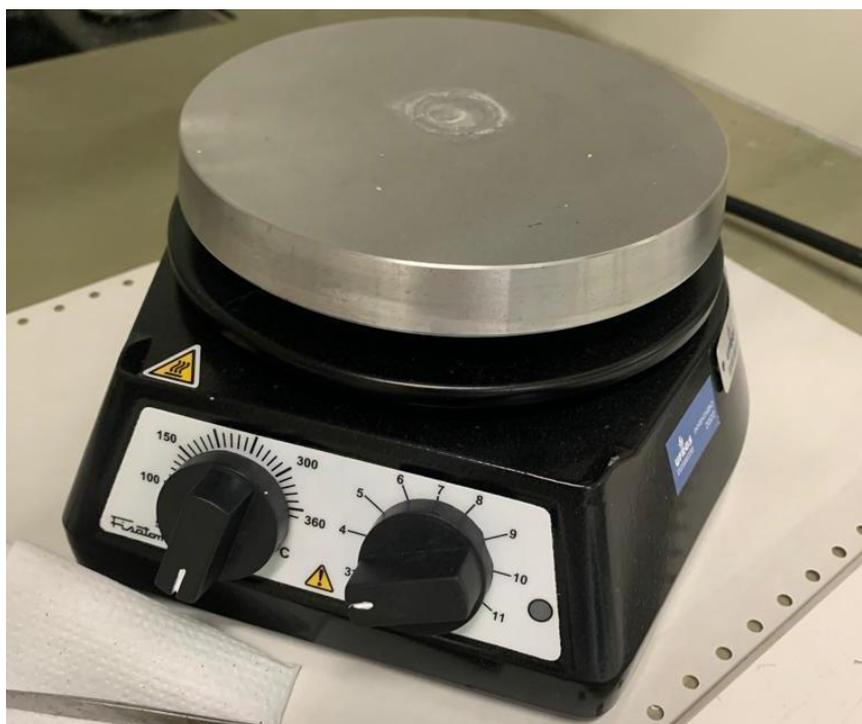


Figura 11: Fotografia do agitador termomagnético do LDRX-UFRGS.

Depois da lavagem, a amostra é pipetada e depositada em lâminas de vidro para análise de DRX e produção dos difratogramas que demonstrem a dissolução da calcita através do desaparecimento de sua reflexão 001 com distância interplanar de 3.03 Å. Depois das análises da amostra natural, denominadas com o código (N), foi aplicado etilenoglicol, produzindo as amostras com código (G). Tal processo é realizado para a demonstração da expansão da intercamada, comportamento típico de esmectitas e utilizado para sua caracterização pela sua expansão típica do espessamento do pico (001) de até aproximadamente 17 Å (Thiry *et al.*, 2013).

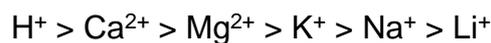
Ao fim da análise, as lâminas são raspadas e adicionadas ao restante da amostra para realização da sua pesagem (Tabela 6) e, no caso das saponitas, subdivisão para ensaios com diferentes cátions ( $K^+$  e  $Ca^{2+}$ ). Uma vez que o material utilizado foi coletado de testemunhos de sondagem extraídos de ambientes extremamente restritos e com um alto valor de amostragem associado, o limite amostral para realização dos ensaios é um dos desafios metodológicos do trabalho.

Tabela 6: Peso das amostras em miligramas (mg) após a etapa dissolução da calcita (b) e antes dos ensaios de troca catiônica (etapa c).

TABELA DE ENSAIOS		
AMOSTRA	CÁTIONS	PESO (mg)
SS1	$K^+$	128
	$Ca^{2+}$	122
SS2	$K^+$	58
	$Ca^{2+}$	100
SE1	$K^+$	67
SE2	$K^+$	25

### 3.5. Ensaios de saturação catiônica

Os ensaios de saturação catiônica foram realizados nos argilominerais magnesianos do pré-Sal, estevensita e saponita, com soluções salinas supersaturadas em íons de interesse e seguindo a metodologia descrita por Thiry *et al.*, (2013). Uma vez que a composição do sítio intercamada desses minerais é altamente suscetível à mudanças do meio em que estão inseridos, a saturação com soluções salinas ricas em cátions de alta penetrabilidade, cuja ordem é descrita por Pelloux *et al.*, (1971), deve auxiliar no estudo, caracterização e compreensão do comportamento desses minerais, conforme:



Os cátions utilizados para os ensaios foram o  $Ca^{2+}$  e o  $K^+$  devido a sua alta penetrabilidade. Em decorrência do reduzido volume amostral, apenas as duas amostras com o maior volume amostral (saponitas) foram experimentadas com os dois cátions. Já as amostras com o menor volume (estevensitas) foram experimentadas apenas com o  $K^+$  (Tabela 7). A concentração dos sais foi definida a partir da mesma metodologia descrita por Thiry *et al.*, (2013).

Tabela 7: Relação dos ensaios, cátions e concentrações de sais em grama por litro (g/L) utilizadas.

TABELA DE ENSAIOS		
AMOSTRA	CÁTIONS	SAIS (g/L)
SS1	$K^+$ $Ca^{2+}$	
SS2	$K^+$ $Ca^{2+}$	<b>KCl = 74,5</b> <b>CaCl2 = 110,9</b>
SE1	$K^+$	
SE2	$K^+$	

A escolha dos cátions foi realizada considerando que o  $Mg^{2+}$  já é abundante nos argilominerais magnesianos, dificultando a criação de contrastes evidentes na composição da intercamada e, conseqüentemente, nos difratogramas gerados. Por sua vez, a preferência do  $K^+$  para as estevensitas se deve pela descrição de Thiry *et al.*, (2013), que define a troca de  $Mg^{2+}$  por  $Ca^{2+}$  como um procedimento que gera poucas diferenças no comportamento dos argilominerais T-O-T.

O preparo dos ensaios é realizado com os próprios frascos que na seqüência serão usados na centrífuga para evitar as trocas de recipiente e reduzir a perda de amostra, além de água deionizada, agitador (Figura 12) e os sais que contém os cátions de interesse.

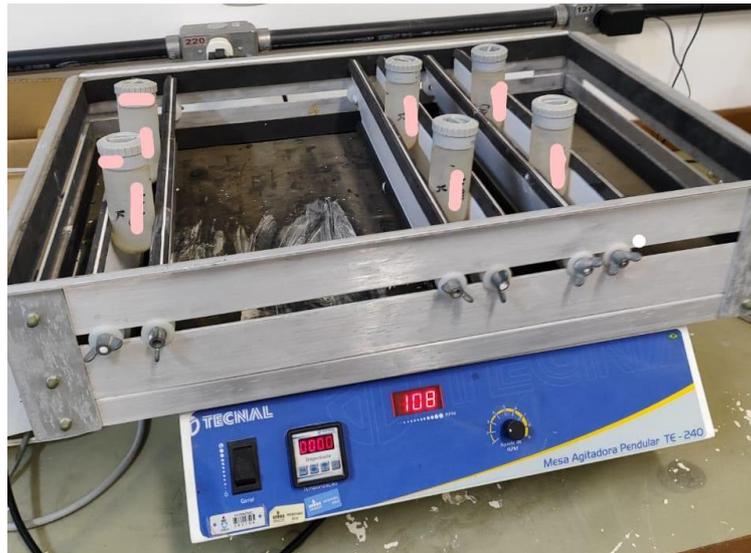


Figura 12: Fotografia do agitador utilizado nos ensaios de saturação catiônica.

A realização dos ensaios começou com a preparação da solução com o sal de interesse e água deionizada (Figuras 13a e 13b) em proporções variáveis de acordo com a composição do sal medidas em g/L (ver Tabela 7). Após inserir as amostras nos frascos, a amostra é misturada a 10 ml de solução salina e a agitação se dá a 110 rpm por 3 horas e 30 minutos em temperatura ambiente no agitador.

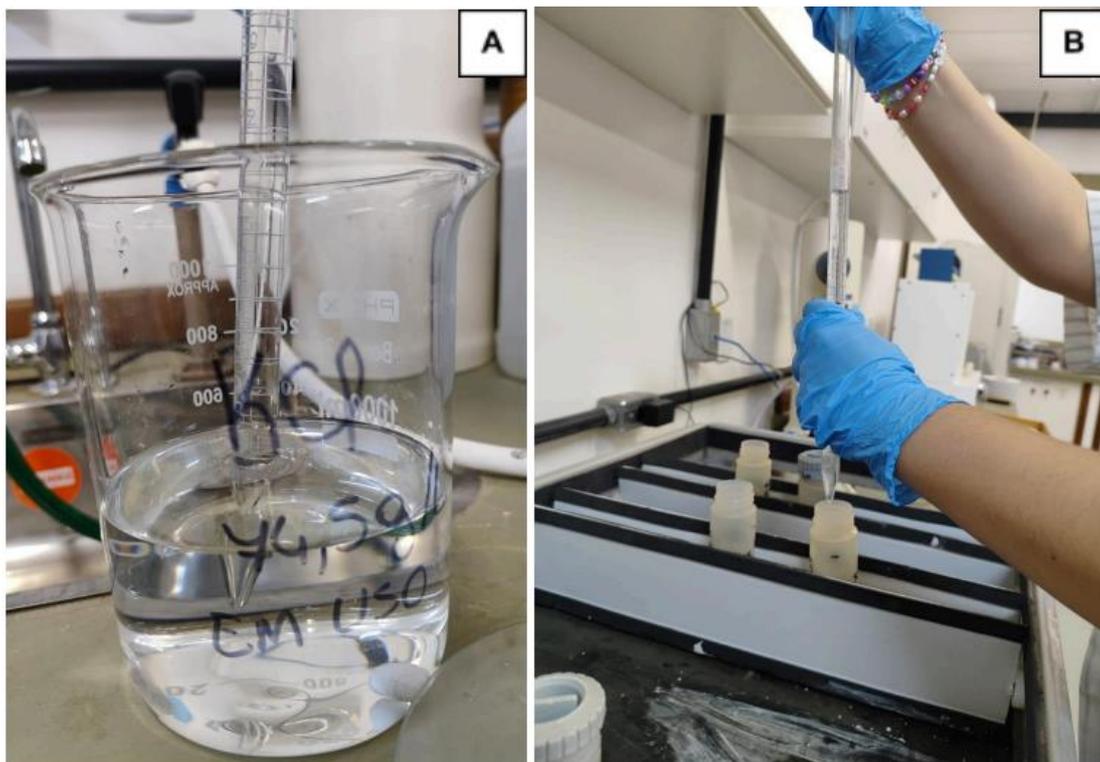


Figura 13: Fotografia da solução de KCl (a) e do processo de pipetagem da solução nos frascos da centrífuga (b) para o início de um ciclo de saturação catiônica.

Após o término do experimento, o fim do protocolo de troca catiônica (Figura 14) ocorre a partir da etapa de decantação que pode ser realizada naturalmente deixando o recipiente parado ou através da utilização de uma centrífuga a 15000 rpm durante 20 minutos, configuração que permite a concentração do material sólido. A decantação foi realizada utilizando a centrífuga em todas as ocasiões. O procedimento é repetido quatro vezes e, por fim, lava-se a amostra para remover o excesso de sal. A lavagem também foi realizada utilizando o auxílio da centrífuga nas mesmas configurações e foi repetida três vezes.

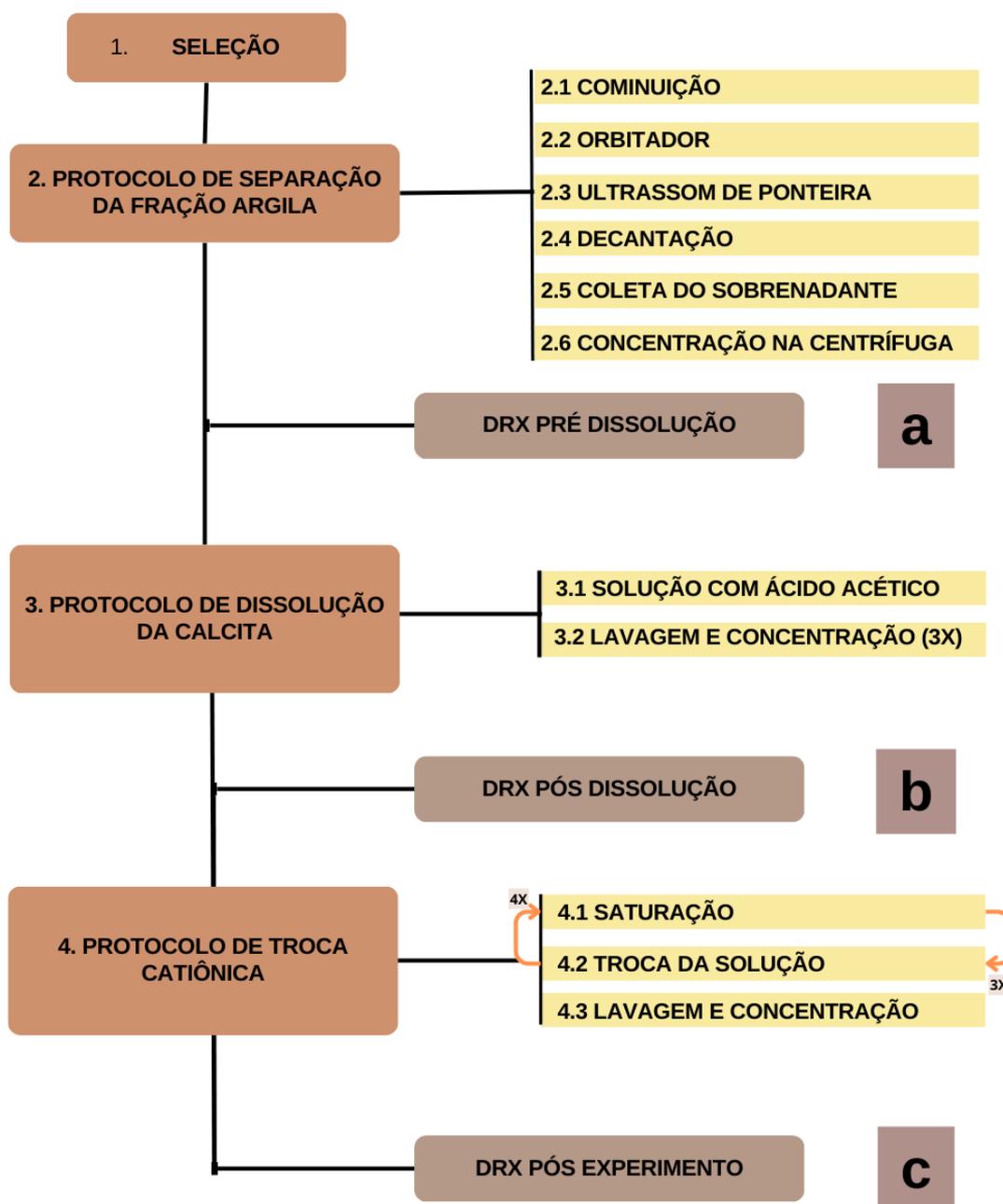


Figura 14: Introdução da etapa (c) contendo o protocolo de troca catiônica (4) no fluxograma.

Depois do terceiro ciclo de lavagem, as amostras são novamente concentradas e pipetadas nas lâminas para serem analisadas por DRX. Assim como na etapa (b), foram gerados difratogramas com amostras naturais (N) e saturadas em etilenoglicol (G).

### 3.6. Difractometria de Raios X

A DRX é uma técnica analítica de grande relevância na investigação da estrutura cristalina de minerais e materiais. A técnica se baseia na análise da interferência construtiva que resulta da interação entre um feixe de raios-X com os planos atômicos inerentes à amostra. Os raios-X ao incidirem sobre os cristais concedem informações sobre a organização e disposição espacial dessas estruturas cristalinas. Esse fenômeno é referido como difração e sua ocorrência é descrita pela Lei de *Bragg*, que estabelece condições para a interferência construtiva de ondas refletidas por um cristal (Figura 15), tornando possível a determinação de diversos parâmetros da estrutura cristalina como a distância interplanar ( $d$ ), o volume da célula unitária e as dimensões dos seus eixos (Brindley & Brown, 1980).

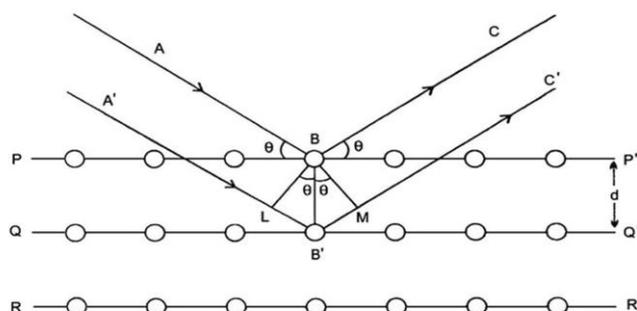


Figura 15: Ilustração esquemática do funcionamento da Lei de Bragg (Extraído de Sirdeshmukh *et al.*, 2011).

A técnica de DRX é particularmente valiosa na análise de argilominerais, já que a variação composicional e a estrutura cristalina dessas espécies são determinantes em seu comportamento, assim como em sua classificação (Brindley & Brown, 1980). A posição e a ampliação das reflexões basais, especialmente da reflexão 001, dependem do número de camadas por domínio de coerência da estrutura do cristal ( CSDS - *Coherent scattering*

*domains size*), e da formação de camadas mistas devido a diferentes estados de hidratação dos espaços intercamadas (Drits *et al.*, 1997; Ferrage *et al.*, 2005). Uma vez que o objetivo deste trabalho é compreender o comportamento estrutural das esmectitas a partir da saturação interfoliar com  $K^+$  e  $Ca^{2+}$ , a DRX foi a técnica analítica escolhida para aferir possíveis mudanças nesse comportamento e possibilitar sua identificação precisa, além de interpretações acerca da capacidade expansiva desses minerais.

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios X (LXRD) do IGEO-CPGq-UFRGS (Instituto de Geociências - Centro de Estudos de Petrologia e Geoquímica - Universidade Federal do Rio Grande do Sul). Para realização das análises foi utilizado um difratômetro Siemens (BRUKER AXS), modelo D-5000 ( $\theta$ - $\theta$ ) (Figura 16) usando radiação K- $\alpha$  do cobre (Cu) e monocromador de grafite. Fendas de divergência de  $1^\circ$  e fendas anti-espalhamento de 0,2 mm foram utilizadas no detector. O intervalo de análise foi de 2 a  $32^\circ 2\theta$  e os incrementos de  $0,02^\circ \cdot 15 \text{ seg}^{-1}$ .



Figura 16: Fotografia do difratômetro utilizado nas análises, localizado no LDRX-UFRGS.

#### 4. RESULTADOS

Os resultados analíticos do trabalho são constituídos por uma série de difratogramas que correspondem às análises das amostras que contém os dois minerais de interesse, saponita e estevensita (S e E), ao longo de cada etapa da metodologia (a, b ou c). As amostras geradas após a troca catiônica (c) recebem o código do elemento relacionado ao cátion de interesse no início de seu nome (K ou Ca), e a distinção entre amostras naturais e saturadas em etilenoglicol foram identificadas com os finais (N) ou (G), respectivamente (Tabela 8).

Tabela 8: Relação das amostras, códigos e etapas do procedimento metodológico.

AMOSTRA	ANÁLISES	ARGILOMINERAL	ETAPA	NATURAL OU GLICOLADA
SS1	SS1a(N)	SAPONITA	PRÉ DISSOLUÇÃO	NATURAL
SS2	SS2a(N)	SAPONITA	PRÉ DISSOLUÇÃO	NATURAL
SE1	SE1a(N)	ESTEVEENSITA	PRÉ DISSOLUÇÃO	NATURAL
SE2	SE2a(N)	ESTEVEENSITA	PRÉ DISSOLUÇÃO	NATURAL
SS1	SS1b(N)	SAPONITA	PÓS DISSOLUÇÃO	NATURAL
	SS1b(G)	SAPONITA	PÓS DISSOLUÇÃO	GLICOLADA
SS2	SS2b(N)	SAPONITA	PÓS DISSOLUÇÃO	NATURAL
	SS2b(G)	SAPONITA	PÓS DISSOLUÇÃO	GLICOLADA
SE1	SE1b(N)	ESTEVEENSITA	PÓS DISSOLUÇÃO	NATURAL
	SE1b(G)	ESTEVEENSITA	PÓS DISSOLUÇÃO	GLICOLADA
SE2	SE2b(N)	ESTEVEENSITA	PÓS DISSOLUÇÃO	NATURAL
	SE2b(G)	ESTEVEENSITA	PÓS DISSOLUÇÃO	GLICOLADA
SS1	K-SS1c(N)	SAPONITA	PÓS ENSAIO	NATURAL
	K-SS1c(G)	SAPONITA	PÓS ENSAIO	GLICOLADA
	Ca-SS1c(N)	SAPONITA	PÓS ENSAIO	NATURAL
	Ca-SS1c(G)	SAPONITA	PÓS ENSAIO	GLICOLADA
SS2	K-SS2c(N)	SAPONITA	PÓS ENSAIO	NATURAL
	K-SS2c(G)	SAPONITA	PÓS ENSAIO	GLICOLADA
	Ca-SS2c(N)	SAPONITA	PÓS ENSAIO	NATURAL
	Ca-SS2c(G)	SAPONITA	PÓS ENSAIO	GLICOLADA
SE1	K-SE1c(N)	ESTEVEENSITA	PÓS ENSAIO	NATURAL
	K-SE1c(G)	ESTEVEENSITA	PÓS ENSAIO	GLICOLADA
SE2	K-SE2c(N)	ESTEVEENSITA	PÓS ENSAIO	NATURAL
	K-SE2c(G)	ESTEVEENSITA	PÓS ENSAIO	GLICOLADA

#### **4.1. Difratomogramas pré e pós dissolução da calcita**

Os difratogramas de cada amostra de saponita (SS1 e SS2) e estevensita (SE1 e SE2) das etapas (a) e (b) foram agrupados visando demonstrar a dissolução da calcita, assim como o comportamento típico das esmectitas ao serem saturadas em etilenoglicol, permitindo sua identificação. A partir desses difratogramas, foi possível também identificar a dissolução das dolomitas em uma amostra, processo que se deu possivelmente devido a características das dolomitas presentes, nesse caso em assembleias com maior substituição da matriz argilosa, onde fases microcristalinas e isomórficas são suscetíveis a reações de dissolução em meio ácido devido a sua fragilidade.

##### **4.2.1 SS1**

Dentre os difratogramas gerados para a amostra SS1 (Figura 17) foram compilados os dados das subamostras: pré dissolução, SS1a(N), pós dissolução natural, SS1b(N), e pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS1b(G).

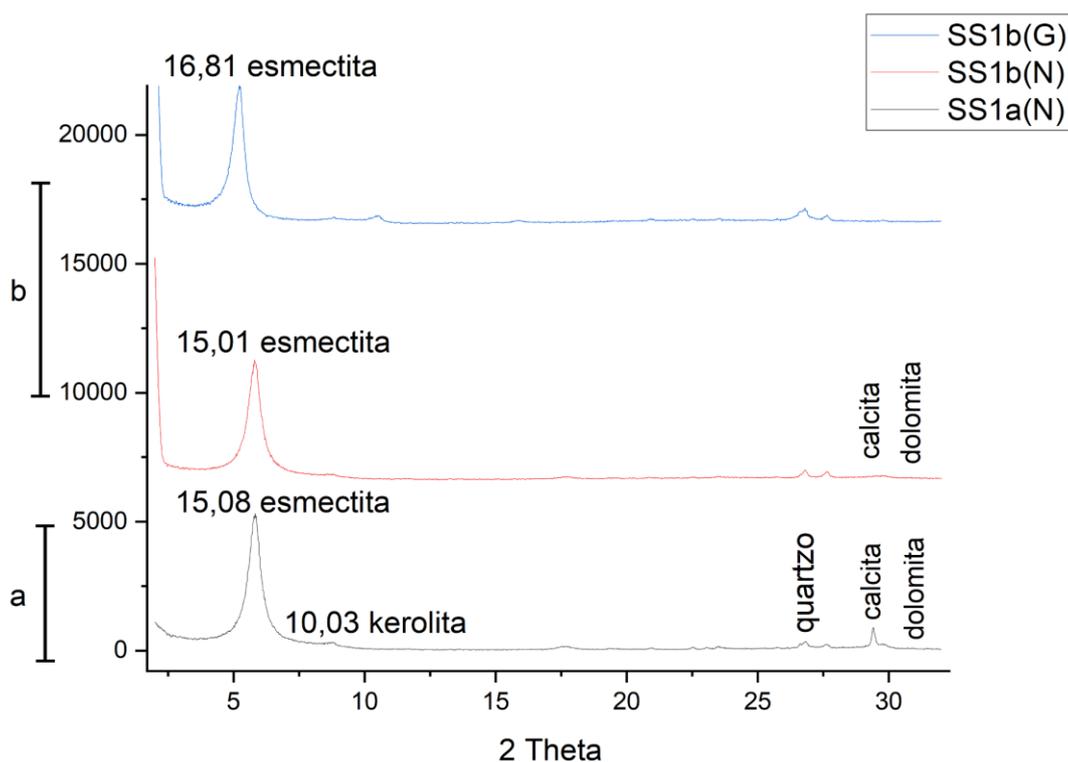


Figura 17: Difratomogramas das subamostras: pré dissolução, SS1a(N), pós dissolução natural, SS1b(N), e pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS1b(G).

O difratograma da subamostra SS1a(N) mostra a predominância de esmectita, e resquícios de kerolita, quartzo, calcita e dolomita, enquanto os outros dois difratogramas, SS1b(N) e SS1b(G), não apresentam os picos dos carbonatos (calcita e dolomita), demonstrando sua dissolução ao longo da etapa (b). A esmectita (caracterizada como saponita em trabalhos prévios) demonstrou maior simetria no difratograma quando comparada às outras amostras, refletindo o alto grau de cristalinidade e coerência do mineral. Após a dissolução da calcita, o número de contagens permaneceu semelhante. Quanto ao comportamento da amostra saturada em etilenoglicol, SS1b(G), sua reação foi a esperada: expansão do espaçamento basal para aproximadamente 16,81 Å.

#### 4.2.2 SS2

Dentre os difratogramas gerados para a amostra SS2 (Figura 18) foram compilados os dados das subamostras: pré dissolução, SS2a(N), pós dissolução natural, SS2b(N), e pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS2b(G).

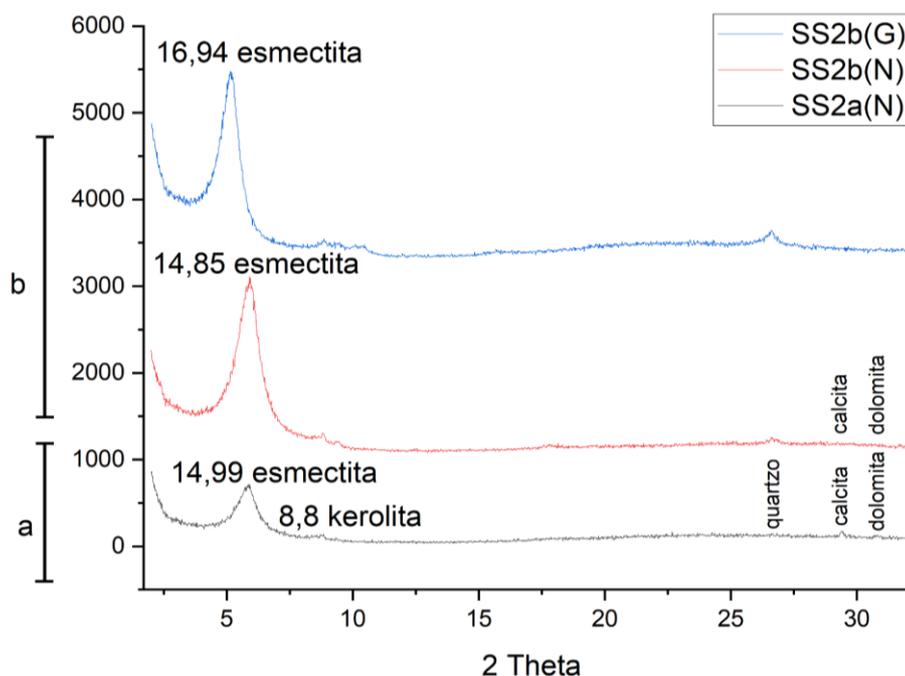


Figura 18: Difratogramas das subamostras: pré dissolução, SS2a(N), pós dissolução natural, SS2b(N), e pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS2b(G).

O difratograma da subamostra SS2a(N) mostra a presença predominante de esmectita, além de kerolita, quartzo, calcita e dolomita, enquanto os outros dois difratogramas, SS2b(N) e SS2b(G), não apresentam os picos dos carbonatos (calcita e dolomita), demonstrando sua dissolução ao longo da etapa (b). A esmectita (caracterizada como saponita em trabalhos prévios) demonstrou simetria intermediária no difratograma, refletindo o grau de cristalinidade e coerência do mineral. Além disso, a cristalinidade e coerência aumentaram após a dissolução da calcita, informação evidenciada

pelo aumento do número de contagens após a dissolução. Quanto ao comportamento da amostra saturada em etilenoglicol, SS2b(G), sua reação foi a esperada: expansão do espaçamento basal para aproximadamente 16,94 Å.

#### 4.2.3 SE1

Dentre os difratogramas gerados para a amostra SE1 (Figura 19) foram compilados os dados das subamostras: pré dissolução, SE1a(N), pós dissolução natural, SE1b(N), e pós dissolução saturada em etilenoglicol, SE1b(G).

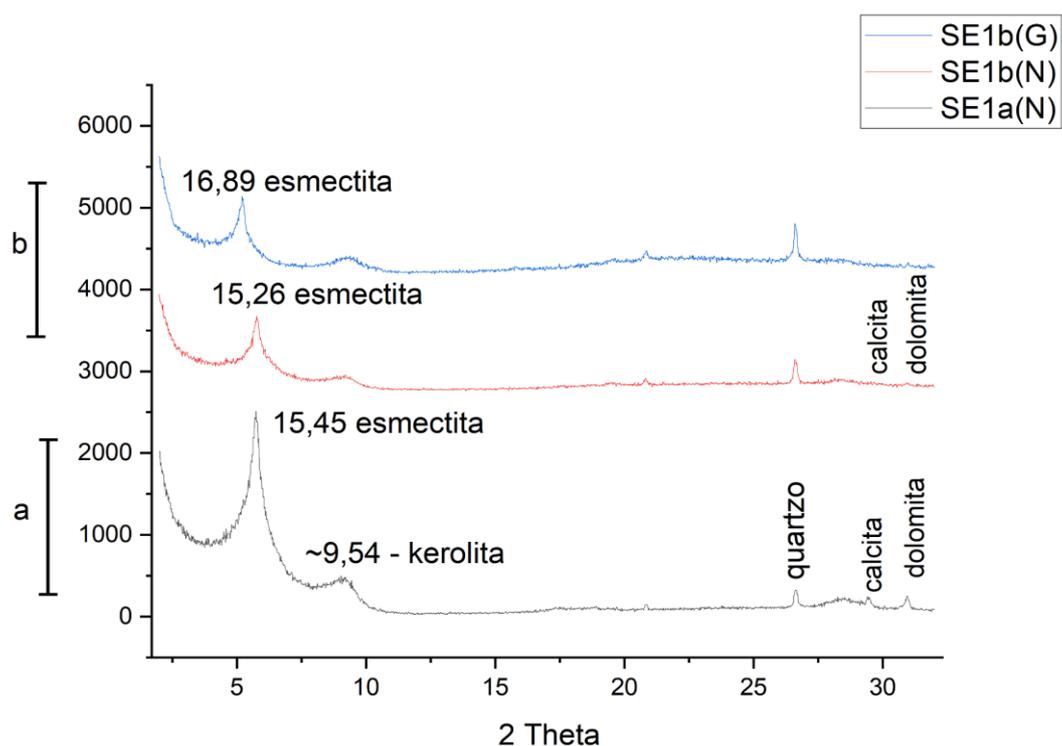


Figura 19: Difratogramas das subamostras: pré dissolução, SE1a(N), pós dissolução natural, SE1b(N), e pós dissolução saturada em etilenoglicol, SE1b(G).

O difratograma da subamostra SE1a(N) mostra a presença predominante de esmectita, kerolita, quartzo, calcita e dolomita, enquanto os outros dois difratogramas, SE1b(N) e SE1b(G), não apresentam os picos dos

carbonatos (calcita e dolomita), demonstrando sua dissolução ao longo da etapa (b). A esmectita (caracterizada como estevensita em trabalhos prévios) demonstrou simetria intermediária no difratograma, refletindo o grau de cristalinidade e coerência do mineral. Além disso, a cristalinidade e coerência reduziram após a dissolução da calcita, informação evidenciada pela diminuição do número de contagens após a dissolução. Quanto ao comportamento da amostra saturada em etilenoglicol, SE1b(G), sua reação foi a esperada: expansão do espaçamento basal para aproximadamente 16,89 Å.

#### 4.2.4 SE2

Dentre os difratogramas gerados para a amostra SE2 (Figura 20) foram compilados os dados das subamostras: pré dissolução, SE2a(N), pós dissolução natural, SE2b(N), e pós dissolução saturada em etilenoglicol, SE2b(G).

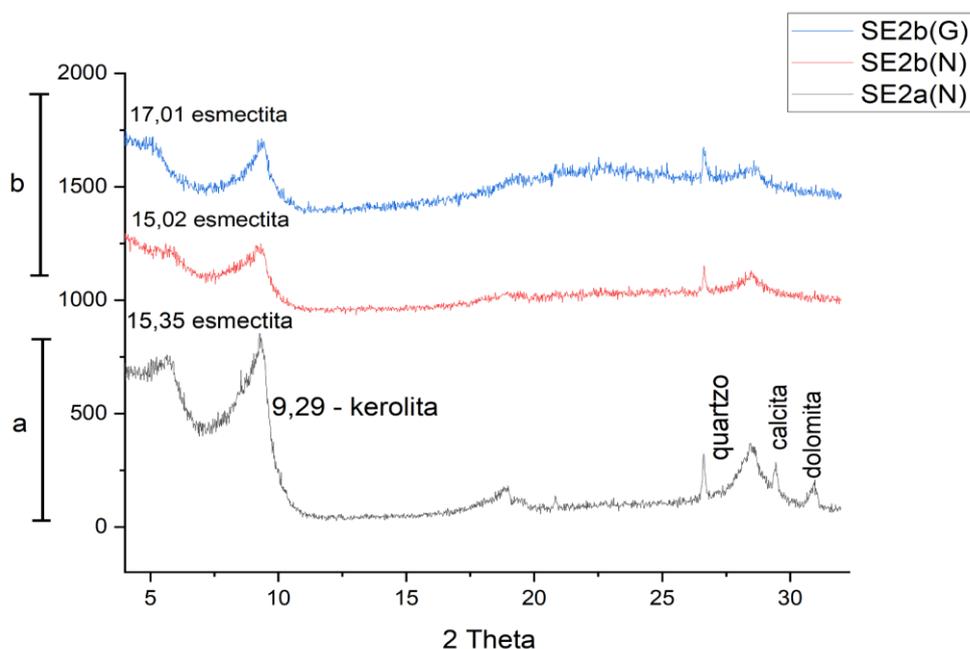


Figura 20: Difratogramas das subamostras: pré dissolução, SE2a(N), pós dissolução natural, SE2b(N), e pós dissolução saturada em etilenoglicol, SE2b(G).

O difratograma da subamostra SE2a(N) mostra a presença predominante kerolita, com a esmectita presente em concentrações reduzidas junto do quartzo, calcita e dolomita, enquanto os outros dois difratogramas, SE2b(N) e SE2b(G), não apresentam picos dos carbonatos (calcita e dolomita), demonstrando sua dissolução ao longo da etapa (b). A esmectita (caracterizada como estevensita em trabalhos prévios) demonstrou a menor simetria dos difratogramas analisados, refletindo o grau de cristalinidade e coerência do mineral. Além disso, a cristalinidade e coerência reduziram ainda mais após a dissolução da calcita, informação evidenciada pela redução do número de contagens e alargamento do pico após a dissolução. Quanto ao comportamento da amostra saturada em etilenoglicol, SE2b(G), sua reação foi a esperada: expansão do espaçamento basal para aproximadamente 17,01 Å.

#### **4.3 Difratogramas pós ensaios de saturação catiônica**

Os difratogramas de cada amostra de saponita (SS1 e SS2) e estevensita (SE1 e SE2) da etapa (b) e (c) foram agrupados por cátion analisado ( $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{K}^+$ ) visando demonstrar os efeitos dos ensaios de saturação catiônica em parâmetros identificados pela DRX como a modificação do espaçamento basal, o deslocamento dos picos e a modificação do número de contagens.

### 4.3.1 Ca-SS1

Dentre os difratogramas gerados para a análise da subamostra Ca-SS1 (Figura 21) foram compilados os dados das subamostras: pós dissolução natural, SS1b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS1b(G), pós experimento natural, Ca-SS1c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, Ca-SS1c(G).

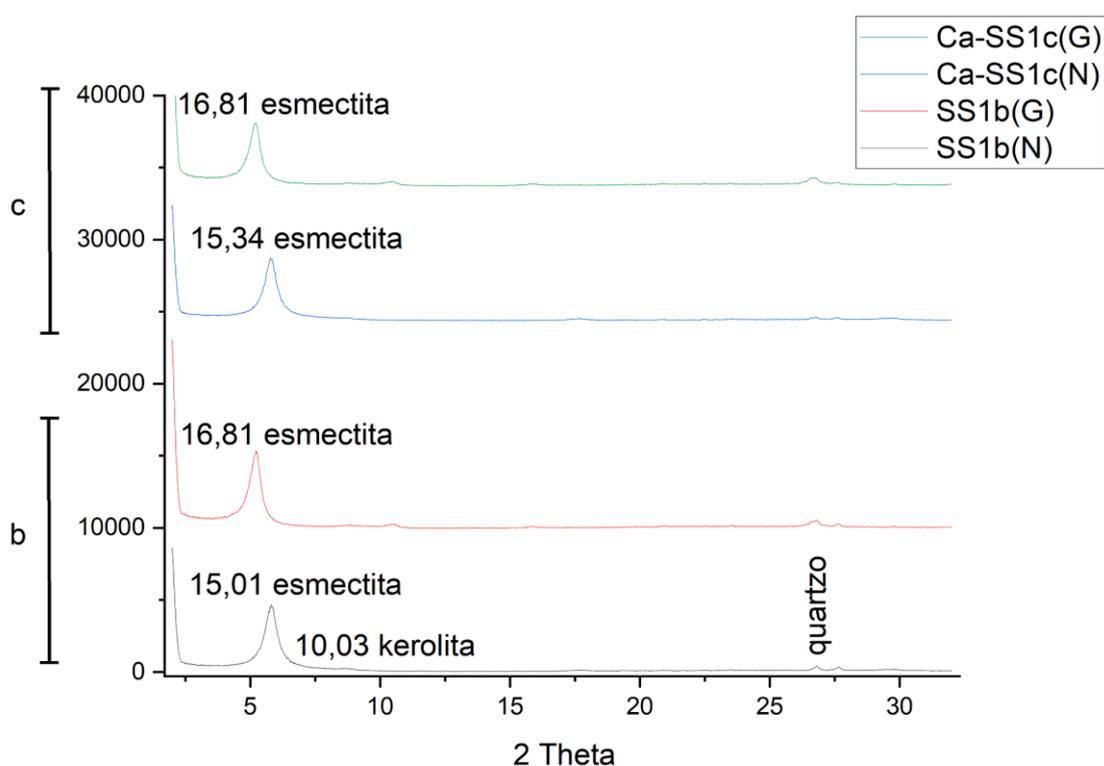


Figura 21: Difratogramas das subamostras pós dissolução natural, SS1b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS1b(G), pós experimento natural, Ca-SS1c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, Ca-SS1c(G).

Quando comparados os difratogramas das amostras naturais (N) da etapa (b) e (c), é possível identificar a ampliação do espaçamento basal de 15,01 para 15,34 Å e uma sutil redução da altura do pico (número de

contagens), refletindo o grau de cristalinidade e coerência das saponitas saturadas em  $\text{Ca}^{2+}$ . Quanto ao comportamento do difratograma da subamostra saturada em etilenoglicol (G) da etapa (c), foi verificada a típica expansão do espaçamento basal para aproximadamente 16,81 Å, além da permanência do mesmo número de contagens da amostra natural (N).

#### 4.3.2 Ca-SS2

Dentre os difratogramas gerados para a análise da subamostra Ca-SS2 (Figura 22) foram compilados os dados das subamostras: pós dissolução natural, SS2b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS2b(G), pós experimento natural, Ca-SS2c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, Ca-SS2c(G).

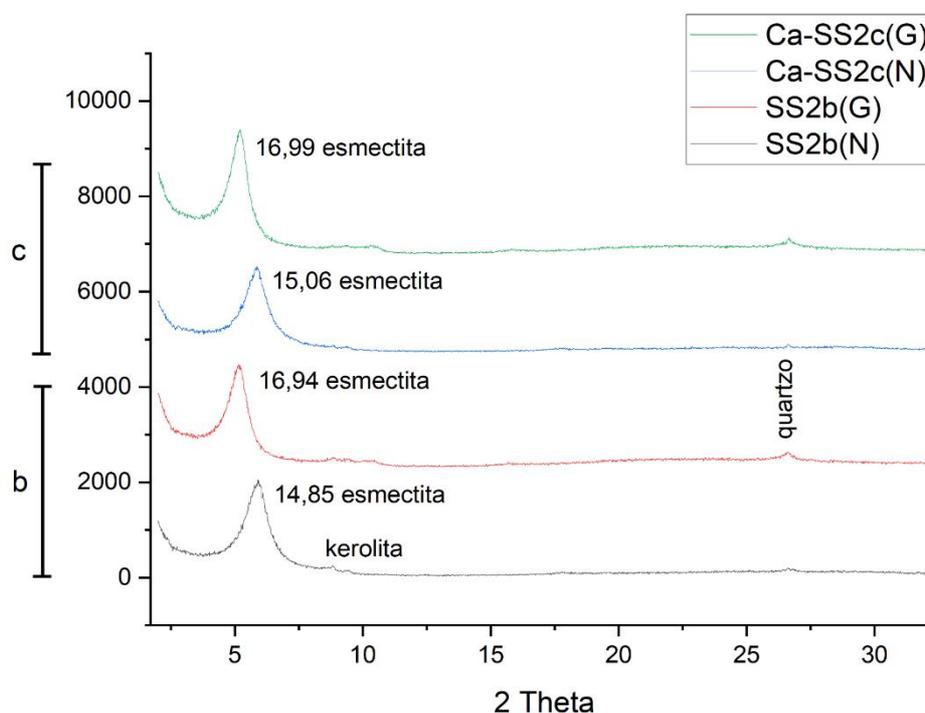


Figura 22: Difratogramas das subamostras pós dissolução natural, SS2b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS2b(G), pós experimento natural, Ca-SS2c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, Ca-SS2c(G).

Quando comparados os difratogramas das amostras naturais (N) da etapa (b) e (c), é possível identificar a ampliação do espaçamento basal de 14,85 para 15,06 Å e uma sutil redução da altura do pico (número de contagens), refletindo a redução do grau de cristalinidade e coerência das saponitas saturadas em  $\text{Ca}^{2+}$ . Quanto ao comportamento do difratograma da subamostra saturada em etilenoglicol (G) da etapa (c), foi verificada a típica expansão do espaçamento basal para aproximadamente 16,99 Å, além de um sutil aumento do número de contagens, bem como do grau de cristalinidade e coerência do mineral.

#### **4.3.3 K-SS1**

Dentre os difratogramas gerados para a análise da subamostra K-SS1 (Figura 23) foram compilados os dados das subamostras: pós dissolução natural, SS1b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS1b(G), pós experimento natural, K-SS1c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, K-SS1c(G).

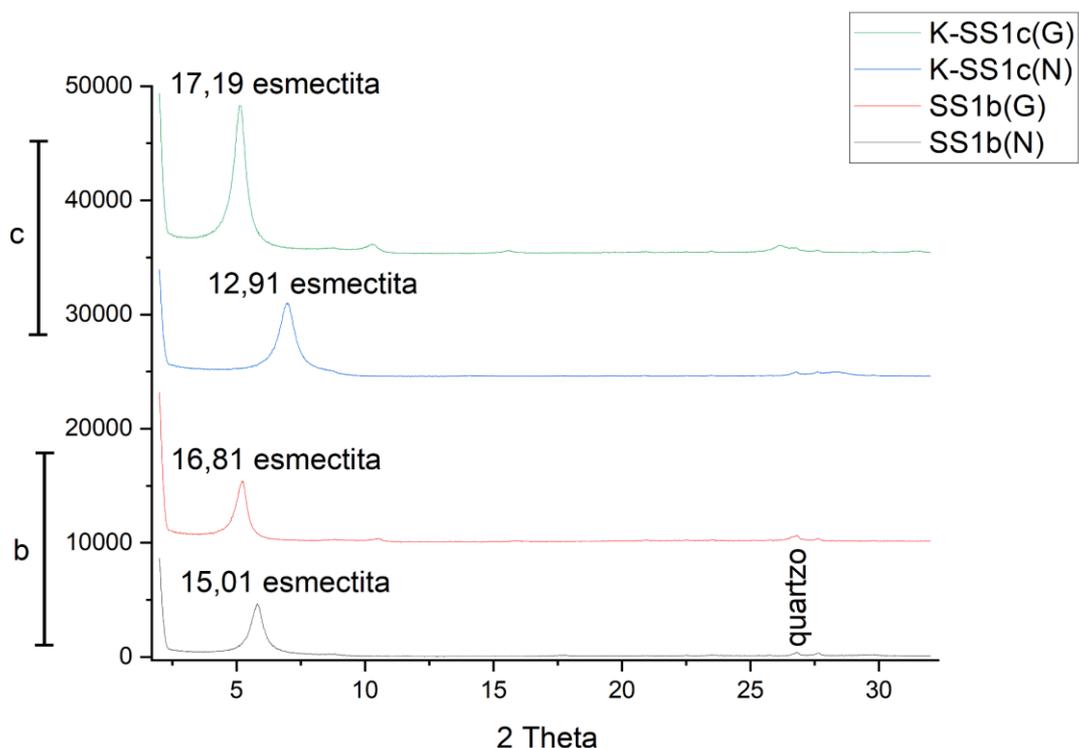


Figura 23: Difratomogramas das subamostras pós dissolução natural, SS1b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS1b(G), pós experimento natural, K-SS1c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, K-SS1c(G).

Quando comparados os difratogramas das amostras naturais (N) da etapa (b) e (c), é possível identificar a redução do espaçamento basal de 15,01 para 12,91 Å e um sutil crescimento da altura do pico (número de contagens), refletindo como a introdução de K<sup>+</sup> auxilia na organização da cristalinidade e coerência das saponitas. Quanto ao comportamento do difratograma da subamostra saturada em etilenoglicol (G) da etapa (c), é ainda mais notável o crescimento da altura do pico (bem como a cristalinidade e coerência do mineral), além da expansão do espaçamento basal para aproximadamente 17,19 Å.

#### 4.3.4 K-SS2

Dentre os difratogramas gerados para a análise da subamostra K-SS2 (Figura 24) foram compilados os dados das subamostras: pós dissolução natural, SS2b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS2b(G), pós experimento natural, K-SS2c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, K-SS2c(G).

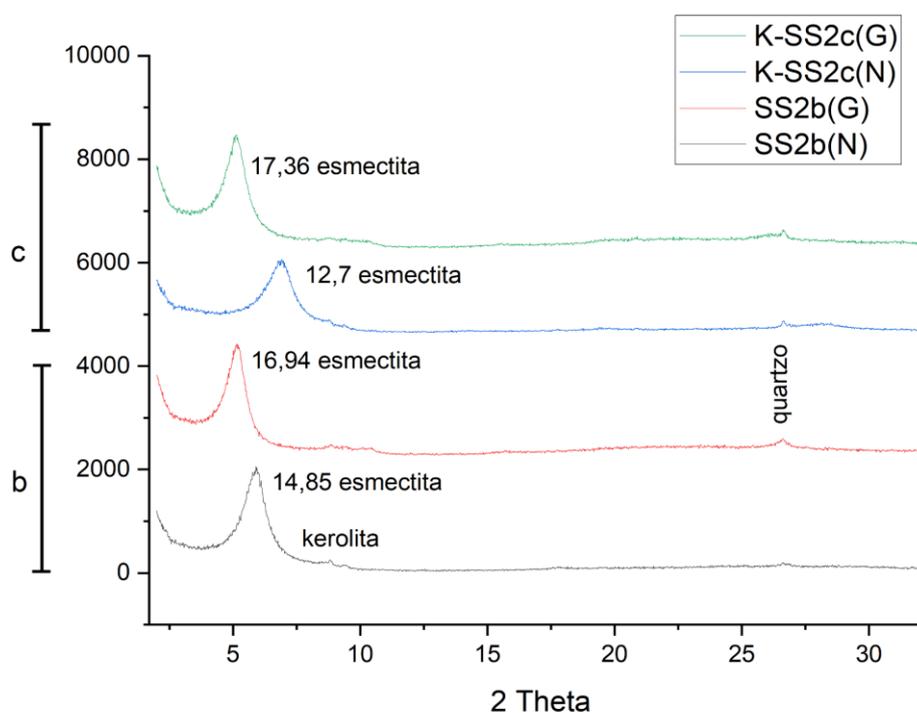


Figura 24: Difratogramas das subamostras pós dissolução natural, SS2b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SS2b(G), pós experimento natural, K-SS2c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, K-SS2c(G).

Quando comparados os difratogramas das amostras naturais (N) da etapa (b) e (c), é possível identificar a redução do espaçamento basal de 14,85 para 12,7 Å e a redução da altura (número de contagens) e alargamento do pico. Isso ocorre devido a redução da organização cristalográfica e coerência

do mineral. Quanto ao comportamento do difratograma da subamostra saturada em etilenoglicol (G) da etapa (c), ocorre a expansão do espaçamento basal para aproximadamente 17,36 Å, bem como a reorganização da cristalografia e coerência do mineral, evidenciadas pelo aumento do número de contagens e estreitamento da largura do pico.

#### 4.3.5 K-SE1

Dentre os difratogramas gerados para a análise da subamostra K-SE1 (Figura 25) foram compilados os dados das subamostras: pós dissolução natural, SE1b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SE1b(G), pós experimento natural, K-SE1c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, K-SE1c(G).

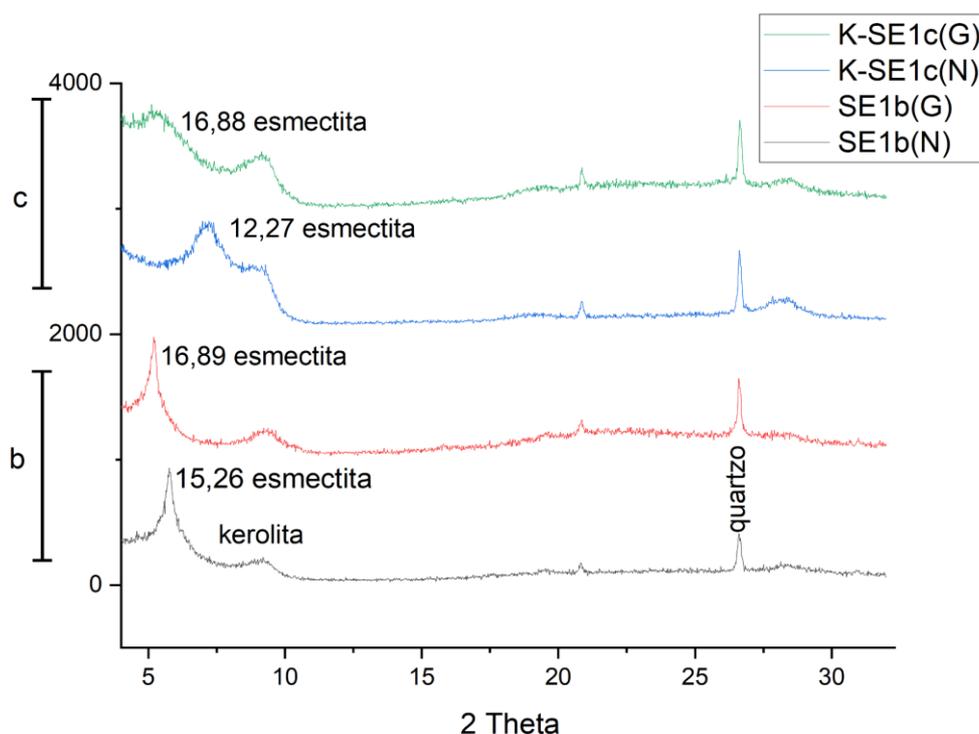


Figura 25: Difratogramas das subamostras pós dissolução natural, SE1b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SE1b(G), pós experimento natural, K-SE1c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, K-SE1c(G).

Quando comparados os difratogramas das amostras naturais (N) da etapa (b) e (c), é possível identificar a redução do espaçamento basal de 15,26 para 12,27 Å, a redução da altura do pico (número de contagens), bem como seu encurtamento. Tais dados refletem a piora do grau de cristalinidade e coerência do mineral após a saturação em K<sup>+</sup>. Quanto ao comportamento do difratograma da subamostra saturada em etilenoglicol (G) da etapa (c), é ainda mais notável a redução da altura e alargamento do pico, além da expansão do espaçamento basal para aproximadamente 16,88 Å.

#### 4.3.6 K-SE2

Dentre os difratogramas gerados para a análise da subamostra K-SE2 (Figura 26) foram compilados os dados das subamostras: pós dissolução natural, SE2b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SE2b(G), pós experimento natural, K-SE2c(N), e pós experimento saturada em etilenoglicol, K-SE2c(G).

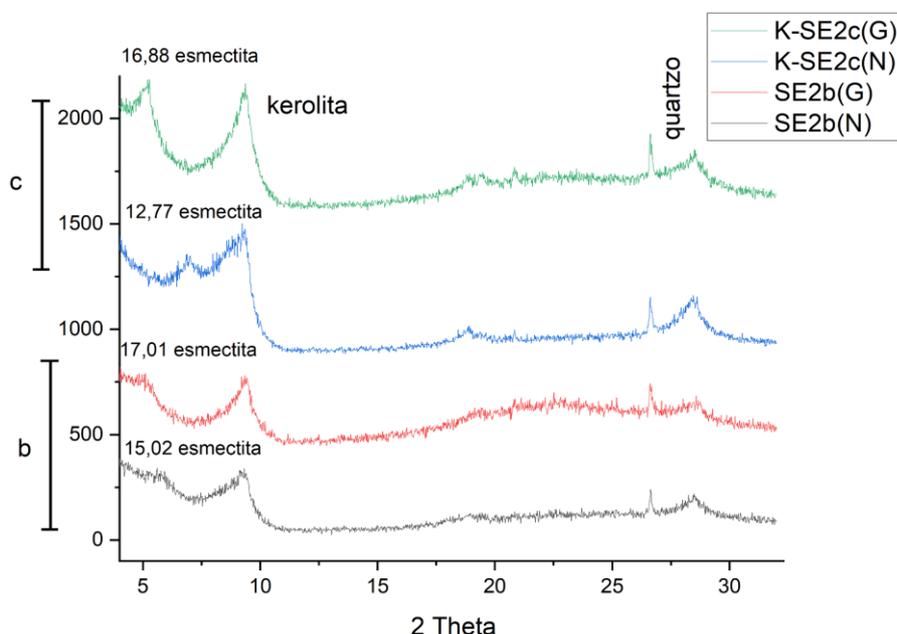


Figura 26: Difratogramas das subamostras pós dissolução natural, SE2b(N), pós dissolução saturada em etilenoglicol, SE2b(G), pós experimento natural, K-SE2c(N), e pós experimental saturada em etilenoglicol, K-SE2c(G).

Quando comparados os difratogramas das amostras naturais (N) da etapa (b) e (c), é possível identificar a redução do espaçamento basal de 15,02 para 12,77 Å e um sutil crescimento da altura do pico (número de contagens), além da redução da sua largura. Esses dados refletem o aumento do grau de cristalinidade e coerência do mineral depois da saturação em K<sup>+</sup>. Quanto ao comportamento do difratograma da subamostra saturada em etilenoglicol (G) da etapa (c), é ainda mais notável o crescimento da altura do pico, além da expansão do espaçamento basal para aproximadamente 16,88 Å.

#### **4.4 Compilação dos dados**

Os dados apresentados a seguir foram compilados para facilitar a comparação entre diferentes amostras, auxiliando nas interpretações posteriores. Tal compilação foi organizada em dois tipos principais de informações: numéricas e gráficas, onde na primeira serão comparados os difratogramas para as diferentes amostras foram agrupados, enquanto na segunda, os valores do espaçamento basal.

##### **4.4.1. Difratogramas**

Os difratogramas de todas amostras naturais (N) da etapa (b) e da etapa (c), bem como das amostras saturadas em etilenoglicol (G) da etapa (b) e da etapa (c) foram agrupados para facilitar as interpretações relacionadas a forma dos picos, além de suas modificações ao longo do procedimento metodológico (Figura 27).

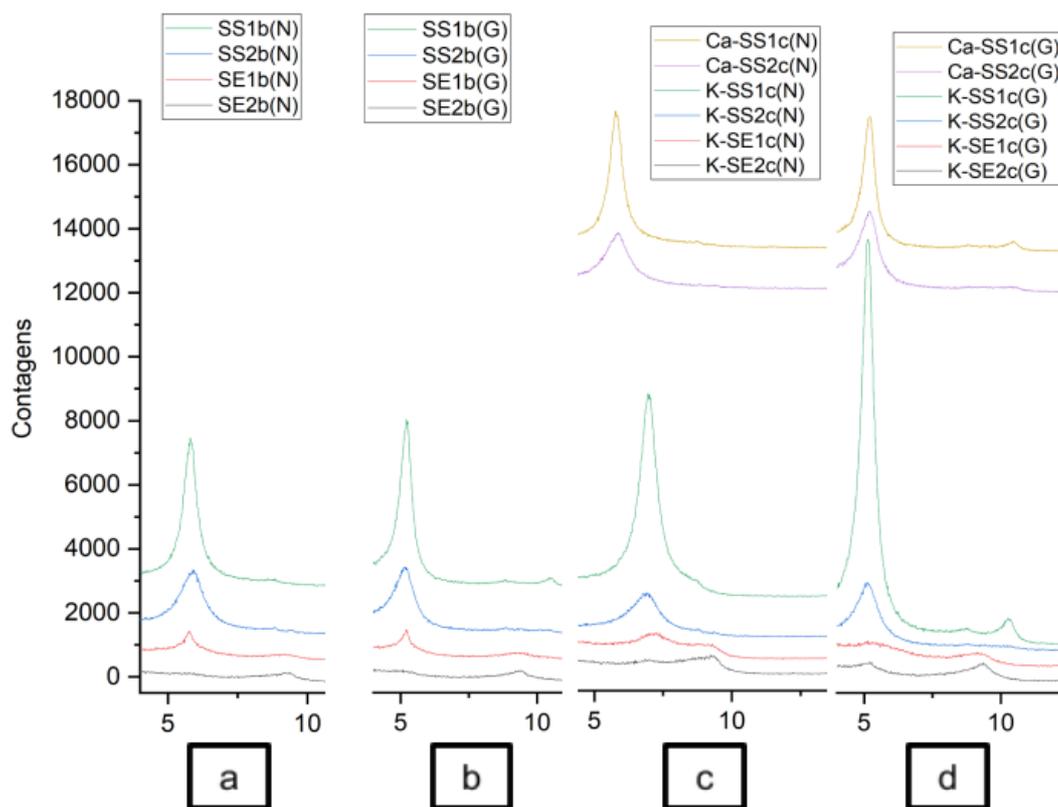


Figura 27: Compilação dos difratogramas da a. análise natural da etapa (b) b. análise glicolada da etapa b; c. análise natural da etapa (c) e d. análise glicolada da etapa (c).

Quando analisadas de forma comparativa, é observável que de maneira geral, as saponitas apresentam picos mais nítidos e estreitos, de maior simetria e com maior número de contagens em relação ao das estevensitas. Entre as amostras de mesma espécie também ocorrem discrepâncias nas características dos picos. Sendo as reflexões mais coerentes representadas pelas amostras SS1 para as saponitas e SE1 para as estevensitas. Quanto às características dos picos de uma mesma amostra após a saturação catiônica, os resultados das duas espécies apresentam variações dentro do mesmo grupo.

Para as saponitas, a amostra saturada em  $K^+$ , K-SS1c(N), apresentam boas reflexões 00l, com o valor de contagens após a saturação em etilenoglicol, K-SS1c(G), sendo ainda mais expressivo e o maior valor

registrado dentre os obtidos. Já a amostra saturada em  $\text{Ca}^{2+}$ , Ca-SS1c(N), produziu um efeito contrário: reduziu o número de contagens, com o alargamento do pico que retorna após a glicolação, na subamostra Ca-SS1c(G). Quanto à amostra SS2, o comportamento após a saturação em  $\text{K}^+$ , K-SS2c(N), foi o contrário da amostra anterior: redução do número de contagens. Após a glicolação, K-SS2(G), o comportamento foi semelhante ao da SS1. Por fim, as análises realizadas após a saturação em  $\text{Ca}^{2+}$ , Ca-SS2c(G), apresentaram comportamento análogo às saturadas com  $\text{K}^+$  com sutil alargamento das bandas e maior assimetria do pico após a saturação do cátion seguida de leve aumento após a glicolação.

Considerando as estevensitas, as amostras também não apresentaram comportamento constante. Enquanto os picos obtidos na amostra SE1 após a troca com  $\text{K}^+$ , K-SE1c(N), apresentam menor nitidez e simetria que se intensificam ainda mais após a glicolação, K-SE1c(G), a amostra SE2 respondeu de maneira inversa: aumentou o número de contagens, bem como em nitidez e simetria, apresentando estreitamento o pico após a troca com  $\text{K}^+$ , K-SE2c(N), isso se repete mais uma vez após a glicolação, K-SE2c(G). Assim, uma estevensita e uma saponita apresentaram aumento do número de contagens, melhoria da simetria e estreitamento de picos após a saturação em  $\text{K}^+$  (SS1 e SE2), enquanto as outras (SS2 e SE1) exibiram a redução. Comparando os diferentes cátions utilizados para as saponitas, o comportamento também é invertido: enquanto a SS1 apresenta estreitamento do pico com  $\text{K}^+$  e ampliação com  $\text{Ca}^{2+}$ , a SS2 expande com  $\text{Ca}^{2+}$  e reduz com  $\text{K}^+$ .

#### **4.4.2. Dados numéricos**

Uma vez que um dos principais dados gerados pelos difratogramas é o tamanho do espaçamento basal (00l) em angstroms (Å), foram compilados os

dados obtidos (Tabela 9) com o objetivo de facilitar a visualização e comparação entre amostras e cátions distintos.

Tabela 9: Dados do valor do espaçamento basal (d) em angstroms (Å) das amostras naturais (N) pós dissolução (b) e pós experimento (c), e saturadas em etilenoglicol (G) pós dissolução (b) e pós experimento (c).

<b>Naturais (N)</b>		<b>Etilenoglicol (G)</b>	
<b>Pós Dissolução</b>	<b>d(Å)</b>	<b>Pós Dissolução</b>	<b>d(Å)</b>
<b>(b)</b>		<b>(b)</b>	
<b>SS1b(N)</b>	15,01	<b>SS1b(G)</b>	16,81
<b>SS2b(N)</b>	14,85	<b>SS2b(G)</b>	16,94
<b>SE1b(N)</b>	15,26	<b>SE1b(G)</b>	16,89
<b>SE2b(N)</b>	15,02	<b>SE2b(G)</b>	17,01
<b>Pós Experimento</b>	<b>d(Å)</b>	<b>Pós Experimento</b>	<b>d(Å)</b>
<b>(c)</b>		<b>(c)</b>	
<b>Ca-SS1c(N)</b>	15,34	<b>Ca-SS1c(G)</b>	16,81
<b>Ca-SS2c(N)</b>	15,06	<b>Ca-SS2c(G)</b>	16,99
<b>K-SS1c(N)</b>	12,91	<b>K-SS1c(G)</b>	17,19
<b>K-SS2c(N)</b>	12,7	<b>K-SS2c(G)</b>	17,36
<b>K-SE1c(N)</b>	12,27	<b>K-SE1c(G)</b>	16,88
<b>K-SE2c(N)</b>	12,77	<b>K-SE2c(G)</b>	16,88

Através da comparação entre os dados de espaçamento basal, é possível verificar que todas amostras saturadas em etilenoglicol (pós dissolução e pós experimento), apresentaram o comportamento esperado: expansão para aproximadamente 17 Å. Quanto a comparação entre o espaçamento gerado pela troca catiônica com os dois cátions de interesse, K<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup>, é observável que enquanto a saturação de Ca tende a aumentar

suavemente o valor de  $d$  (0,33 Å para a amostra SS1 e 0,21 para a SS2), o  $K^+$  reduz o espaçamento basal consideravelmente, com uma média de 2,4 Å nas quatro amostras da etapa (c). Outro dado observado foi uma sutil tendência das estevensitas saturadas K (c) e depois em etilenoglicol (G) apresentaram valores de  $d$  suavemente reduzidos ( $\sim 0,4$  Å) em comparação às saponitas. Por fim, comparando os difratogramas das saponitas com as estevensitas em geral, as saponitas apresentam picos com contagens (altura do pico) consideravelmente mais altas que as estevensitas, refletindo a maior concentração de amostra disponível para as saponitas e a fragilidade gerada pela escassez de amostra nas estevensitas quando expostas aos procedimentos laboratoriais.

## **5. DISCUSSÕES**

As discussões do trabalho foram subdivididas em três eixos principais: (1) o procedimento metodológico executado e registrado, suas dificuldades e resultados obtidos; (2) os dados obtidos nos difratogramas ao longo de cada procedimento metodológico, suas implicações para a determinação e caracterização de parâmetros observados nos argilominerais magnesianos do pré-sal, bem como o efeito da troca catiônica nos mesmos; e (3) por fim, se o procedimento realizado e interpretado permite a distinção entre os dois argilominerais magnesianos utilizados (saponita e estevensita), além de sugestões para futuros trabalhos

### **5.1. Protocolos Metodológicos**

Os protocolos metodológicos utilizados ao longo do trabalho foram adaptados a partir de trabalhos prévios que realizam o procedimento com pesos amostrais sugeridos de 5 a 10 gramas de amostra (Thiry et al., 2013). As adaptações realizadas neste trabalho não comprometeram a integridade dos resultados obtidos, sendo estes concordantes com os propostos anteriormente na literatura, e serão descritas a seguir.

### **5.1.1. Limite amostral**

Apesar do peso amostral utilizado variar de 25 até 127 mg, valor com limite inferior 200 vezes menor que o limite estabelecido por Thiry *et al.*, (2013) de 5 g, todos os difratogramas obtidos nas etapas a, b e c se comportaram de maneira coerente com a bibliografia (e.g Faust *et al.*, 1959; Rehim *et al.*, 1986; Christidis & Eberl, 2003; Ferrage *et al.*, 2005; Thiry *et al.*, 2013; Garcia-Romero *et al.*, 2021).

A amostra com picos mais difusos foi a SE2 em todas as etapas, contudo, esse comportamento foi identificado desde a etapa pré-dissolução (a), quando a amostra ainda não passou pelo procedimento de troca catiônica (c). Além disso, por se tratar de uma estevensita, mineral que caracteristicamente apresenta poucos domínios de coerência em sua estrutura. Desta forma, o comportamento observado é o esperado devido a tendência estrutural da própria espécie mineral, descartando a possibilidade de limitação imposta pelo peso amostral reduzido e o procedimento metodológico executado.

Assim, a metodologia executada se demonstrou eficiente para a troca catiônica em argilominerais magnesianos do pré-sal, com um limite amostral definido pelo menor peso utilizado neste trabalho (25 mg), ainda que novos estudos possam reduzir ainda mais o limite utilizado.

### 5.1.2 Eficácia metodológica

A eficácia dos procedimentos metodológicos executados é demonstrada através da coerência dos valores obtidos nos difratogramas com os resultados esperados a partir dos dados da bibliografia. Essa coerência é observada tanto nas trocas realizadas utilizando  $\text{Ca}^{2+}$  como nas com  $\text{K}^+$ .

De acordo com Ferrage *et al.*, (2005) o espaçamento basal (00l) obtido nos difratogramas após a saturação com cátions de interesse varia em função do RH e da concentração de água na intercamada (zero, uma, duas ou três camadas). Uma vez que os ensaios foram realizados em meio aquoso, a umidade considerada foi a máxima em todos os ensaios.

Assim, os valores obtidos condizem com os valores esperados pela bibliografia, onde a saturação com  $\text{Ca}^{2+}$  praticamente não modifica o espaçamento basal devido a sua troca com outro cátion semelhante, o  $\text{Mg}^{2+}$ , cátion interlamelar típico dos argilominerais magnesianos do pré-sal. Já o  $\text{K}^+$ , ao ser incorporado na intercamada acarreta em modificações de espaçamento consideráveis e representativos das mudanças na estrutura cristalina desses minerais, reduzindo o espaçamento médio de 15,03 Å para 12,66 Å considerando tanto as saponitas como as estevensitas.

## 5.2 Interpretação dos difratogramas

Como descrito nos resultados, foram gerados difratogramas para cada etapa metodológica do trabalho (pré dissolução, pós dissolução e pós experimento). A partir dos dados obtidos nestes difratogramas, especialmente

os valores do espaçamento basal e as características dos picos (por exemplo nitidez, amplitude e número de contagens), foram definidos alguns parâmetros considerando as variações do valor nos difratogramas: do grau de cristalinidade, do espaçamento basal, do número de camadas de água antes e depois dos ensaios e da carga dos argilominerais magnesianos estudados.

### **5.2.1 Grau de cristalinidade**

O grau de cristalinidade das amostras pode ser avaliado através da largura e simetria dos picos e do número de contagens. Contudo, apesar das variações observadas e descritas, não foi possível estabelecer um padrão, nem quanto aos cátions utilizados na saturação ( $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{K}^+$ ), ou mesmo quanto à espécie mineral analisada. Isso ocorre em razão dos padrões de cristalinidade das amostras analisadas após a saturação com  $\text{K}^+$  serem divergentes entre si, assim como os dados da saturação com  $\text{Ca}^{2+}$ .

Por fim, um comportamento que apresenta certa constância é o aumento da contagem de picos após a glicolação nas etapas (b) e (c). Essas características refletem propriedades importantes do CSDS já extensamente descritas para esmectitas, com picos mais estreitos e simétricos indicando maior ordenação nas características de empilhamento dessas espécies após a glicolação (Moore & Reynolds, 1997; Garcia-Romero et al., 2021). A única amostra que contrasta esse padrão é a K-SE2c(G) cuja mudança no comportamento pode ser devido a fragilidade da estevensita aos procedimentos laboratoriais, em especial dessa amostra cuja o impacto da dolomitização e silicificação é relativamente maior do que nas outras.

### 5.2.2 Espaçamento basal

O espaçamento basal dos argilominerais magnesianos estudados se apresentou da maneira esperada, concordantes com os de ensaios previamente descritos na literatura (Ferrage *et al.*, 2005; Christidis & Eberl, 2003; Thiry *et al.*, 2013; Garcia-Romero *et al.*, 2021). O comportamento observado no espaçamento basal foi uniforme considerando os cátions utilizados, com o  $\text{Ca}^{2+}$  mantendo valores semelhantes às amostras originais, e o  $\text{K}^{+}$  modificando consideravelmente o tamanho em 00l.

Quando comparados os valores de  $d$  nas saponitas da etapa (b) com a etapa (c), é observável um crescimento médio de 0,27 Å do espaçamento basal quando a troca é realizada com  $\text{Ca}^{2+}$ . A pequena modificação desse valor é esperada quando a troca catiônica ocorre entre cátions com carga e raio semelhantes, como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (Thiry *et al.*, 2013), e a presença de em menores quantidades de outros cátions de carga monovalente, como  $\text{K}^{+}$  e  $\text{Na}^{+}$  (Da Silva *et al.*, 2021; Netto *et al.*, 2021; Netto *et al.*, 2022). O crescimento também pode ocorrer em função do raio atômico do  $\text{Ca}^{2+}$  ser ligeiramente maior que do  $\text{Mg}^{2+}$ , além de outros cátions que possam estar presentes, ( $\text{Na}^{+}$  e  $\text{K}^{+}$ ), já que dificilmente a intercamada é monoiônica na natureza. Devido a variação de valência, a introdução de  $\text{K}^{+}$  reduz o espaçamento em 00l. Por fim, esses dados também são correlacionáveis com a quantidade de camadas de água que estão presentes na intercamada das saponitas. De acordo com Ferrage *et al.*, (2005), valores em torno de 15 Å correspondem a duas camadas de moléculas de água (2 W), assim, os dados analíticos obtidos após a saturação com  $\text{Ca}^{2+}$  indicam que o número de camadas tenha permanecido o mesmo (2 W) ou sem variações significativas.

Quanto às trocas realizadas com  $\text{K}^{+}$ , os valores obtidos tem uma média de 12,7 Å, correspondendo a uma redução média de 2,4 Å do espaçamento basal. Esse resultado é consistente com o esperado quando a saturação é realizada via úmida (100% de umidade relativa). Apesar do  $\text{K}^{+}$  possuir um raio

atômico maior em comparação ao  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ , a monovalência confere uma menor capacidade de incorporar moléculas de água à intercamada, reduzindo seu valor de 2 W para 1 W e, conseqüentemente, o espaçamento basal (Ferrage et al., 2005). Por fim, pequenas variações foram observadas entre as saponitas e estevensitas saturadas em  $K^+$  após sua glicolação, com as saponitas apresentando valores entre 17,19-17,36 Å, e as duas estevensitas valores de 16,88 Å, com diferença mais de pelo menos 0,3 Å. De acordo com a metodologia desenvolvida por Christidis & Eberl (2003), esses valores podem ser interpretados para avaliar a carga das esmectitas, tópico discutido na próxima seção (5.2.3).

### **5.2.3 Carga**

A determinação da carga das esmectitas é ainda um tópico controverso, principalmente acerca do melhor método a ser utilizado para uma caracterização precisa. Apesar das diferentes metodologias e valores de referência postulados na bibliografia, a referência utilizada para comparação neste trabalho corresponde aos valores determinados por Christidis & Eberl (2003), uma vez que o principal método utilizado foi a troca catiônica com  $K^+$  com interpretações relacionadas aos picos obtidos em 00l.

De acordo com os autores, esmectitas que expandem para valores em torno de 17 Å após a saturação e subsequente glicolação são classificadas como de baixa carga, dessa forma, todas esmectitas deste trabalho (SS1, SS2, SE1 e SE2) podem ser interpretadas como de baixa carga. A própria categoria de baixa carga é ainda subdividida em baixa carga A, com cargas inferiores a 0,42, e baixa carga B, com valores superiores a 0,42. Entretanto, não estabelecem uma relação objetiva com os valores de d, apesar de existir uma tendência do espaçamento basal nos de baixa carga B serem maiores que os

de baixa carga A. Considerando os valores da 00l observados por Christidis & Eberl (2003), o espaçamento das saponitas (~17,28 Å) bem como das estevensitas (~16,88 Å) estudadas se aproxima das consideradas pelos autores como baixa carga A (<0,42).

Quanto a distinção entre qual mineral, saponita ou estevensita, possui a maior carga, a discussão é limitada pela posição na estrutura onde está sendo gerada a carga em cada esmectita. Considerando que as saponitas e estevensitas possuem cargas de origens diferentes (do sítio tetraédrico para saponitas e octaédrico para estevensitas), a comparação de uma diferença de valor baixo como 0,4 Å para determinar qual possui a carga mais alta não é recomendável (Christidis & Eberl, 2003).

### **5.3 Distinção entre as saponitas e estevensitas do pré-sal**

Como discutido na sessão anterior (5.2.3), a diferença de 0,4 Å observada entre as saponitas e as estevensitas após a saturação em K<sup>+</sup> seguida de em etilenoglicol pode estar associada com variações da posição da carga nestes argilominerais. Apesar do desafio na determinação precisa entre qual possui a maior carga, a variação foi considerada relevante para a distinção entre os dois argilominerais. Dessa forma, a saturação em K<sup>+</sup> associada a interpretação dos difratogramas obtidos pela DRX pode se tornar uma aliada em estudos futuros que visem distinguir estas espécies minerais.

Todavia, é essencial ressaltar que esses resultados são preliminares e estão inseridos em um projeto que visa avançar estes estudos. Uma vez que este trabalho foi desenvolvido utilizando números amostrais reduzidos devido ao alto custo associado à obtenção dos materiais e complexidade dos procedimentos metodológicos desenvolvidos, é recomendável que mais

estudos com números amostrais maiores reproduzam e expandam esses dados, verificando sua precisão e acurácia.

## 6. CONCLUSÕES

Com relação aos estudos propostos e realizados, julgam-se relevantes elencar as seguintes conclusões:

- O procedimento metodológico e analítico de troca catiônica é aplicável aos argilominerais magnesianos do pré-sal;
- A troca catiônica é realizável com volumes amostrais reduzidos, demonstrando ser executável com até 25 mg de amostra;
- A troca de cátions foi demonstrada pelas mudanças no espaçamento basal observada nos difratogramas, com o comportamento das esmectitas de acordo com o esperado pela bibliografia;
- Foi comprovada a mudança no espaçamento basal (00l) em função da espécie presente na intercamada. Em média, as saponitas saturadas em  $\text{Ca}^{2+}$  de 15,04 Å para 15,2 Å; nas saponitas saturadas em  $\text{K}^+$  de 15,04 Å para 12,8 Å; e das estevensitas saturadas em  $\text{K}^+$  de 14,9 Å para 12,6 Å;
- O grau de hidratação da intercamada após a saturação em  $\text{K}^+$  nos dois argilominerais é reduzido de 2 W para 1 W, enquanto os ensaios com  $\text{Ca}^{2+}$ , realizados apenas nas saponitas, preservaram o teor de hidratação (2 W) com pouca diferença nos valores de d;
- Todas as saponitas e estevensitas analisadas, segundo o método de classificação de Christidis & Eberl (2003) são de baixa carga;
- Após a saturação com  $\text{K}^+$  e em seguida etilenoglicol, as saponitas (~17,28 Å) apresentam espaçamento (001) em média ~0,4 Å a mais que as estevensitas (16,88 Å) da Fm. Barra Velha, auxiliando a distinção das espécies.

- A remoção do  $Mg^{2+}$  presente na intercamada de argilominerais magnesianos da Fm. Barra Velha associada a metodologia desenvolvida e análises químicas subsequentes como Microsonda e Fluorescência de Raios-X pode fornecer informações valiosas para a caracterização química e estrutural dos argilominerais magnesianos do pré-sal.

## REFERÊNCIAS

- Brêda, T. C.; Mello, C. L.; Moraes, A., 2018. Tectonic significance of lineament patterns in the continental margin of southeastern Brazil. *Anuário Instituto de Geociências*, 41(3): 305–318.
- Brindley, G.W., 1955. Stevensite, a montmorillonite-type mineral showing mixedlayer characteristics. *American Mineralogist*, 40: 239-247.
- Brindley, G.W., Bailey, S.W., Faust, G.T., Forman, S.A., Rich, C.I., 1968. Report of the Nomenclature Committee (1966-1967) of The Clay Minerals Society. *Clays and Clay Minerals*, 16: 322-324.
- Brindley, G.W., Bish, D.L., and Wan, H-M., 1977. The nature of kerolite, its relation to talc and stevensite. *Mineralogical Magazine*, 41: 443-452.
- Brindley, G.W., Brown, G., 1980. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 518p.
- Bujdák, J., 2006. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes, A review. *Applied Clay Science*, 34(1-4): 58-73.
- Carvalho, A.M.A., Hamon, Y., Olinto Jr, G.S., Carramal, N.G., Collard, N., 2022. Facies and diagenesis distribution in an Aptian pre-salt carbonate reservoir of the Santos Basin, offshore Brazil: A comprehensive quantitative approach. *Marine and Petroleum Geology* 141: 105708.
- Christidis, G., Dunham, A.C., 1993. Compositional Variations in Smectites: Part I. Alteration of Intermediate Volcanic Rocks. A Case Study from Milos Island, Greece. *Clay Minerals*, 28: 255-273.
- Christidis, G.E., Blum A.E., Eberl, D.D., 2006. Influence of layer charge and charge distribution of smectites on the flow behaviour and swelling of bentonites. *Applied Clay Science*, 34(1-4): 125-138.
- Christidis, G.E., Eberl, D.D., 2003. Determination of Layer-Charge Characteristics of Smectites. *Clays and Clay Minerals*, 51: 644–655.

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., et al., 2021. Mineralogical study of levels with magnesium clay minerals in the Santos Basin, Aptian pre-salt Brazil. *Minerals*, 11(9): 970.

da Silva, M.D. 2024. Argilominerais magnesianos: marcadores de processos geoquímicos. Porto Alegre. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (no prelo).

Drits, V.A., Lindgreen, H., Salyn, A.L., 1997. Determination of the content and distribution of fixed ammonium in illite-smectite by X-ray diffraction: Application to North Sea illite-smectite. *American Mineralogist*, 82(1-2): 79–87.

Eberl, D.D., Jones, B.F., and Khoury, H.N., 1982. Mixed-layer kerolite/stevensite from the Amargosa Desert, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, 30: 321-326.

Emmerich, K., 2013. Full Characterization of Smectites. In: Wypych, F., Freitas, R.A. (Ed). *Clay Minerals and synthetic analogous emulsifiers of Pickering emulsions*. Elsevier, p. 381-404.

Emmerich, K., Wolters, F., Kahr, G., 2009. Clay profiling: The classification of montmorillonites. *Clays Clay Minerals*, 57: 104–114.

Farias, F.A., Szatmari, P., Bahniuk, A., França, A.B., 2019. Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications. *Marine and Petroleum Geology*, 105: 251-272.

Faust, G.T., Hathaway, J.C., Millot, G., 1959. A restudy of stevensite and allied minerals. *American Mineralogist*, 44: 342-370.

Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B., Drits, V., 2005. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90.

Gabaglia, G.P.R., Milani, E.J., 1991. *Origem e Evolução de Bacia Sedimentares*. Rio de Janeiro, Petrobras, CENSUD, 46p.

GAMBOA, L., FERRAZ, A., BAPTISTA, R. J., NETO, E.V.S. Geotectonic controls on CO<sub>2</sub> formation and distribution processes in the Brazilian pre-salt basins. *Geosciences*, v. 9, n. 6, p. 252, 2019.

García-Romero, E., Lorenzo, A., García, A., Morales, J., García-Rivas, J., Suarez, M., 2021. On the structural formula of smectites: a review and new data on the influence of exchangeable cations. *Journal of Applied Crystallography*, 54(1).

Grim, R.E., Kulbicki, G., 1961. Montmorillonite: high temperature reactions and classification. *American Mineralogist*, 46(11-12): 1329–1369.

Guggenheim, S., 2014. Introduction to Mg-rich clay minerals: Structure and composition. In: Pozo, M. (Ed), *Magnesian clays: Characterization, origin, and applications*. AIPEA Publication, Rio de Janeiro, 2: 1-62.

Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C. et al., 2006. Summary of recommendations of Nomenclature Committees relevant to clay mineralogy. In: Report of the association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, 54: 761–772.

Guggenheim, S., Martin, R.T., Alietti, A., Drits, V.A., Formoso, M., Galán, E., Köster, H.M., Morgan, D.J., Paquet, H., Watanabe, T., Bain, D.C., Ferrell, R.E., Bish, D., Fanning, D.S., Kodama, H., Wicks, F.J., 1995. In: Report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, 43: 255-256.

Heine, C., Zoethout, J., Muller, R.D., 2013. Kinematics of the South Atlantic rift. *Solid Earth*, 4(2): 215–253.

Jones, B.F., Galan, E., 1988. Sepiolite and Palygorskite. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 19: 631-674.

Khoury, H.N., Eberl, D.D. and Jones, B.F., 1982. Origin of magnesium clays from the Amargosa Desert, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, 30: 327-336.

Kloprogge, J. T., Komarneni, S., Amonette, J. E., 1999. Synthesis of smectite clay minerals: A critical review. *Clays and clay minerals*, 47(5): 529–554.

Lagaly, G., 1981. Characterization of clays by organic compounds. *Clay Minerals*, 16(1): 1-21.

Lagaly, G., 1994. Layer Charge Determination by Alkylammonium Ions. *In*: Boyd, S.A., Farmer, W.J., Jaynes, W.F., Lagaly, G., Laird, D.A., & Mermut, A.R. (Ed). *Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals*. Clay Minerals Society, 134p.

Laird, D.A., Fleming, P.D., 1999. Mechanisms for adsorption of organic bases on hydrated smectite surfaces. *Environmental Toxicology and Chemistry*, (18): 1668-1672.

Lima, B. E. M., De Ros, L. F., 2019. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. *Sedimentary geology*, 383: 55–81.

MacEwan, D.A.C., Wilson, M.J., 1984. Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. *In*: Brindley, G.W., Brown, G. (Ed), *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. London, Mineralogical Society, p 197-248.

Maes, A., Cremers, A., 1977. Charge density effects in ion exchange. Part 1.— Heterovalent exchange equilibria. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 74: 1807-1814.

Martin, J.L., Pozo, M., Alia, J.M., Garcia-Navarro, F., Rull, F., 1991. Kerolite-stevensite mixed-layers from the Madrid Basin, Central Spain. *Clay Minerals*, 26(3): 329-342.

Meunier, A., 2005. *Clays*, Berlin, Springer, 472p.

Meunier, A., 2006. Why are clay minerals small?. *Clay Minerals*, 41(2): 551–566.

Moore, D.M., Reynolds, R.C. Jr., 1997. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press, 400p.

Moreira, J. L. P., Madeira, C. V., Gil, J. A., Machado, M. A. P., 2007. Bacia de Santos. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(2): 531-549.

Nagelschmidt, G., 1937. X-Ray Investigations on Clays. Part III. The Differentiation of Micaceous Minerals by X-Ray Powder Photographs. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 97(1): 514-521.

Netto, P.R.A., Pozo, M., da Silva, M.D., Gomes, M.E.B., Mexias, A., Ramnani, C.W., Parizek-Silva, Y., Borghi, L., de Moraes Rios-Netto, A., 2022. Paleoenvironmental Implications of Authigenic Magnesian Clay Formation Sequences in the Barra Velha Formation (Santos Basin, Brazil). *Minerals* 12(2): 200.

Netto, P.R.A., Pozo, M., da Silva, M.D., Mexias, A.S., Gomes, M.E.B., Borghi, L., Rios-Netto, A.M., 2021. Authigenic Mg-clay assemblages in the Barra Velha Formation (upper cretaceous) from Santos Basin (Brazil): the role of syngenetic and diagenetic process. *Applied Clay Science*, 216: 106339.

Newman, K.P.A.C.D. 1987. Chemistry of Clays and Clay Minerals. *Mineralogical Society*, 124(6): 596-596.

Pelloux, P., Dabin, B., Fillmann, G., Gomez, P., 1971. Methodes de Dietermination des Cations Echangeables et de la Capacite D'echance dans les Sols. O.R.S.T.O.M., Paris, 121p.

Peron-Pinvidic, G., Manatschal, G., Osmundsen, P.-T., 2013. Structural comparison of archetypal Atlantic rifted margins: A review of observations and concepts. *Marine and Petroleum Geology*, 43: 21-47.

Petit, S., Martin, F., Wiewiora, A., Parseval, P., Decarreau, A., 2004. Crystal-chemistry of talc: A near infrared (NIR) spectroscopy study. *American Mineralogist*, 89: 319-326.

Petit, S., Righi, D., Madejova, J., 2006. Infrared spectroscopy of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge. *Applied Clay Science*. 34: 22-30.

Pozo, M., Calvo, J.P., 2018. An Overview of Authigenic Magnesian. *Clays Minerals*, 8(11): 520.

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

Ramnani, C., Santos, J.F., Silva, Y., Madrucci, V., Araújo, C.C., Vasquez, G., Morschbacher, M., Bonzanini, L., Viana, S., Souza, R., Alves, D., Anjos, S., 2021. Magnesian Clay Minerals in Brazilian Pre-salt Province. *In: IMAGE International Meeting for Applied Geoscience and Energy, 2021, Denver.*

Rehim, H.A.A.A., Pimentel, A.M., Carvalho, M., Monteiro, M., 1986. Talco e estevensita na Formação Lagoa Feia da bacia de Campos - possíveis implicações no ambiente deposicional. *In: Anais do Congresso Brasileiro de Geologia, 34, 1986. p. 416-425.*

Sirdeshmukh, D., Sirdeshmukh, L., Subhadra, K., 2011. *Atomistic Properties of Solids*. Springer, 618p.

Sparks, D.L., 2013. *Environmental Soil Chemistry*. Delaware, Academix Press, 352p.

Steudel, A., Friedrich, F., Schuhmann, R., Ruf, F., Sohling, U., Emmerich, K., 2017. Characterization of a Fine-Grained Interstratification of Turbostratic Talc and Saponite. *Minerals, 7(1): 5.*

Talibudeen, O., Goulding, K. W. T., 1983. Charge heterogeneity in smectites. *Clays and Clay Minerals, 31: 37–42.*

Thiry, M., Carrillo, N., Franke, C., Martineau, N., 2013. *Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes*. Centre de Géosciences, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

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

Velde, B., 1995 Composition and Mineralogy of Clay Minerals. *In: Velde, B. (Ed) Origin and Mineralogy of Clays*. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 8-42.

Velde, B., Meunier, A., 2008. *The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks*. Springer, 406p.

Weaver, C. V. J. C. E., Pollard, L. D., 1973. The Chemistry of Clay Minerals. *Developments in Sedimentology, Geological magazine*, 111(2): 185–185.

Wilson, M.J., Morgan, D.J., 1987. A Handbook of Determinative Methods. *Clay and Clays Minerals*, 23(2): 233-233.

Winter, R.W.; Jahnert, R.J.; França, A.B. Bacia de Campos. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 15(2): 511-529.

Wolters, F., Lagaly, G., Kahr, G. et al., 2009. A comprehensive characterization of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*. 57: 115–133.

Wright, V. & Barnett, A., 2019. The textural evolution and ghost matrices of the Cretaceous Barra Velha Formation carbonates from the Santos Basin, offshore Brazil. *Facies*, 66(1): 7.

Wright, V. P.; Barnett, A. J., 2015. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. *Geological Society Special Publication*, 418(1): 209-219.

Zalán, P. V., Severino, M.C.G., Rigoti, C.A., Magnavita, L., 2011. An entirely new 3D-view of the crustal and mantle structure of a South Atlantic passive margin–Santos, Campos and Espírito Santo basins, Brazil. *In: AAPG Annual Conference and Exhibition*, 10., 2011, Houston, 90124.