

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

ARGILAS MAGNESIANAS E CALCITA COMO PSEUDOMORFO DE GIPSITA EM  
DEPÓSITOS MIOCÊNICOS DA BACIA DE MADRID (ESPANHA): GÊNESE E  
IMPLICAÇÕES COMO UM POTENCIAL ANÁLOGO PARA O PRÉ-SAL  
BRASILEIRO

**JÚLIA SILVEIRA SOBIESIAK**

ORIENTADOR – Prof. Dr. Marcus Vinicius Dorneles Remus

CO-ORIENTADOR – Prof. Dr. Norberto Dani

Porto Alegre, 2023

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

ARGILAS MAGNESIANAS E CALCITA COMO PSEUDOMORFO DE GIPSITA EM  
DEPÓSITOS MIOCÊNICOS DA BACIA DE MADRID (ESPANHA): GÊNESE E  
IMPLICAÇÕES COMO UM POTENCIAL ANÁLOGO PARA O PRÉ-SAL BRASILEIRO

**JÚLIA SILVEIRA SOBIESIAK**

ORIENTADORES: Prof. Dr. Marcus Vinícius Dorneles Remus  
Prof. Dr. Norberto Dani

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dra. Rosália Barili da Cunha - Instituto do Petróleo e dos Recursos Minerais,  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dra. Cassiana Roberta Lizzoni Michelin – Instituto de Geociências, Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Everton Marques Bongioiolo - Instituto de Geociências, Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul

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

Porto Alegre – 2023

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais Ana e Eliseu, aos meus irmãos Bruna e Matheus e às minhas duas famílias porto-alegrenses que sempre me incentivaram e me deram suporte. Ao meu fiel escudeiro Luís, pela amizade, discussões e cafezinhos. Ao Rodrigo, pelo apoio incondicional e por compartilhar todos os momentos dessa caminhada.

Aos meus orientadores Remus e Dani pela oportunidade e aprendizado. Ao professor Mexias por viabilizar essa pesquisa como parte do grupo. À professora Amanda, por todos os ensinamentos e por ter aceitado esse desafio, sempre com muita dedicação e paciência.

Agradeço à Petrobrás pelo financiamento e pela permissão da publicação e a UFRGS pela estrutura.

## RESUMO

Desde a descoberta dos reservatórios do Pré-Sal brasileiro, há um interesse significativo em sistemas lacustres alcalinos, especialmente no que diz respeito à sua origem e a evolução dos minerais argilosos e carbonatos magnesianos. O Mioceno da Bacia de Madrid possui depósitos de argilas magnesianas bem estudadas, desenvolvidas em contexto lacustre/palustre, que têm sido utilizadas como análogas aos complexos depósitos do Pré-Sal. Embora haja um grande avanço no conhecimento sobre as argilas magnesianas, os carbonatos que ocorrem associados a essas fácies carecem de maiores investigações a respeito de sua gênese. Três seções localizadas em Esquívias (Toledo, Espanha) foram caracterizadas petrograficamente e geoquimicamente, nas quais foram descritas duas unidades, a Unidade Detrítica, composta por *dolostones*, argilitos e arenitos, e a Unidade Magnésiana, composta por uma intercalação de lutitos intraclástico rosa e fácies carbonatadas. A última unidade, foco deste estudo, é composta principalmente por intraclastos de camadas mistas de kerolita-estevensita tipicamente isotrópicos, com bordas birrefringentes e fraturas de dessecação, localmente substituídas por sepiolita. Esta fácies também é composta por calcita que possui diversas morfologias como ponta de flecha maclada, hemi-bipiramidal maclada, lenticular e prismática que são interpretados como pseudomorfos de gipsita formados no ambiente palustre. Os carbonatos associados possuem calcita baixo Mg, fascicular e as argilas magnesianas residuais da matriz saponita ou kerolita-estevensita. O ambiente interpretado para os depósitos de saponita é de *mudflat* seco, localizado em áreas próximas ao lago. A Unidade Magnésiana da Bacia de Madrid e o Pré-Sal brasileiro compartilham semelhanças em relação ao ambiente deposicional de sistema lacustre alcalino continental, com formação similar de argilas magnesianas, mas diferenças significativas na formação e evolução dos carbonatos. Os depósitos intercalados de argilas magnesianas e os carbonatos da Unidade Intermediária da Bacia de Madrid em Esquívias constituem um excelente local para estudar o sistema lacustre salino-alcalino continental, porém não podem ser análogos aos carbonatos do Pré-Sal.

Palavras-chave: Bacia de Madrid; argilas magnesianas; camadas mistas; pseudomorfo; palustre

### CIP - Catalogação na Publicação

Sobiesiak, Júlia Silveira

Argilas magnesianas e calcita como pseudomorfo de gipsita em depósitos miocênicos da Bacia de Madrid (Espanha): gênese e implicações como um potencial análogo para o Pré-Sal brasileiro / Júlia Silveira Sobiesiak. -- 2023.

89 f.

Orientador: Marcus Vinicius Dorneles Remus.

Coorientador: Norberto Dani.

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

1. Bacia de Madrid. 2. Argilas magnesianas. 3. Camadas mistas. 4. Pseudomorfo. 5. Palustre. I. Remus, Marcus Vinicius Dorneles, orient. II. Dani, Norberto, coorient. III. Título.

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

## ABSTRACT

Since the discovery of the Brazilian Pre-Salt reservoirs, there has been a significant interest in alkaline lacustrine systems, especially regarding their origin and evolution of the magnesian clay minerals and carbonates. The Miocene of Madrid Basin has a well-studied Mg-clays deposits developed in a lacustrine/palustrine context, that have been used as analogous for the complex deposits of Pre-Salt. Although there is an extensive advance in the knowledge about magnesian clays, the carbonates that occur associated with these facies need further investigation in respect of their genesis. Three sections located at Esquívias (Toledo, Spain) were characterized petrographically and geochemically, in which two units are described, the Detrital Unit, composed of dolostones, mudstones and sandstones, and the Magnesian Unit, composed of an intercalation of pinkish intraclastic lutites and carbonate facies. The later unit, focus of this study, is composed mainly of mixed-layers kerolite-stevensite intraclasts typically isotropic, surrounded by continuous birefringent and desiccation cracks, locally replaced by sepiolite. This facies is also comprises carbonates which have diverse morphologies such as arrow-head twin, hemi-bipyramidal twin, prismatic lenticular that are interpreted as low-Mg calcite pseudomorphs after gypsum crystals that were formed in a palustrine setting. The associated carbonates have fascicular low-Mg calcite and residual Mg-clays from the saponite or kerolite-stevensite matrix. The environment interpreted for saponite deposits is a dry mudflat, located in areas nearby the lake. The Magnesium Unit of Madrid Basin and the Brazilian Pre-Salt share a closed depositional environment of alkaline lacustrine system, with similar genesis of Mg-clays, but significant differences in the formation and evolution of carbonates. The intercalated Mg-clays and carbonate deposits of the Intermediate Unit of the Madrid Basin at Esquívias are an excellent site to study the saline-alkaline lacustrine system, however, cannot be an analogous for the Pre-salt carbonates.

Keywords: Madrid Basin; Mg-clays; Mixed-layers; Pseudomorph; Palustre

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1. Mapa de localização da Península Ibérica com destaque para as principais bacias de Duero e Ebro, e pela Bacia de Madrid marcada pela área hachurada, assim como a cidade de Madrid indicada pelo círculo vermelho (modificado de Calvo et al., 1993). ..... 10
- Figura 2. Coluna estratigráfica do Mioceno da Bacia de Madrid (modificado de Alonso-Zarza et al., 2004). ..... 12
- Figura 3. Mapa dos principais depósitos de argilominerais magnesianos da Bacia de Madrid. A localização aproximada do sítio estudado está marcada pelo círculo vermelho (modificado de Pozo et al., 2016). ..... 13
- Figura 4. A) Mapa de localização com a área de estudo marcada pelo quadrado hachurado. B) Detalhe da área hachurada com a localização dos três perfis estudados (PS-13, PS-4 e PS-3). E- vilarejo de Esquívias; SB - colina de Santa Bárbara (modificada de Pozo e Casas, 1999). ..... 14
- Figura 5. Modelo idealizado de distribuição paleogeográfica dos argilominerais (principalmente magnesianas) e dos depósitos carbonáticos nas formações do Mioceno na Bacia de Madrid (modificado de Pozo e Calvo, 2018). ..... 16
- Figura 6. Hábitos de gipsita formado em sedimentos argilosos com concentrações crescentes de íon “polytannate” (modificado de Warren, 2010). ..... 18
- Figura 7. Comparação das estruturas de três diferentes argilominerais magnesianos (estevensita, kerolita e sepiolita) (modificado de Tosca e Wright, 2015).....21

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Principais argilominerais magnesianos e suas composições químicas. O símbolo quadrado na estevensita indica vacâncias na folha octaédrica. Modificado de Pozo e Calvo, 2018. ....22

## ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno do artigo “Magnesian clays and calcite pseudomorphs after gypsum of Miocene lacustrine deposits, Madrid Basin (Spain): Genesis and implications as a potential analogue for Brazilian Pre-Salt”, submetido ao periódico *Journal of Sedimentary Research*. Sua organização compreende as seguintes partes principais:

- 1) Introdução sobre o tema e descrição do objeto da pesquisa de mestrado
- 2) Localização e contexto geológico da Bacia de Madrid, da Unidade do Mioceno Intermediário e do Depósito de Esquívias;
- 3) Revisão conceitual sobre o ambiente lacustre e a formação de carbonatos, argilominerais e sais, além de uma revisão sobre o Pré-Sal.
- 4) Breve descrição das técnicas e métodos utilizados para o desenvolvimento dessa pesquisa;
- 5) Artigo: “Magnesian clays and calcite pseudomorphs after gypsum of Miocene lacustrine deposits, Madrid Basin (Spain): Genesis and implications as a potential analogue for Brazilian Pre-Salt”, submetido ao periódico *Sedimentary Geology* (Qualis A2), escrita pela autora durante o desenvolvimento deste Mestrado.
- 6) Anexos, compreendendo:
  1. Análises de microsonda eletrônica
  2. Imagens de elétron secundário de MEV
  3. Difrátogramas



# Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. CONTEXTO GEOLÓGICO .....	10
2.1. Localização da área de estudo.....	10
2.2. Evolução tectônica e litoestratigrafia da Bacia de Madrid .....	11
2.3. Unidade Mioceno Intermediário .....	12
3. ESTADO DA ARTE .....	14
3.1. Ambiente lacustre e palustre .....	14
3.1.1. Evaporitos.....	16
3.1.2. Carbonatos .....	18
3.2. Argilominerais.....	19
3.2.1. Estrutura e composição .....	20
3.2.2. Argilominerais magnesianos .....	22
3.4. Depósitos do Pré-Sal.....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
4.1. Revisão Bibliográfica .....	25
4.2. Petrografia.....	25
4.3. Difractometria de Raios X (DRX).....	26
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	27
4.5. Microsonda Eletrônica (ME).....	28
5. SÍNTESE DOS RESULTADOS E INTERPRETAÇÕES .....	29
6. CONCLUSÃO .....	31
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33
8. ARTIGO SUBMETIDO.....	38
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>40</b>
<b>GEOLOGICAL SETTING .....</b>	<b>41</b>
<b>MATERIALS AND METHODS .....</b>	<b>43</b>
<b>RESULTS.....</b>	<b>46</b>
<i>Lower Detrital Unit.....</i>	<i>46</i>
<i>Magnesian Unit .....</i>	<i>48</i>
<b>DISCUSSION .....</b>	<b>55</b>
<i>Depositional Environment.....</i>	<i>55</i>
<i>Magnesian Unit .....</i>	<i>56</i>
<i>Calcite pseudomorphs.....</i>	<i>57</i>
<i>Is the Miocene of Madrid Basin an analogous for Brazilian Pre-Salt deposits?.....</i>	<i>60</i>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>61</b>

<b>ACKNOWLEDGMENTS</b> .....	62
<b>REFERENCES</b> .....	63
9. Anexos.....	70
9.1. Análises de microsonda eletrônica .....	70
9.2. Imagens de elétron secundário de MEV .....	77
9.3. Difrátogramas.....	78

# 1. INTRODUÇÃO

A Bacia de Madrid (Espanha) contém um notável registro de sistemas lacustres Paleógenos e Neógenos e a mais completa associação de minerais argilosos reconhecida em um sistema lacustre alcalino fóssil (Calvo *et al.*, 1989, 1999). Além da questão econômica em relação as argilas magnesianas, sua gênese, desenvolvimento e implicações paleoclimáticas nos sistemas lacustres têm sido foco de diversos estudos (Pozo e Casas, 1999; Cuevas *et al.*, 2003; García-Romero *et al.*, 2004; Clauer *et al.*, 2012; Pozo *et al.*, 2014; Herranz e Pozo, 2018, 2022).

Lagos salinos ligados a bacias hidrológicamente fechadas, onde a evaporação é a principal ou a única maneira da água sair da bacia, possuem condições deposicionais favoráveis para o desenvolvimento de argilominerais magnesianos e carbonatos (Deocampo e Jones, 2014; Pozo e Calvo, 2018). A formação dos argilominerais magnesianos é controlada por diversos parâmetros físico-químicos como a alcalinidade,  $P_{CO_2}$ , concentração de Mg e a salinidade (Jones e Galán, 1988; Galán e Pozo, 2015; Pozo e Calvo, 2018), refletindo a química do ambiente em que precipitam. Além disso, é comum a precipitação de evaporitos intra-sedimentares por capilaridade da coluna da água e evaporação (Kendall, 2010; Warren, 2016), especialmente sulfatos (principalmente gipsita) e carbonatos. Devido à alta solubilidade dos sulfatos, o processo de calcitização da gipsita pode facilmente ocorrer durante a diagênese *meteórica*, na qual a morfologia original é preservada (Armenteros, 2010).

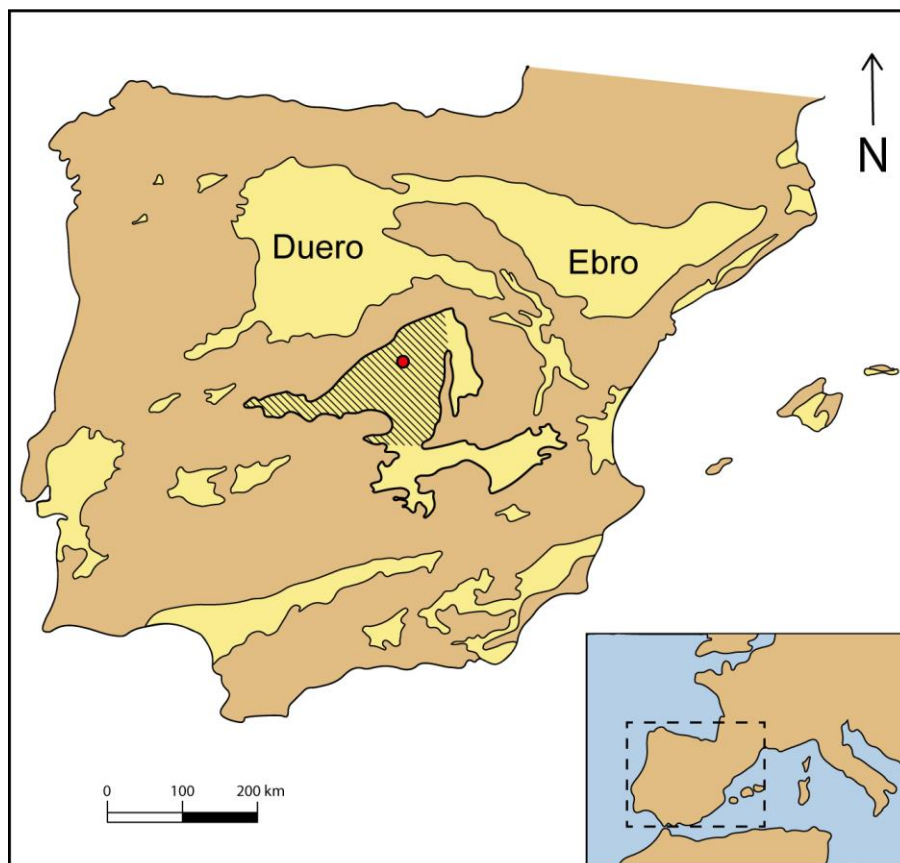
Os depósitos do Pré-Sal na margem continental brasileira representam uma das maiores acumulações de petróleo do mundo, e *constitui* uma sucessão de argilominerais magnesiano laminados, esferulitos e *shrubs* de calcita que se formam em ambientes lacustres continentais salinos e alcalinos (Tosca e Wright, 2015; Wright e Barnett, 2015). Devido ao seu grande potencial petrolífero, o Pré-Sal brasileiro tem sido intensamente pesquisado nas últimas décadas (Wright e Barnett, 2015; Herlinger *et al.*, 2017; Farias *et al.*, 2019; Lima e De Ros, 2019; Gomes *et al.*, 2020; Lima *et al.*, 2020; Pietzsch *et al.*, 2020; da Silva *et al.*, 2021; Carramal *et al.*, 2022; Netto *et al.*, 2022; Wright, 2022) e *com isso a busca por depósitos análogos para entender melhor o seu desenvolvimento tem se intensificado* (Pepin *et al.*, 2014; Rogerson *et al.*, 2017; Varejão *et al.*, 2022). Considerando essa questão e a grande quantidade de conhecimento disponível sobre as argilas magnesianas da Bacia de Madrid, o objetivo desse estudo é entender melhor os processos que originaram os carbonatos e

argilominerais magnesianos no intervalo do Mioceno na Bacia de Madrid, e assim compará-los com os depósitos Aptianos do Pré-Sal.

## 2. CONTEXTO GEOLÓGICO

### 2.1. Localização da área de estudo

A bacia de Madrid é uma **bacia intracratônica formada como resultado da deformação** relacionada a orogenia Alpina, a qual cobre uma área de mais de 10 000 km<sup>2</sup>. Juntamente com as bacias de Duero e Ebro, é uma das três grandes bacias cenozoicas continentais do interior da Península Ibérica (Calvo et al., 1989, 1996). Localizada no centro da Espanha (Fig. 1), é **limitada por três cordilheiras: o Sistema Central Espanhol ao norte, as montanhas de Toledo ao sul e as cordilheiras Ibérica e Altomira a leste**. Juntamente com a Bacia de Loranca, forma a Bacia do Tajo, as quais **são separadas pela cordilheira de Altomira** (De Vicente et al., 1996; Alonso-Zarza et al., 2004).



**Figura 1.** Mapa de localização da Península Ibérica com destaque para as principais bacias de Duero e Ebro, e pela Bacia de Madrid marcada pela área hachurada, assim como a cidade de Madrid indicada pelo círculo vermelho (modificado de Calvo et al., 1993).

## 2.2. Evolução tectônica e litoestratigrafia da Bacia de Madrid

Durante grande parte do Neógeno, a bacia foi ocupada por sistemas lacustres e palustres limitados por fácies distributivas de fan aluvial e fluvial, com uma extensão que pode ter chegado entre 6.000 ou 7.000 km<sup>2</sup>. Essa sucessão foi dividida em três unidades estratigráficas durante o Mioceno (Fig. 2), as quais possuem seus limites marcados por superfícies paleocársticas e/ou desconformidades angulares menores (Calvo et al., 1989, 1996; Pozo e Calvo, 2015). A unidade basal é chamada de Unidade Mioceno Inferior (Rambliano ao início do Aragoniano, 25-19 Ma), a qual constitui uma sequência de rochas evaporíticas continentais (gipsita, anidrita, halita e sulfato de sódio) localizada no centro da bacia (Ordóñez et al., 1991; Calvo et al., 1996). A Unidade Mioceno Intermediário (Aragoniano inferior ao Valesiano inferior, 19-10 Ma) é formada por gipsita detrítica, argilominerais magnesianos, margas, dolomitos e calcários formados em ambiente de lagos moderadamente salinos até de água doce (Alonso-Zarza et al., 2004; Pozo e Calvo, 2015). No topo, a Unidade Mioceno Superior (Valesiano superior ao Turoliano, 10-5 Ma) é composta por depósitos terrígenos fluviais sobrepondo rochas carbonáticas de lago de água doce que ocorrem principalmente na porção leste e central da bacia, enquanto, na porção oeste, são finos ou inexistentes (Calvo et al., 1989, 1996; Ordóñez et al., 1991; Pozo e Calvo, 2015).

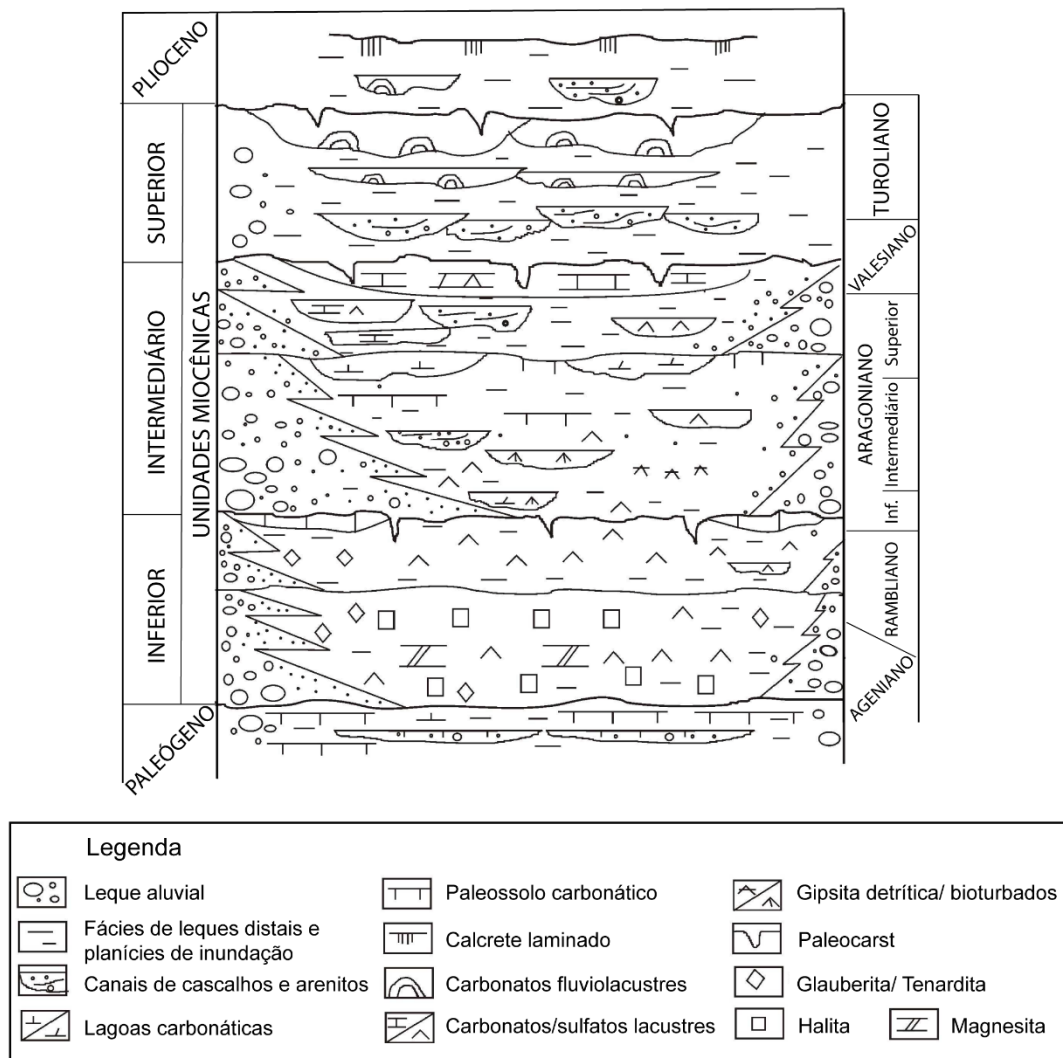


Figura 2. Coluna estratigráfica do Mioceno da Bacia de Madrid (modificado de Alonso-Zarza et al., 2004).

### 2.3. Unidade Mioceno Intermediário

A Unidade do Mioceno Intermediário possui a associação mais completa de argilominerais reconhecida em sistemas lacustres evaporíticos fósseis da Espanha (Fig. 3), em função disso e do teor de Mg dos argilominerais, foi chamada por Pozo e Casas (1999) de Unidade Magnésiana (Calvo et al., 1999). Esses depósitos ocorrem em litofácies diferentes que são lateralmente equivalentes, restritas ao noroeste e, principalmente, sudoeste da bacia. As fácies da Unidade Magnésiana são interpretadas como relacionadas a depósitos aluviais, *dry mudflat* a palustres formados em margem de lago salino-alcálico. Nessa configuração, são reconhecidos episódios de expansão/contração, entrada de detritos (intervalos arenosos) e exposição subaérea. Os depósitos de argilominerais Mg estão localizados na zona de

transição entre os depósitos lacustres marginais e aluviais (Ordóñez et al., 1991; Pozo e Calvo, 2015).

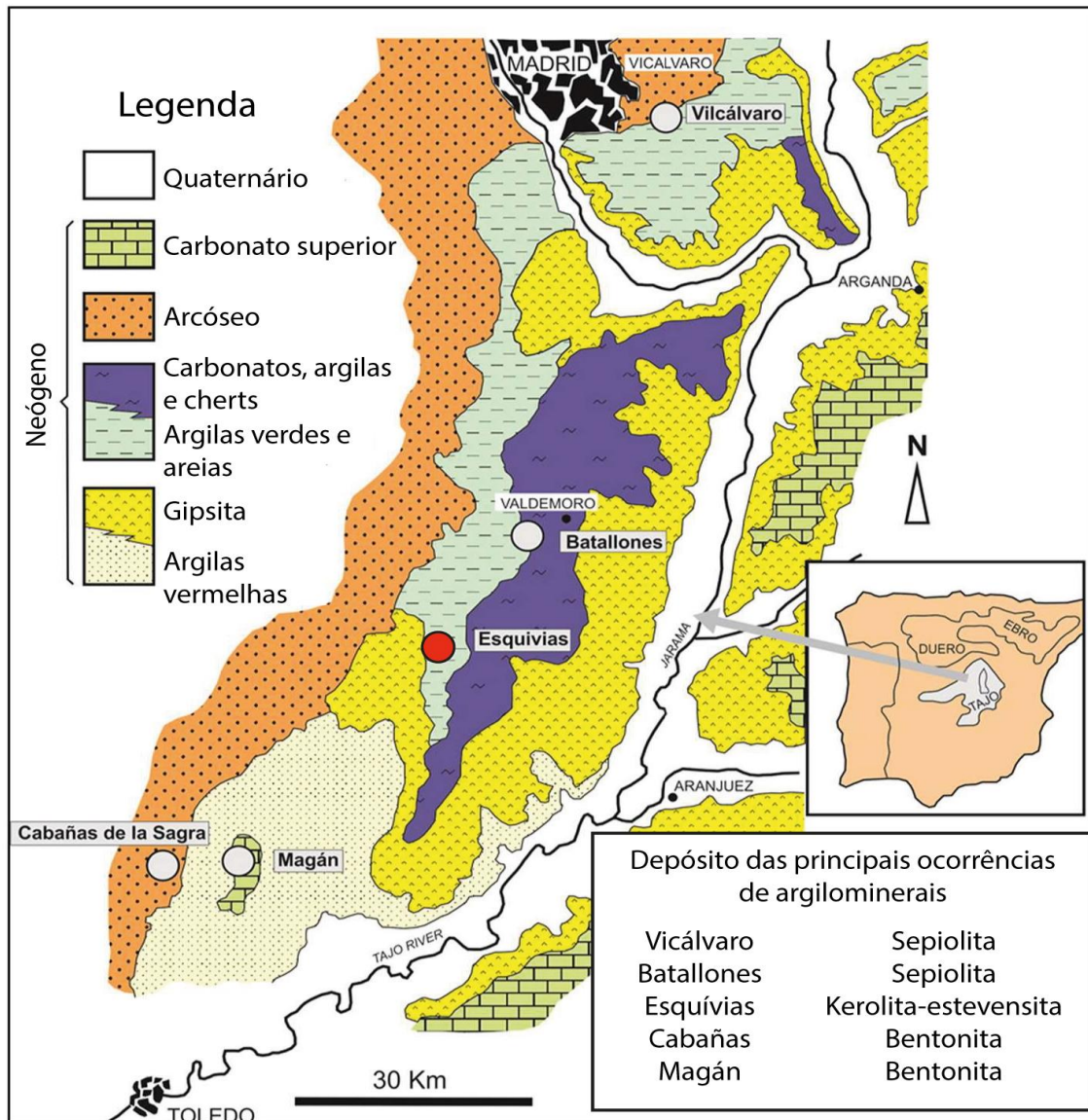


Figura 3. Mapa dos principais depósitos de argilominerais magnesianos da Bacia de Madrid. A localização aproximada do sítio estudado está marcada pelo círculo vermelho (modificado de Pozo et al., 2016).

### 2.3.1. Depósito de Esquivias

O depósito de Esquivias pode ser acessado em pedreiras e afloramentos naturais próximos ao vilarejo de Esquivias, 40 km ao sul de Madrid (Fig. 4). A Unidade Magnésiana nesse local possui aproximadamente 15m de espessura. Apesar da camada mista kerolita-estevensita ser o principal constituinte de argilominerais magnesianos, também foram encontradas sepiolita e saponita (Pozo e Calvo, 2015). A alternância entre ambientes palustre e *mudflat* na "Unidade Magnésiana" do

depósito de Esquívias reflete a expansão marginal cíclica e a contração da linha de costa lacustre (Pozo e Casas, 1999).

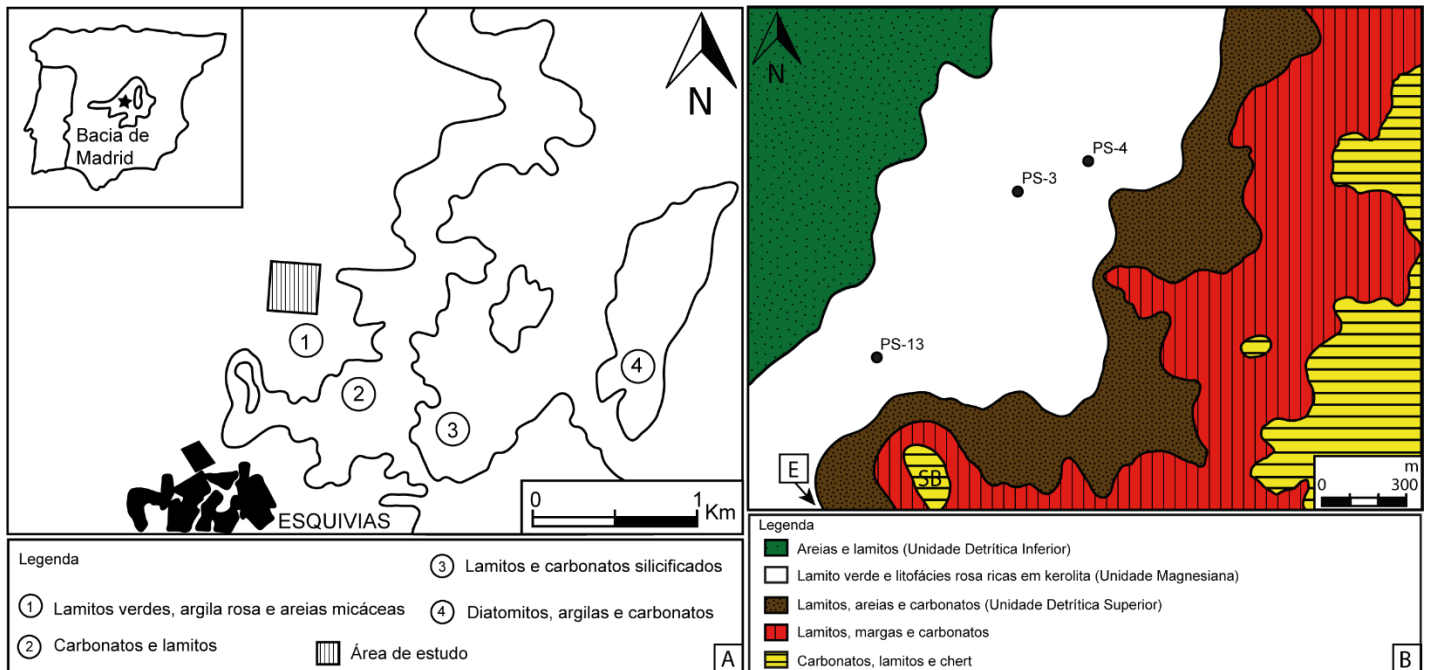


Figura 4. A) Mapa de localização com a área de estudo marcada pelo quadrado hachurado. B) Detalhe da área hachurada com a localização dos três perfis estudados (PS-13, PS-4 e PS-3). E- vilarejo de Esquívias; SB - colina de Santa Bárbara (modificada de Pozo e Casas, 1999).

### 3. ESTADO DA ARTE

#### 3.1. Ambiente lacustre e palustre

Os lagos podem ser descritos como qualquer depressão terrestre natural preenchida por água livre e tranquila sem conexão com o oceano. A superfície dos lagos varia de dezenas de milhares de km<sup>2</sup> até um mínimo de 10.000 m<sup>2</sup>. Quando o corpo de água tem uma profundidade média <1 m, o ambiente é considerado como palustre. O fato de que alguns lagos podem ser temporários torna a transição de ambientes lacustres para palustres relativamente complexa (Verrecchia, 2007).

Lagos *underfilled* ocorrem em bacias hidrológicamente fechadas, ou seja, a principal ou única forma da água sair da bacia é através da evaporação, permitindo assim, a formação de lagos salinos. Carroll e Bohacs (1999) classificam como bacias lacustres *underfilled*, quando as taxas de acomodações potenciais excedem continuamente o preenchimento por água e sedimentos. O nível do lago nunca ou



raramente atinge o nível de transbordamento, alternando rapidamente entre dessecação e inundação (Gierlowski-Kordesch, 2010; Deocampo e Jones, 2014; Calvo et al., 1999). **Sistemas de lagos salinos desenvolvem-se em regiões áridas ou semiáridas onde a taxa de evaporação é igual ou excede a entrada de rios e chuva, no qual a salmoura resultante se torna cada vez mais concentrada.** A composição da salmoura depende das litologias que são lixiviadas na área do lago (Deocampo e Jones, 2014; Pozo e Calvo, 2018).

A química e mineralogia dos lagos hipersalinos estão relacionados com a composição de águas subsaturadas e, durante a evaporação e concentração dos solutos, com a composição das salmouras. A composição química geral é determinada inicialmente pelo fluxo de água de escoamento, da chuva e subterrânea, a qual evolui com a taxa de evaporação, ou seja, a química da salmoura muda à medida que a concentração aumenta pela evaporação. Essa mudança resulta em sequências mineralógicas dependendo das configurações climáticas e da composição das águas afluentes. Em águas alcalinas, a concentração de bicarbonato é mais que o dobro da concentração total de cátions de cálcio e magnésio. Em um primeiro momento, a calcita de baixo magnésio precipita com possível argilominerais autigênicos. A alta alcalinidade aumenta a **dissolução** da sílica, levando à precipitação de vários silicatos de Mg, Na e zeolitas (Verrecchia, 2007).

O ambiente palustre ocorre tipicamente em lagos com margens de baixo gradiente e baixa energia, os quais geralmente são rasos e raramente estratificados, podendo formar lagoas de curta duração isoladas entre sedimentos siliciclásticos. Devido aos baixos gradientes, as fácies marginais do lago podem ser extensas e as flutuações do nível da água em pequena escala causam a exposição de grandes áreas (Platt e Wright, 1991; Alonso-Zarza, 2003; Alonso-Zarza e Wright, 2010). A exposição subaérea da lama lacustre e as flutuações do lençol freático levam à formação de depósitos palustres, que são caracterizados pela marmorização (mosqueamento), nodulização, recristalização pedogênica, argilas autigênicas, fraturas de dessecação, vestígios de tocas e raízes e pseudomicrocarste (Freytet e Verrecchia, 2002). Se o tempo for suficiente para a transformação precoce do carbonato lacustre e/ou depósitos de argila acumulado, o resultado é o desenvolvimento do solo em condições palustres. Como resultado da mistura de águas de características hidroquímicas contrastantes, as reações são favorecidas na zona de transição onde os minerais autigênicos se formarão (Calvo et al., 1999; Calvo e Pozo, 2015; Wright e Barnett,

2015), pois as condições alcalinas que promovem a deposição de sedimentos carbonáticos, também são favoráveis para a formação de argilominerais magnesianos (Fig. 5) (Calvo et al., 1999; Bristow et al., 2012).

A sucessão sedimentar mais comum de ambientes salinos continentais é composta por depósitos evaporíticos intercalados com sedimentos clásticos, especialmente argilominerais, que correspondem principalmente a episódios de condições não evaporíticas (Calvo et al., 1999).

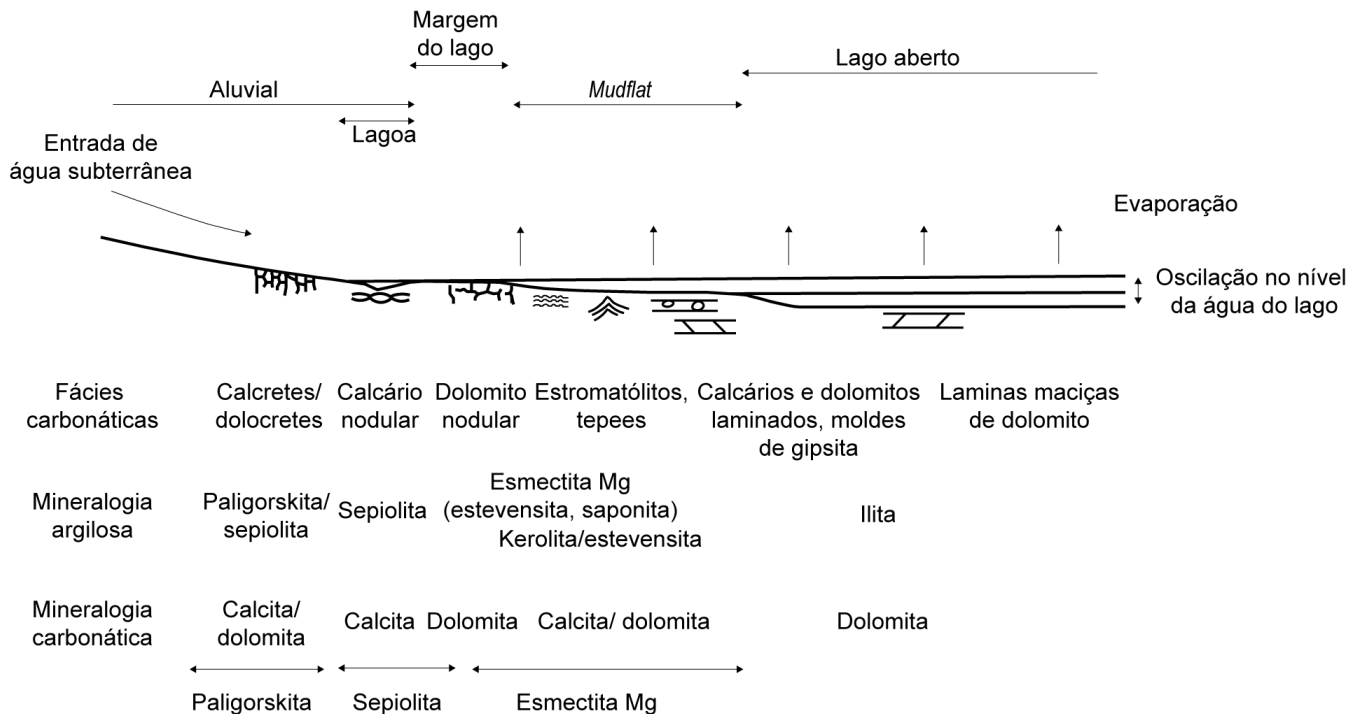


Figura 5. Modelo idealizado de distribuição paleogeográfica dos argilominerais (principalmente magnesianas) e dos depósitos carbonáticos nas formações do Mioceno na Bacia de Madrid (modificado de Pozo e Calvo, 2018).

### 3.1.1. Evaporitos

Minerais evaporíticos podem se formar onde a taxa de evaporação de um corpo d'água excede a taxa de entrada de água, resultando em um resíduo mineral concentrado (Schreiber e Tabakh, 2000). Na maioria dos *mudflats*, que se encontram entre os ambientes lacustre e palustre (Fig. 5), ocorre pouca ou nenhuma precipitação de evaporitos a partir de salmouras superficiais, em vez disso, os evaporitos crescem dentro dos sedimentos moles embebidos na salmoura ou dentro da zona capilar para formar cristais e/ou nódulos intra-sedimentares. A precipitação ocorre através da evaporação da salmoura da franja capilar superior, por reações entre as salmouras e o sedimento hospedeiro, ou por mudanças de temperatura durante a subida das águas

subterrâneas. A quantidade e variedade de sal intra-sedimentar é altamente variável, no qual cristais dispersos e nódulos podem compor menos de 1% do volume da rocha, ou até possuir volumes aproximadamente iguais da matriz hospedeira, enquanto outros ainda são caracterizados por camadas compostas quase inteiramente por sais intra-sedimentares (Kendall, 2010; Warren, 2016). Normalmente, isto inclui o crescimento de gipsita intersticial dominadas por hábitos hemipiramidais, mas que também tendem a formar cristais subédricos, lensoidais, sub-milimétricos os quais formam agregados nodulares milimétricos que crescem deslocando os sedimentos macios e superficiais (mármore, lama, lama carbonática)(Armenteros, 2010).

Experimentos laboratoriais de crescimento de gipsita em uma matriz argilosa (bentonita) com salinidade moderada e pH >7,5 em um ambiente caracterizado por temperaturas crescentes e concentrações de um material análogo aos ácidos húmicos terrestres (íon “*polytannate*”) foram realizadas por Cody e Cody (1988). Nesses experimentos os hábitos da gipsita foram relacionados a determinados tipos de ambientes deposicionais salinos não marinhos e oceânicos. A geminação segundo (100) combinada com um hábito lenticular ou hemi-bipiramidal é característica da gipsita cultivado na presença de ácidos húmicos terrestres com pH superior a 7,5. Assim como o ambiente, a temperatura em que a gipsita se formou também pode ser indicada pela morfologia (Fig. 6), como no caso das geminações lenticulares que indicam temperaturas mais altas durante o crescimento do que as geminações hemi-bipiramidais (Cody e Cody, 1988; Warren, 2016).

O processo de calcitização dos evaporitos ocorre principalmente pela substituição da gipsita por calcita, que pode preservar a morfologia original do evaporito (lenticular, tabular e prismática) e até mesmo a estrutura interna (verdadeiro pseudomorfo). Este é um processo comum durante a diagênese meteórica das unidades evaporíticas devido à alta solubilidade dos evaporitos sob a influência de águas meteóricas diluídas. A calcitização da gipsita requer um suprimento de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  e a remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Esses processos podem ocorrer em momentos diferentes, com a formação mais precoce de vazios por dissolução, ou simultaneamente (Armenteros, 2010).

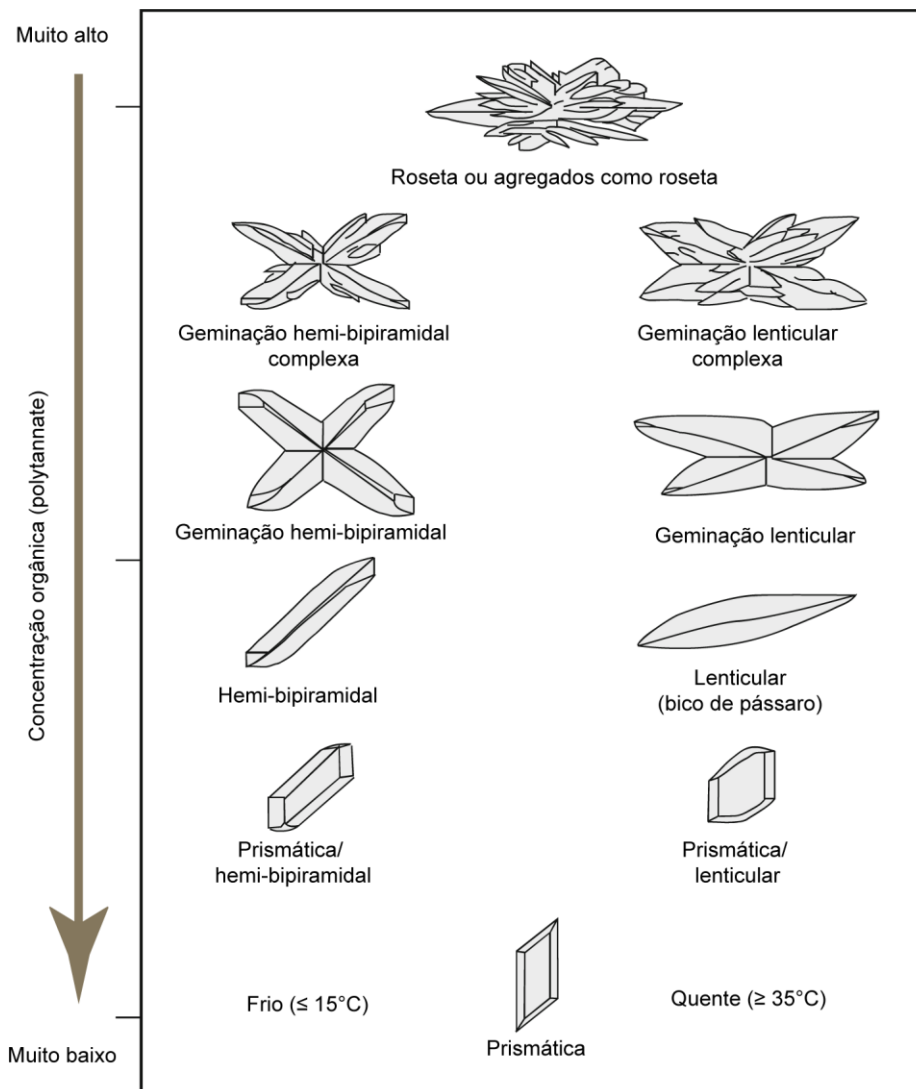


Figura 6. Hábitos de gipsita formado em sedimentos argilosos com concentrações crescentes de íon “polytannate” (modificado de Warren, 2010).

### 3.1.2. Carbonatos

Os carbonatos lacustres são um tipo específico de carbonato terrestre depositado dentro de um lago ou nas margens de um lago. Linhas costeiras flutuantes podem resultar em uma impressão pedogênica nos sedimentos lacustres levando à formação dos carbonatos palustres. Frequentemente, os depósitos lacustres estão associados a paleossolos, bem como a sedimentos fluviais (Flügel e Munnecke, 2010).

Três fatores principais controlam os padrões de sedimentação e deposição de carbonato em lagos, que são: hidrologia (saída e entrada de água superficial, chuva e subterrânea), entrada de sedimentos e mudanças de temperatura. O clima e a tectônica influenciam esses três fatores em conjunto (Gierlowski-Kordesch, 2010). A

formação de carbonatos nos lagos pode ocorrer através da entrada de detritos de carbonato por rios ou erosão costeira, mas principalmente por meio do influxo de águas superficiais ou subterrâneas que levam o  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  à solução. Áreas de sedimentação carbonática em lagos são caracterizadas por entrada clástica relativamente baixa (Platt e Wright, 1991).

A deposição de carbonato em lagos tem sido atribuída a quatro processos principais: concentração por evaporação, mediação biogênica, aporte clástico de origem hídrica e aporte eólico. Sugere-se que a precipitação de carbonato em água doce e lagos salinos seja principalmente de origem química com altas temperaturas contribuindo para a evaporação e, assim, precipitando carbonatos (Gierlowski-Kordesch, 2010). As variações nas proporções Mg/Ca do lago e das águas dos poros são um controle importante e normalmente aumentam com o aumento da salinidade do lago porque a calcita precipita cedo, removendo o Ca. À medida que a razão Mg/Ca aumenta, a precipitação de aragonita e depois de dolomita é favorecida pelo pH mais alto, que também promovem a precipitação de dolomita devido à maior concentração de íons carbonato (Bristow et al., 2012).

A formação de dolomita primária é muito rara, geralmente ela aparece no registro geológico originada por substituição. No entanto, os cimentos de dolomita são comuns e são precipitados diretamente dos fluidos dos poros durante a diagênese precoce e tardia. Mosaicos xenotópicos a idiotópicos de cristais de dolomita anédricos a euédricos não costumam preservar a fábrica sedimentar original. Os cristais de dolomita nesses mosaicos geralmente possuem centros escuros e bordas claras, as quais surgem da presença de inclusões, relíquias de minerais (Tucker, 1990)

### 3.2. Argilominerais

Os argilominerais pertencem ao grupo dos filossilicatos. Como principal característica, eles possuem um tamanho muito pequeno (alguns micrômetros no máximo), isso ocorre em consequência de o crescimento dos seus cristais serem limitados pelos defeitos cristalinos, fazendo a nucleação ser favorecida em relação ao crescimento. Embora o número de suas espécies seja relativamente pequeno, os minerais argilosos apresentam uma grande diversidade em sua composição devido a sua grande gama de soluções sólidas e sua capacidade de formar cristais polifásicos por interstratificação (Meunier, 2005, 2006).

### 3.2.1. Estrutura e composição

Os argilominerais são silicatos de camadas hidratadas que fazem parte da família dos filossilicatos. A estrutura dos filossilicatos envolve uma série de planos de átomos, que formam folhas tetraédricas e octaédricas. Para formar a folha tetraédrica, os cátions tetraédricos (T) individuais, comumente átomos de Si e Al, se ligam aos tetraedros vizinhos, compartilhando três vértices cada um (oxigênios basais). O último vértice do tetraedro (oxigênio apical) aponta para fora do plano basal e ao mesmo tempo forma parte de uma folha octaédrica adjacente. Assim, a folha tetraédrica é idealmente composta de tetraedros de compartilhamento de oxigênios que formam anéis de tipo hexagonal que se estendem em duas dimensões. Para formar a folha octaédrica (O), os cátions (M) se ligam a dois átomos de oxigênio apicais e ao grupo OH adjacente na parte superior da folha tetraédrica, e este arranjo forma metade da coordenação seis dos cátions M. A parte restante da unidade de coordenação envolve o plano terminal dos grupos OH, sendo que o cátion M mais próximo está englobado por três grupos OH adjacentes. Os cátions octaédricos normalmente são Mg, Al, Fe<sup>+2</sup>, e Fe<sup>+3</sup>, mas outros cátions de tamanho médio como Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, e Zn também ocorrem em algumas espécies. Se todos os três octaedros estiverem ocupados, ou seja, tiverem cátions octaédricos em seus centros, a folha é classificada como trioctaédrica. Se apenas dois octaedros estiverem ocupados e o terceiro octaedro estiver vago, a folha é classificada como dioctaédrica (Bailey, 1980; Guggenheim, 2015).

O conjunto formado pela ligação de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica é conhecido como uma camada 1:1. Nessas camadas o plano superior, não compartilhado, dos ânions da folha octaédrica consiste inteiramente de grupos OH. Uma camada 2:1 liga duas folhas tetraédricas com uma folha octaédrica. Para realizar esta ligação, a folha superior tetraédrica deve ser invertida para que seus oxigênios apicais apontem para baixo e possam ser compartilhados com a folha octaédrica. Se as camadas 1:1 ou 2:1 não forem eletrostaticamente neutras, a carga da camada em excesso é neutralizada por materiais entre camadas, incluindo cátions individuais, cátions hidratados e camadas octaédricas hidróxidas (Fig. 7) (Bailey, 1980).

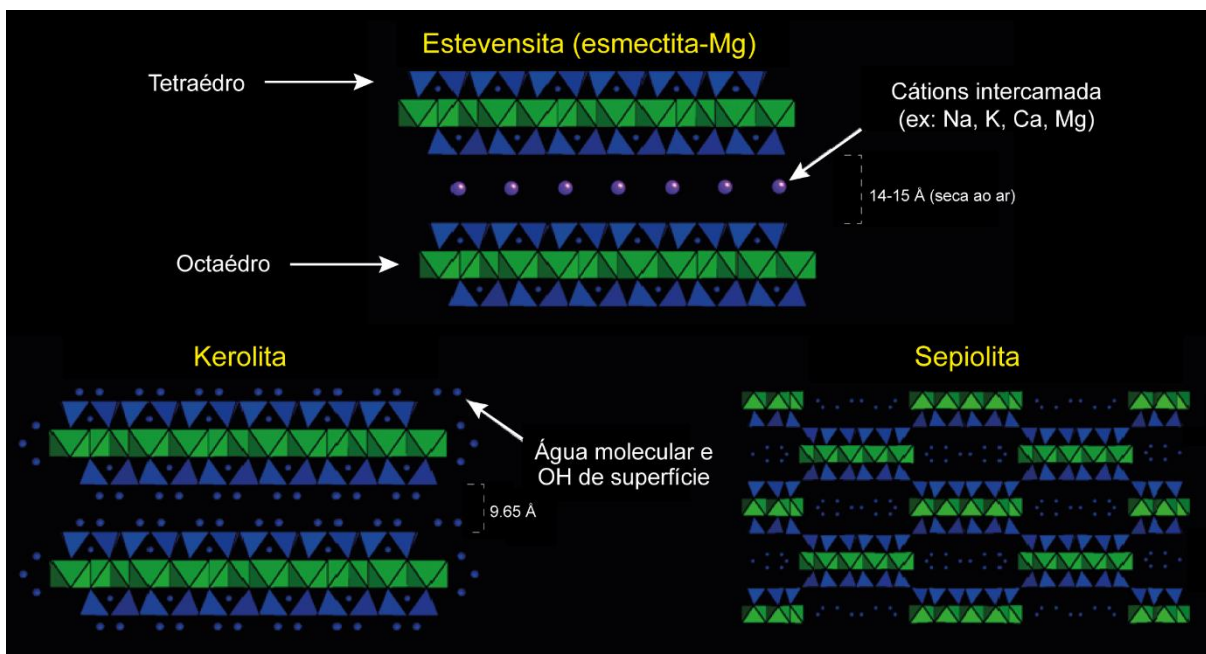


Figura 7. Comparação das estruturas de três diferentes argilominerais magnesianos (estevensita, kerolita e sepiolita) (modificado de Tosca e Wright, 2015)

Os argilominerais podem se formar por autigênese e diagênese. A autigênese significa que o argilomineral foi formado ou gerado no local, geralmente diz respeito a dois processos principais: a neoformação, que é a formação de argilominerais precipitados diretamente da solução, e a transformação que é o desenvolvimento dos argilominerais a partir da transformação de um mineral precursor. Já na diagênese os argilominerais são formados após a deposição sedimentar. Um ponto de destaque na distinção é que os minerais diagenéticos não refletem a química das águas na bacia deposicional, mas sim qual a química da água dentro dos poros do sedimento após a deposição (Pozo e Calvo, 2018).

Os filossilicatos interestratificados ou de camadas mistas são estruturas em que camadas de tipos diferentes de argilominerais são empilhadas dentro de um cristal. Isto é possível porque as duas unidades estruturais que compõem os argilominerais, as camadas tetraédricas e octaédricas, possuem características geométricas e químicas cristalinas similares. Consequentemente, camadas de diferentes tipos e composições, cada uma correspondendo a um argilomineral diferente (A e B), podem crescer juntas criando uma alternância de camadas (por exemplo, ABBABABAAB) ao longo do eixo c. Esse processo ocorre quando os argilominerais passam por **condições físico-químicas diferentes daquelas em que se formaram e nas quais são estáveis**, devido ao transporte, soterramento, evaporação, exumação, atividade biológica e etc, reagindo quimicamente para ser transformado

em outro argilomineral que possui maior estabilidade nessas novas condições (Cuadros et al., 2010).

### 3.2.2. Argilominerais magnesianos

Os argilominerais magnesianos geralmente incluem minerais com estrutura 2:1 como: kerolita (talco hidratado), esmectitas trioctaédricas (estevensita, saponita, hectorita) e com estrutura em cadeia ou fibrosas (sepiolita e paligorskita) (Fig. 7). Esses minerais são ricos em magnésio (21 – 32 wt.% MgO), e de acordo com sua geoquímica, podem conter Al como ocorre na saponita e paligorskita, ou podem ser livres deles (kerolita, estevensita e sepiolita) (Pozo e Calvo, 2018). Todos eles compartilham muitas características estruturais e possuem composições químicas quase idênticas, compostos quase exclusivamente de Mg e Si (Tabela 1). Como consequência, as estruturas cristalinas dessas fases estão intimamente relacionadas, mas diferem significativamente em **detalhes**. Esta semelhança estrutural geral oferece uma explicação possível para a coexistência comum e afinidade geoquímica amplamente semelhante dos silicatos magnesianos para ambientes salinos alcalinos. Entretanto, os detalhes estruturais sutis que distinguem uma fase da outra significam que cada silicato de Mg tem um significado genético específico que dá uma visão detalhada do ambiente sedimentar e geoquímico **da deposição** (Tosca e Wright, 2015).

Tabela 1. Principais argilominerais magnesianos e suas composições químicas. O símbolo quadrado na estevensita indica vacâncias na folha octaédrica. Modificado de Pozo e Calvo, 2018.

Argilominerais	Composição
Kerolita	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Esmectitas trioctaédricas	Saponita: $Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2M^{+}_{0,33}$ Hectorita: $(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2M^{+}_{0,33}$ Estevensita: $(Mg_{2,67\Box 0,33})Si_4O_{10}(OH)_2M^{+}_{0,33}$
Paligorskita	$(Mg, Al, Fe^{+3})_5(Si, Al)_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$
Sepiolita	$Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$

A formação dos argilominerais depende da interação entre as características litológicas da área fonte, com o suprimento de  $Si(OH)_4$ , Mg e fases Al, e a química da



água de escoamento, do lago e da subterrânea. Em ambientes onde as condições evaporativas são predominantes, a variação da química da água é a principal limitadora para as assembleias minerais primárias e do início da diagênese. Sua formação também é controlada por fatores físico-químicos como pH (alcalinidade),  $\text{PCO}_2$  e salinidade (Jones e Galán, 1988; Galán e Pozo, 2015; Pozo e Calvo, 2018). Relações de estabilidade com respeito à atividade do soluto, apontam que o equilíbrio da sepiolita, estevensita e kerolita dependem da salinidade (Na), pH e concentração de Mg. A alta salinidade favorece a formação de estevensita, em contrapartida a sepiolita e a kerolita são formadas em baixa condição de salinidade, enquanto a alta razão de Si/Mg, favorece a formação da sepiolita. Em geral, o pH elevado (>9,0-9,5) favorece o desenvolvimento da estevensita e kerolita, ao mesmo tempo que os níveis de pH entre 8,0 e 9,0 privilegiam o desenvolvimento da sepiolita. O  $\text{CO}_2$  aquoso tem um forte efeito no pH, que desempenha uma importante função na formação dos silicatos Mg em condições evaporíticas. Além disso, o aumento dos seus níveis pode resultar na dissolução dos silicatos de Mg. A formação da sepiolita pode ser resultado da dissolução de argilas magnesianas, como estevensita, saponita e kerolita. As condições termoquímicas e cinéticas ideais para a formação de sepiolita estão relacionadas com variações na salinidade, a qual força o processo de transformação de dissolução-precipitação (Tosca, 2015; Pozo e Calvo, 2018). As concentrações de alumínio, muitas vezes relacionadas a presença de material detrítico, desempenham um papel importante no tipo de argila magnesiana que irá se formar. Na presença de  $\text{Al}^{3+}$  dissolvido ou mesmo pequenas quantidades de material detrítico, as fases de argila magnesiana ricas em alumínio são favorecidas, como a saponita e a paligorskita (Galán e Pozo, 2011; Pozo e Calvo, 2018).

Os argilominerais magnesianos também podem formar interestratificados, Martin de Vidales *et al.*, (1991) caracterizaram fases magnesianas presentes na Unidade Intermediária da Bacia de Madrid como camadas mistas aleatórias de kerolita-estevensita. A existência das camadas mistas com esmectita magnesiana pode estar relacionada com o esgotamento de  $\text{Mg}^{2+}$  do meio, mas também com um aumento da salinidade-alcalinidade durante a evaporação das águas das margens do lago (Pozo e Casas, 1999).

### 3.4. Depósitos do Pré-Sal

As bacias com depósitos do Pré-Sal do sudeste da margem continental brasileira (Santos, Campos e Espírito Santo) estão localizadas entre o Alto de Florianópolis à sul e o Alto de Cabo Frio à norte. Essas bacias começaram a se formar a partir da separação dos continentes Sul-Americano e Africano devido a uma tectônica extensional durante o final do Jurássico e início do Cretáceo (Chang et al., 1992; Milani et al., 2007).

Quatro fases tectônicas principais marcam o desenvolvimento dessas bacias, que são denominadas como Supersequências Pré-Rifte, Rifte, Pós-Rifte e Drifte. Na Fase (ou Supersequência) Pré-Rifte a subsidência flexural dominou nas bacias, formando uma bacia com geometria sag, ampla e com mergulhos suaves, sem falhamentos pronunciados. Com o avançar da subsidência mecânica propiciada pelas falhas normais, instalou-se a Fase Rifte, com blocos falhados e rotacionados, com os grábens alojando grandes depocentros sedimentares. Com o fim da atividade principal das falhas normais, intensificaram-se os fenômenos de subsidência térmica, desenvolvendo uma segunda bacia com geometria sag, na Fase Pós-Rifte. Por fim, seguiu-se a Fase Drifte, cujo início foi marcado pela instalação da crosta oceânica e da efetiva separação progressiva dos continentes (Milani et al., 2007; Carminatti et al., 2008).

A fase pós-rifte é caracterizada por depósitos carbonáticos e siliciclásticos, com algum magmatismo local associado, no contexto de um grande golfo proto-oceânico, sendo seguido por um pacote de evaporitos (principalmente halita e anidrita) de importante espessura (Milani et al., 2007). Os carbonatos da Formação Barra Velha (Bacia de Santos) e da Formação Macabú (Bacia de Campos) constituem os reservatórios do Pré-Sal dessas bacias (Moreira et al., 2007; Winter et al., 2007). Os depósitos do Pré-Sal têm sido intensamente estudados nos últimos anos devido ao seu grande potencial petrolífero. Eles foram reinterpretados como ciclotemas compostos por três fácies: os laminitos intercalados com carbonatos, esferulitos de calcita com uma matriz de silicato de Mg, e unidades dominadas por *shrubs* de calcita. Os laminitos representam eventos pluviais de curta duração, causando expansão e aprofundamento dos lagos rasos como evidenciado pelos ostracodes, peixes e outros fósforos indeterminadas. A evaporação para produzir águas altamente saturadas e alcalinas desencadeou a precipitação de silicato de Mg e esferulitos de calcita intra-sedimentar. Como a taxa de precipitação dos silicatos de Mg diminuiu ou cessou, os

*shrubs* de calcita se desenvolveram e cresceram até a coluna de água, embora ainda com algumas evidências da presença anterior de alguns silicatos Mg (Wright e Barnett, 2015).

Os silicatos Mg do Pré-Sal correspondem geralmente a estevensita e kerolita, e ocorrem como tipos morfológicos distintos, mais comumente como depósitos laminados, pelóides, ooides e intraclastos (Carramal et al., 2022). A formação de um ou outro argilomineral Mg ou mesmo de suas camadas mistas (kerolita- estevensita) estaria relacionada a mudanças nas condições hidroquímicas. Essas condições estão principalmente relacionadas as condições de salinidade e alcalinidade durante eventos de evaporação ou entrada de água, tanto por águas subterrâneas quanto por águas superficiais, como no caso da saponita, que se forma em episódios de maior entrada de sedimento no lago (da Silva et al., 2021; Carramal et al., 2022; P.R.A. Netto et al., 2022).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas para a realização deste trabalho foram enviadas pelo colaborador do projeto, Professor Manuel Pozo da Universidade Complutense de Madrid, as quais foram coletas em três diferentes perfis de furo de sondagem e afloramentos. Os métodos utilizados foram: revisão bibliográfica, petrografia, Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microsonda Eletrônica (ME).

### 4.1. Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica foi realizada a partir da pesquisa de artigos que abordavam temas referentes à Bacia de Madrid, sistemas lacustres e palustres, argilominerais magnesianos, métodos analíticos relacionados aos argilominerais e Pré-Sal.

### 4.2. Petrografia

A descrição macroscópica das amostras, principalmente as feições pedogênicas, foi realizada com o auxílio de lupa estereomicroscopia marca Leica, modelo S6D com câmera digital acoplada. As amostras mais friáveis foram impregnadas com resina epóxi azul. Todas as amostras foram laminadas e tingidas

com alizarina vermelha-S e ferrocianeto de potássio para auxiliar na diferenciação dos constituintes carbonáticos (Dickson, 1966).

A petrografia microscópica foi realizada num microscópio trinocular marca Leica, modelo DM750P com câmera digital acoplada. As lâminas delgadas foram descritas minuciosamente com a quantificação executada por análise modal, através da contagem de 300 pontos por lâmina, dispostos segundo transectas perpendiculares à estrutura principal da rocha, de acordo com o método Gazzi-Dickinson (Zuffa, 1985). Essa análise compreendeu aspectos texturais, cor, hábitos, estrutura, granulometria e relações paragenéticas dos constituintes primários e diagenéticos. Extensa documentação fotomicrográfica foi levantada durante os estudos das lâminas delgadas. A definição de fácies é baseada na classificação utilizada por Pozo e Casas (1999).

#### 4.3. Difractometria de Raios X (DRX)

Quando um feixe de raios X atinge um cristal e o penetra, o efeito da difração resultante não é devido a um único plano, mas a um número quase infinito de planos paralelos (dentro da estrutura), cada um contribuindo com uma pequena porção da máxima difração total. A fim de que o efeito da difração ("reflexão") tenha intensidade suficiente para ser registrado, as "reflexões" individuais devem estar em fase entre elas. A difração segue a Lei de Bragg ( $n\lambda = 2d \cdot \sin\Theta$ ), que para um dado espaçamento interplanar ( $d$ ) e um dado  $\lambda$ , "reflexões" (máximos de difração) ocorrem somente naqueles ângulos  $\Theta$  (Klein e Dutrow, 2012).

A análise de difratometria de raios X foi realizada nas 20 amostras em um difratômetro Siemens (BRUKER AXS D5000) operando a 40kV e 30mA (1.5406 Å CuK $\alpha$  radiation) do Laboratório de Difractometria de Raios X - IGEO-CPGq-UFRGS. Os intervalos angulares e passos para a análise de rocha total (pó) foi de 2,3 a 72°2 $\theta$  em passos de 0,02°, 1s de contagem por passo, e de 2 a 32°2 $\theta$  em passos de 0,02°, 5s e 6s de contagem por passo (natural e saturada com etilenoglicol, respectivamente) para a análise da fração argila (menor que 2 $\mu$ m). A interpretação e o processamento dos difratogramas foram realizados com os softwares EVA e X'Pert HighScore Plus.

Para a identificação dos argilominerais, foi realizada a separação da fração granulométrica menor que 2 $\mu$ m. Para isso, as amostras foram cominuídas e diluídas em água deionizada e colocadas no agitador orbital por 12 horas. Posteriormente

foram desagregadas no ultrassom de ponteira e decantadas, segundo a Lei de Stokes, para obtenção da fração menor que 4 $\mu\text{m}$ , seguido pela utilização da centrífuga para a concentração da fração menor que 2 $\mu\text{m}$ . O material concentrado foi utilizado para a preparação de lâminas orientadas, o qual foi pipetado em três lâminas de vidro, um para análise de amostra seca ao ar (AD), outra para saturação em etilenoglicol (EG) e a última para o aquecimento (H) a 500°C para posteriormente também ser saturada em etilenoglicol. Essa metodologia aplicada é padronizada para esse tipo de material, mas além dela, também foi utilizada a saturação em etilenoglicol pós aquecimento, que foi baseada na proposta feita por (Christidis e Koutsopoulou, 2013), a qual utiliza o comportamento termal das esmectitas magnesianas para a identificação do tipo de esmectita. Para estimar a porcentagem das camadas expansíveis no interestratificado kerolita-esmectita-Mg, foi utilizado o programa NEWMOD II® (Reynolds, 1985). Para isso, os parâmetros aplicados no modelo Ke-Mg-Sm foram: para o d(001) da esmectita-Mg = 17.1 Å, para o d(001) da kerolita = 9.65 Å, defect free distance= 2, 'high N'= 3- 7 e reichweite R= 0 (random interstratification). Com o uso do software DECOMPXR® (Lanson, 1997) foi possível realizar a deconvolução dos picos de DRX.

#### 4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é principalmente utilizado para a obtenção de informações sobre as feições morfológicas superficiais de materiais na escala de micrômetros. Para adquirir estas imagens, o MEV tem uma coluna eletrônica na qual um fino feixe focalizado de elétrons varre uma área específica das amostras. A resolução de um MEV varia de 50 a 25 Å (5 a 2,5 nm). O impacto do feixe de elétrons na superfície de uma amostra sólida ocasiona vários tipos de sinais de radiação que são registrados por detectores acima do espécime, como elétrons secundários (ES), elétrons retro-espalhados (ER), raios X, catodoluminescência (CL) e elétrons absorvidos pelo espécime. Normalmente, o MEV é equipado com vários detectores para medir os diferentes sinais. A intensidade do sinal detectado num detector de elétrons retroespalhados está relacionada ao número atômico médio do espécime, sua orientação cristalográfica e sua topografia superficial; por isso é necessário que a superfície da amostra esteja bem polida para obter os melhores resultados. Já os elétrons secundários são altamente impactados pela topografia, o que resulta em imagens de altíssima definição de detalhes morfológicos. O MEV tem um sistema de detecção de raios X por dispersão em energia (EDS - Energy Dispersive System) que

permite uma análise espectral dos raios X gerados na amostra do espécime diretamente sob o feixe de elétrons. Isto possibilita informações químicas qualitativas (Klein e Dutrow, 2012).

Para esse trabalho, foram selecionados seis lâminas delgadas e doze fragmentos de seis amostras que foram analisados no microscópio eletrônico da marca JEOL JSM-6610 LV equipado com um detector Bruker XFLASH 5030 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As lâminas delgadas foram metalizadas com carbono para a análise de ER, enquanto os fragmentos foram metalizados com ouro e carbono para o detalhamento morfológico por elétrons secundários, os quais foram analisados em uma energia de 12kV.

#### 4.5. Microsonda Eletrônica (ME)

A microsonda eletrônica possui um funcionamento muito semelhante ao MEV. Um feixe de elétron, diâmetro de no mínimo 1  $\mu\text{m}$ , incide sobre a amostra de forma pontual, interagindo e liberando raios x que são detectados pelo WDS (wavelength dispersive spectrometer), o qual faz a leitura a partir da dispersão em comprimento de onda. Os dados de composição química são quantitativos e podem ser obtidos a partir de 1-3  $\mu\text{m}^3$  do mineral. Para isso, um computador conectado com o equipamento realiza procedimentos de correção voltados às diversas interações entre os raios x gerados e o seu caminho através da amostra antes da detecção pelo espectrômetro, e é baseada em padrões utilizados para comparação das quantidades medidas (Klein e Dutrow, 2012).

Para as análises composicionais de microsonda eletrônica foram selecionadas seis lâminas delgadas com argilominerais e carbonatos, as quais foram metalizadas com carbono e executadas na microsonda eletrônica CAMECA SX-Five com cinco detectores WDS acoplados operando a 15 keV e 5 nA. Os óxidos analisados por WDS para a identificação dos argilominerais foram: MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, FeO, MnO, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O e F, os quais foram utilizados para o cálculo da fórmula unitária com base em 11 oxigênios. Enquanto para a identificação da mineralogia carbonática, foram analisados os óxidos: Na<sub>2</sub>O, MgO, CaO, SO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MnO, FeO, CuO, ZnO, Rb<sub>2</sub>O, SrO, BaO, PbO, SiO<sub>2</sub>.

## 5. SÍNTESE DOS RESULTADOS E INTERPRETAÇÕES

- Na presente pesquisa foi realizado um estudo sistemático a partir da petrografia macro e microscópica, difração de raios X (rocha total e fração argila), MEV e microsonda de *mudstones*, carbonatos, *dolostones* e arenitos da Unidade Intermediária do depósito de Esquívias da Bacia de Madrid – Espanha. Esse estudo foi realizado em vinte amostras de três perfis (I, II e III) que foram divididos em duas unidades principais, a Unidade Magnésiana compreendendo lutitos ricos em argilominerais magnesianos (*Pinkish intraclastic lutites*) e carbonatos que ocorrem intercalados a elas. A segunda unidade, Unidade Detrítica, é composta por *dolostones*, lamitos e arenitos.
- A Unidade Detrítica, ocorre principalmente na base da seção “I”, é composta por *dolostones*, arenito e argilito formados em sistema aluvial em direção ao centro da bacia. Nos *dolostones*, a dolomita ocorre substituindo completamente a rocha original, que, com base nos materiais residuais na lâmina, era composta por siliciclásticos. Além disso, ocorre em mosaicos hipidiotópicos finos (<0,1 mm) com núcleos escuros devido a inclusões locais de argila, bem como mosaicos microcristalinos, que também substituem os constituintes primários. A calcita radiaxial fibrosa é observada localmente em lâmina delgada, especialmente onde os filossilicatos não foram substituídos, nesses locais, é possível observar esses minerais sendo substituídos por dolomita com inclusões formando mosaicos finos (<0,05mm). Constituintes diagenéticos menores, como barita, pirita e gipsita, foram identificados dispersos na matriz de filossilicato e como microinclusões nos cristais de dolomita. Os poros de dissolução foram circundados e parcialmente preenchidos por dolomita grossa sem inclusões, e a porosidade remanescente foi preenchida por calcita não ferrosa em mosaico grosso, pirita e sulfatos prismáticos (barita e gipsita).
- As litologias siliciclásticas da Unidade Detrítica são formadas por arenitos e argilitos. O arenito médio possui uma estrutura maciça, mal selecionada, composta principalmente por grãos subangulares de K-feldspato, plagioclásio, quartzo, calcita e mica subordinada em matriz argilosa. Os argilitos maciços a laminados possuem lentes milimétricas esverdeadas ocasionais contendo areias de granulação fina a grossa. Possui principalmente agregados de argila marrom esverdeada a cinza que formam a matriz, composta principalmente por esmectita Mg (saponita), illita e caulinita

associadas e mica, com rara sepiolita. Localmente a matriz é substituída por gipsita. Apresentam feições de fraturas de dessecação.

- A fácies *Pinkish intraclastic lutites* é caracterizada por intraclastos argilosos tipicamente isotrópicos, circundados por revestimentos birrefringentes contínuos com bioturbação e, principalmente rachaduras de dessecação, apontando uma precipitação em ambiente palustre alcalino, com momentos de dessecação e inundação.
- A fácies *Pinkish intraclastic lutites* tem como principal componente a camada mista kerolita-estevensita, a qual é composta principalmente por kerolita e possui uma pequena variação na quantidade de camadas expansivas (20-30%), no interestratificado aleatório. Sua fórmula química representativa é:  $(K_{0.08}Ca_{0.06}Na_{0.02})(Si_{7.91}Al_{0.09})_{IV}(Mg_{5.48}Al_{0.15}Fe_{0.03}\square_{0.34})_{VI}(O_{20}(OH)_4)$ .
- A partir de imagens de elétron secundário pelo MEV, pode-se notar a transformação das camadas mistas por sepiolita a partir da mudança na morfologia, indicando uma mudança na química da água relacionada à concentração de águas subterrâneas próximas à superfície. Em lâmina petrográfica também é possível obter essa interpretação.
- Em algumas amostras ricas em argilominerais magnesianos foram encontradas calcitas baixo Mg com morfologias semelhantes às gipsitas como ponta de flecha, hemi-bipiramidal maclada, prismática e, a mais comum, lenticular. Além dessas morfologias, foram obtidos dados químicos através da microsonda eletrônica que mostraram que esses minerais possuem uma mediana de 1,52% de SO<sub>2</sub> em sua composição química. Devido a esses dados e à alta solubilidade da gipsita, foi interpretado que essas calcitas seriam pseudomorfos de gipsita com o processo de calcitização tendo ocorrido durante a diagênese meteórica, preservando a forma original.
- Os carbonatos associados a fácies *Pinkish intraclastic lutites* são compostos principalmente por calcita baixo Mg, fascicular, com argilas magnesianas residuais da matriz que são compostas principalmente por camadas mistas kerolita-estevensita ou saponita. A fórmula estrutural representativa do argilomineral da fácies carbonática



rica em saponita é  $(K_{0.08}Ca_{0.05}Na_{0.02})(Si_{7.8}Al_{0.2})_{IV}(Mg_{4.47}Al_{0.8}Fe_{0.14})_{VI}(O_{20}(OH)_4)$ , e valores de Al mais altos em relação às camadas mistas. A saponita é uma argila contendo Al que ocorre em áreas próximas ao lago associadas a um lodaçal seco, caracterizado por feições de dessecação. A calcita fascicular baixo Mg provavelmente precipitou sob condições evaporíticas, no entanto, uma origem semelhante à calcita (pseudomorfos de gipsita) da fácies *Pinkish intraclastic lutites* não pode ser descartada.

## 6. CONCLUSÃO

- A presença de evaporitos na Unidade Inferior (Mioceno, Bacia de Madrid) pode ter contribuído para o desenvolvimento de gipsita intersticial nos lutitos da *fácies Pinkish intraclastic lutites*, que se formaram em ambiente de *dry mudflat* por evaporação e capilaridade do lençol freático. O processo de calcitização da gipsita ocorreu durante a diagênese meteórica devido à alta solubilidade da gipsita, preservando as morfologias originais.
- A Bacia de Madri e os depósitos do Pré-Sal brasileiro apresentam algumas semelhanças, como o ambiente deposicional de um sistema lacustre continental, tendo a evaporação como principal mecanismo de produção de águas alcalinas e salinas, e a precipitação de carbonatos e argilominerais magnesianos. Apesar dessas semelhanças, a área estudada apresenta a fração argila com baixa cristalinidade, características pedogenéticas e desenvolvimento de pseudomorfos de calcita após gipsita. Todas essas características estão ausentes nos depósitos do Pré-Sal. No entanto, os depósitos de argilominerais magnesianos da Bacia de Madrid formam uma estreita faixa localizada estritamente nas margens do lago, enquanto as argilas Mg do Pré-Sal distribuem-se por um amplo espaço ao longo da bacia.
- A Unidade Magnésiana da Bacia de Madri pode ser considerada um análogo geoquímico aos depósitos do Pré-Sal no que diz respeito à precipitação de argilominerais magnesianas. As feições observadas podem representar que ambas tiveram evoluções semelhantes na geoquímica da água do lago, mas na Bacia de Madri houve muita influência da pedogênese, enquanto não há o mesmo registro no Pré-Sal, além de distintas histórias diagenéticas caracteristicamente mais intensas nos depósitos do Pré-Sal.

- Os depósitos intercalados de argilominerais magnesianos e carbonatos da Unidade Intermediária (Mioceno, Bacia de Madrid) em Esquívias são um excelente local para estudar o sistema lacustre salino alcalino. O aprimoramento no conhecimento das relações entre os argilominerais magnesianos e carbonatos é fundamental para entender melhor como funciona esse sistema.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alonso-Zarza, A.M., 2003. Palaeoenvironmental significance of palustrine carbonates and calcretes in the geological record. *Earth-Science Reviews* 60, 261–298.
- Alonso-Zarza, A.M., Calvo, J.P., Silva, P.G., Torres, T., 2004. Cuenca del Tajo. *Geología de España* 556–561.
- Alonso-Zarza, A.M., Wright, V.P., 2010. Palustrine Carbonates. In: Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Eds.), *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes, Developments in Sedimentology*. Elsevier, 103–131.
- Armenteros, I., 2010. Diagenesis of Carbonates in Continental Settings. In: Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Eds.), *Carbonates in Continental Settings: Geochemistry, Diagenesis and Applications, Developments in Sedimentology*. Elsevier, 61–151.
- Bailey, S.W., 1980. Structures of Layer Silicates. In: Brindley, G.W., Brown, G. (Eds.), *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1–124.
- Bristow, T.F., Kennedy, M.J., Morrison, K.D., Mrofka, D.D., 2012. The influence of authigenic clay formation on the mineralogy and stable isotopic record of lacustrine carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 90, 64–82.
- Bullock, P., Fedoroff, N., Jongerijs, A., Stoops, G., Tursina, T., 1985. *Handbook for soil thin section description*. Waine Research.
- Calvo, J.P., Alonso-Zarza, A.M., García del Cura, M.A., 1989. Models of miocene marginal lacustrine sedimentation in response to varied depositional regimes and source areas in the Madrid Basin (Central Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 70, 199–214.
- Calvo, J.P., Alonso-Zarza, A.M., García del Cura, M.A., Ordóñez, S., Rodríguez-Aranda, J.P., Sanz Montero, M.E., 1996. Sedimentary evolution of lake systems through the Miocene of the Madrid Basin: paleoclimatic and paleohydrological constraints. In: Friend, P.F., Dabrio, C.J. (Eds.), *Tertiary Basins of Spain*. Cambridge University Press, 272–277.
- Calvo, J.P., Blanc-Valleron, M.M., Rodríguez-Aranda, J.P., Rouchy, J.M., Sanz, M.E., 1999. Authigenic Clay Minerals in Continental Evaporitic Environments. In: Thiry, M., Simon-Coinçon, R. (Eds.), *Palaeoweathering, Palaeosurfaces and Related Continental Deposits*. Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, 129–151.
- Calvo, J.P., Daams, R., Morales, J., López Martínez, N., Agustí, J., Anadón, P., Armenteros, I., Cabrera, L., Civis Llovera, J., Corrochano, A., 1993. Up-to-date Spanish continental Neogene synthesis and paleoclimatic interpretation. *Revista de La Sociedad Geológica de España* 6, 29–40.
- Calvo, J.P., Jones, B.F., Bustillo, M., Fort, R., Alonso-Zarza, A.M., Kendall, C., 1995. Sedimentology and geochemistry of carbonates from lacustrine sequences in the Madrid Basin, central Spain. *Chemical Geology* 123, 173–191.
- Calvo, J.P., Pozo, M., 2015. Geology of magnesian clays in sedimentary and non-sedimentary environments. In: Pozo, M., Galán, E. (Eds.), *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*, 2. Digilabs - Bari, Italy, 123–174.
- Cañaveras, J.C., Sánchez-Moral, S., Calvo, J.P., Hoyos, M., Ordóñez, S., 1996. Dedolomites associated with karstification. An example of early dedolomitization in lacustrine sequences from the Tertiary Madrid basin, central Spain. *Carbonates and Evaporites* 11, 85–103.
- Carminatti, M., Wolff, B., Gamboa, L., 2008. New exploratory frontiers in Brazil. Presented at the 19th World Petroleum Congress, OnePetro.
- Carramal, N.G., Oliveira, D.M., Cacela, A.S.M., Cuglieri, M.A.A., Rocha, N.P., Viana, S.M., Toledo, S.L.V., Pedrinha, S., de Ros, L.F., 2022. Paleoenvironmental insights from the deposition and diagenesis of Aptian pre-salt magnesium silicates from the Lula Field, Santos Basin, Brazil. *Journal of Sedimentary Research* 92, 12–31.

- Carroll, A.R., Bohacs, K.M., 1999. Stratigraphic classification of ancient lakes: Balancing tectonic and climatic controls. *Geology* 27, 99–102.
- Casado, A.I., Alonso-Zarza, A.M., La Iglesia, Á., 2014. Morphology and origin of dolomite in paleosols and lacustrine sequences. Examples from the Miocene of the Madrid Basin. *Sedimentary Geology* 312, 50–62.
- Chang, H.K., Kowsmann, R.O., Figueiredo, A.M.F., Bender, A., 1992. Tectonics and stratigraphy of the East Brazil Rift system: an overview. *Tectonophysics* 213, 97–138.
- Chivas, A.R., 2007. Terrestrial Evaporites. In: Nash, D.J., McLaren, S.J. (Eds.), *Geochemical Sediments and Landscapes*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 330–364.
- Christidis, G.E., Koutsopoulou, E., 2013. A simple approach to the identification of trioctahedral smectites by X-ray diffraction. *Clay Minerals* 48, 687–696.
- Clauer, N., Fallick, A.E., Galán, E., Pozo, M., Taylor, C., 2012. Varied crystallization conditions for Neogene sepiolite and associated Mg-clays from Madrid Basin (Spain) traced by oxygen and hydrogen isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 94, 181–198.
- Cody, R.D., Cody, A.M., 1988. Gypsum nucleation and crystal morphology in analog saline terrestrial environments. *Journal of Sedimentary Research* 58, 247–255.
- Cuadros, J., Fiore, S., Huertas, F.J., 2010. Introduction to Mixed-Layer Clay Minerals. In: Fiore, S., Cuadros, J., Huertas, F.J. (Eds.), *Interstratified Clay Minerals: Origin, Characterization and Geochemical Significance*, 1. Digilabs - Bari, Italy, 1–10.
- Cuevas, J., De La Villa, R.V., Ramirez, S., Petit, S., Meunier, A., Leguey, S., 2003. Chemistry of Mg Smectites in Lacustrine Sediments from the Vicalvaro Sepiolite Deposit, Madrid Neogene Basin (Spain). *Clays and Clay Minerals* 51, 457–472.
- da Silva, M.D., Gomes, M.E.B., Mexias, A.S., Pozo, M., Drago, S.M., Célia, R.S., Silva, L.A.C., Netto, P., Gomes, L.B., Porcher, C.C., Dani, N., Driemeyer, D., Ramnani, C.W.D., Santos, J.F., 2021. Mineralogical Study of Levels with Magnesian Clay Minerals in the Santos Basin, Aptian Pre-Salt Brazil. *Minerals* 11, 970.
- De Boever, E., Brasier, A.T., Foubert, A., Kele, S., 2017. What do we really know about early diagenesis of non-marine carbonates? *Sedimentary Geology* 361, 25–51.
- De Vicente, G., Cloetingh, S., Van Wees, J.D., Cunha, P.P., 2011. Tectonic classification of Cenozoic Iberian foreland basins. *Tectonophysics* 502, 38–61.
- De Vicente, G., González-Casado, J.M., Muñoz-Martín, A., Giner, J., Rodríguez-Pascua, M.A., 1996. Structure and Tertiary evolution of the Madrid basin. In: Friend, P.F., Dabrio, C.J. (Eds.), *Tertiary Basins of Spain*. Cambridge University Press, 263–267.
- Deocampo, D.M., Jones, B.F., 2014. *Geochemistry of Saline Lakes*. Treatise on Geochemistry. Elsevier, 437–469.
- Dickson, J., 1966. A modified staining technique for carbonates in thin section. *Nature* 205, 587–587.
- Farias, F., Szatmari, P., Bahniuk, A., França, A.B., 2019. Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications. *Marine and Petroleum Geology* 105, 251–272.
- Flügel, E., Munnecke, A., 2010. *Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application*. Springer.
- Freytet, P., Verrecchia, E.P., 2002. Lacustrine and palustrine carbonate petrography: an overview. *Journal of Paleolimnology* 27, 221–237.
- Galán, E., Pozo, M., 2011. Palygorskite and Sepiolite Deposits in Continental Environments. Description, Genetic Patterns and Sedimentary Settings. *Developments in Clay Science*. Elsevier, 125–173.
- García-Romero, E., Barrios, M.S., Revuelta, M.A.B., 2004. Characteristics of a Mg-palygorskite in Miocene rocks, Madrid Basin (Spain). *Clays and Clay Minerals* 52, 484–494.
- Gierlowski-Kordesch, E.H., 2010. Lacustrine Carbonates. In: Alonso Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Eds.), *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes*, *Developments in Sedimentology*. Elsevier, 1–101.
- Gomes, J.P., Bunevich, R.B., Tedeschi, L.R., Tucker, M.E., Whitaker, F.F., 2020. Facies classification and patterns of lacustrine carbonate deposition of the Barra Velha

- Formation, Santos Basin, Brazilian Pre-salt. *Marine and Petroleum Geology* 113, 104176.
- Guggenheim, S., 2015. Introduction to Mg-rich clay minerals: Structure and composition. In: Pozo, M., Galán, E. (Eds.), *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*, 2. Digilabs - Bari, Italy, 1–62.
- Herlinger, R., Zambonato, E.E., De Ros, L.F., 2017. Influence of Diagenesis On the Quality of Lower Cretaceous Pre-salt Lacustrine Carbonate Reservoirs from Northern Campos Basin, Offshore Brazil. *Journal of Sedimentary Research* 87, 1285–1313.
- Herranz, J., Pozo, M., 2022. Sepiolite and Other Authigenic Mg-Clay Minerals Formation in Different Palustrine Environments (Madrid Basin, Spain). *Minerals* 12, 987.
- Herranz, J., Pozo, M., 2018. Authigenic Mg-Clay Minerals Formation in Lake Margin Deposits (the Cerro de los Batallones, Madrid Basin, Spain). *Minerals* 8, 418.
- Jones, B.F., Galán, E., 1988. Sepiolite and Palygorskite. *Reviews in Mineralogy, Hydrous Phyllosilicates*. Mineralogical Society of America, Michigan, 631–674.
- Kendall, A.C., 2010. Marine Evaporites. In: James, N.P., Dalrymple, R.W. (Eds.), *Facies Models*, 4. Geological Association of Canada, 505–540.
- Klein, C., Dutrow, B. (Eds.), 2012. Métodos analíticos e de imagem na ciência dos minerais. *Manual de Ciência Dos Minerais*. Bookman.
- Lanson, B., 1997. Decomposition of Experimental X-Ray Diffraction Patterns (Profile Fitting): A Convenient Way to Study Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals* 45, 132–146.
- Last, W.M., 1990. Lacustrine dolomite—an overview of modern, Holocene, and Pleistocene occurrences. *Earth-Science Reviews* 27, 221–263.
- Lima, B.E.M., De Ros, L.F., 2019. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. *Sedimentary Geology* 383, 55–81.
- Lima, B.E.M., Tedeschi, L.R., Pestilho, A.L.S., Santos, R.V., Vazquez, J.C., Guzzo, J.V.P., De Ros, L.F., 2020. Deep-burial hydrothermal alteration of the Pre-Salt carbonate reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil: Evidence from petrography, fluid inclusions, Sr, C and O isotopes. *Marine and Petroleum Geology* 113, 104143.
- Martin de Vidales, 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, 329–342.
- Meunier, A., 2006. Why are clay minerals small? *Clay Minerals* 41, 551–566.
- Meunier, A., 2005. *Crystal Structure-Species-Crystallisation*. Clays. Springer, 1–60.
- Milani, E.J., Rangel, H.D., Bueno, G.V., Stica, J.M., Winter, W.R., Caixeta, J.M., Neto, O.P., 2007. Bacias sedimentares brasileiras: cartas estratigráficas. *Boletim de Geociências Da Petrobras* 15, 183–205.
- Moreira, J.L.P., Madeira, C.V., Gil, J.A., Machado, M.A.P., 2007. Bacia de Santos. *Boletim de Geociências Da Petrobras* 15, 531–549.
- Netto, Paulo R. A., Pozo, M., da Silva, M.D., Gomes, M.E.B., Mexias, A., Ramnani, C.W., Parizek-Silva, Y., Borghi, L., Rios-Netto, A. de M., 2022. Paleoenvironmental Implications of Authigenic Magnesian Clay Formation Sequences in the Barra Velha Formation (Santos Basin, Brazil). *Minerals* 12, 200.
- Netto, P.R.A., Pozo, M., da Silva, M.D., Mexias, A.S., Gomes, M.E.B., Borghi, L., Rios-Netto, A.M., 2022. Authigenic Mg-clay assemblages in the Barra Velha Formation (Upper Cretaceous) from Santos Basin (Brazil): The role of syngenetic and diagenetic process. *Applied Clay Science* 216, 106339.
- Ordóñez, S., Calvo, J.P., García del Cura, M.A., Alonso-Zarza, A.M., Hoyos, M., 1991. Sedimentology of Sodium Sulphate Deposits and Special Clays from the Tertiary Madrid Basin (Spain). In: Anadón, P., Cabrera, Li., Kelts, K. (Eds.), *Lacustrine Facies Analysis*. Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, 39–55.
- Pepin, A.H.A., Bize-Forest, N., Montoya Padilla, S.J., Abad, C., Schlicht, P., de Castro Machado, A., Lima, I., de Paiva Teles, A., Tadeu Lopes, R., 2014. Pre-Salt Carbonate Reservoir Analog Selection for Stimulation Optimization. All Days. Presented at the International Petroleum Technology Conference, IPTC, Kuala Lumpur, Malaysia, IPTC-18023-MS.

- Pietzsch, R., Tedeschi, L.R., Oliveira, D.M., dos Anjos, C.W.D., Vazquez, J.C., Figueiredo, M.F., 2020. Environmental conditions of deposition of the Lower Cretaceous lacustrine carbonates of the Barra Velha Formation, Santos Basin (Brazil), based on stable carbon and oxygen isotopes: A continental record of pCO<sub>2</sub> during the onset of the Oceanic Anoxic Event 1a (OAE 1a) interval? *Chemical Geology* 535, 119457.
- Platt, N., Wright, V.P., 1991. Lacustrine carbonates: facies models, facies distributions and hydrocarbon aspects. In: Anadón, P., Cabrera, L.I., Kelts, K. (Eds.), *Lacustrine Facies Analysis*, Special Publication International Association of Sedimentologists. 57–74.
- Pozo, M., Calvo, J., 2018. An Overview of Authigenic Magnesian Clays. *Minerals* 8, 520.
- Pozo, M., Calvo, J.P., 2015. Madrid Basin (Spain): a natural lab for the formation and evolution of magnesian clay minerals. In: Pozo, M., Galán, E. (Eds.), *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*, 2. Digilabs - Bari, Italy, 229–282.
- Pozo, M., Calvo, J.P., Pozo, E., Moreno, Á., 2014. Genetic constraints on crystallinity, thermal behaviour and surface area of sepiolite from the Cerro de los Batallones deposit (Madrid Basin, Spain). *Applied Clay Science* 91–92, 30–45.
- Pozo, M., Carretero, M.I., Galán, E., 2016. Approach to the trace element geochemistry of non-marine sepiolite deposits: Influence of the sedimentary environment (Madrid Basin, Spain). *Applied Clay Science* 131, 27–43.
- Pozo, M., Casas, J., 1999. Origin of kerolite and associated Mg clays in palustrine-lacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain). *Clay Minerals* 34, 395–418.
- Pozo, M., Casas, J., 1997. Interpretación palcoambiental de depósitos siliciclásticos en el sector de Esquivias (Cuenca de Madrid). *Cuadernos de geología ibérica* 22, 389–406.
- Pozo, M., Casas, J., 1995. Distribución y caracterización de litofacies en el yacimiento de arcillas magnéticas de Esquivias (Neógeno de la cuenca de Madrid). *Boletín Geológico y Minero* 106, 65–82.
- Pozo, M., Galán, E., 2015. Magnesian clay deposits: Mineralogy and origin. *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*. Digilabs, Bari, 175–228.
- Reynolds, R., 1985. NEWMOD: a computer program for the calculation of the basal diffraction intensities of mixed-layered clay minerals. *RC Reynolds* 8.
- Rogerson, M., Mercedes-Martín, R., Brasier, A.T., McGill, R.A.R., Prior, T.J., Vonhof, H., Fellows, S.M., Reijmer, J.J.G., McClymont, E., Billing, I., Matthews, A., Pedley, H.M., 2017. Are spherulitic lacustrine carbonates an expression of large-scale mineral carbonation? A case study from the East Kirkton Limestone, Scotland. *Gondwana Research* 48, 101–109.
- Rossi, C., Cañaveras, J.C., 1999. Pseudospherulitic fibrous calcite in paleo-groundwater, unconformity-related diagenetic carbonates (Paleocene of the Áger Basin and Miocene of the Madrid Basin, Spain). *Journal of Sedimentary Research* 69 (1), 224–238.
- Schreiber, B.C., Tabakh, M.E., 2000. Deposition and early alteration of evaporites: Primary evaporites and their meaning. *Sedimentology* 47, 215–238.
- Tosca, N.J., 2015. Geochemical pathways to Mg-silicate formation. In: Pozo, M., Galán, E. (Eds.), *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*, 2. Digilabs - Bari, Italy, 283–330.
- Tosca, N.J., Wright, V.P., 2015. Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: a model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil. *Geological Society, London, Special Publications* 435, 33–46.
- Varejão, F.G., Warren, L.V., Simões, M.G., Cerri, R.I., Alessandretti, L., Santos, M.G.M., Assine, M.L., 2022. Evaluation of distinct soft-sediment deformation triggers in mixed carbonate-siliciclastic systems: Lessons from the Brazilian Pre-Salt analogue Crato Formation (Araripe Basin, NE Brazil). *Marine and Petroleum Geology* 140, 105673.
- Verrecchia, E.P., 2007. Lacustrine and Palustrine Geochemical Sediments. In: Nash, D.J., McLaren, S.J. (Eds.), *Geochemical Sediments and Landscapes*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 298–329.
- Warren, J.K., 2016. Interpreting evaporite textures. *Evaporites*. Springer, 1–83.

- Warren, J.K., 1996. Evaporites, brines and base metals: What is an evaporite? Defining the rock matrix. *Australian Journal of Earth Sciences* 43, 115–132.
- Winter, W.R., Jahnert, R.J., França, A.B., 2007. Bacia de Campos. *Boletim de Geociencias Da Petrobras* 15, 511–529.
- Wright, V.P., 2022. The mantle, CO<sub>2</sub> and the giant Aptian chemogenic lacustrine carbonate factory of the South Atlantic: Some carbonates are made, not born. *Sedimentology* 69, 47–73.
- Wright, V.P., Barnett, A.J., 2015. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. *Geological Society, London, Special Publications* 418, 209–219.
- Zuffa, G.G., 1985. *Optical Analyses of Arenites: Influence of Methodology on Compositional Results. Provenance of Arenites.* Springer Netherlands, Dordrecht, 165–189.

## 8. ARTIGO SUBMETIDO



Sedimentary Geology <em@editorialmanager.com>  
Para: Você

← ↶ ↷ → ...  
Ter, 28/03/2023 19:08

Dear Ms Sobiesiak,

Your submission entitled "Magnesian clays and calcite pseudomorphs after gypsum of Miocene lacustrine deposits, Madrid Basin (Spain): Genesis and implications as a potential analogue for Brazilian Pre-Salt" has been received by Sedimentary Geology.

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

The submission has been assigned the following manuscript number: SEDGEO9338.

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

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

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Editorial Manager  
Sedimentary Geology

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



## Magnesian clays and calcite pseudomorphs after gypsum of Miocene lacustrine deposits, Madrid Basin (Spain): Genesis and implications as a potential analogue for Brazilian Pre-Salt

Júlia S. Sobiesiak<sup>1</sup>, Marcus V.D. Remus<sup>1</sup>, Norberto Dani<sup>1</sup>, Manuel Pozo<sup>2</sup>, Amanda G. Rodrigues<sup>1</sup>, André S. Mexias<sup>1</sup>, Rodrigo B. Rossoni<sup>1</sup>, Luis A.C. Silva<sup>1</sup>, Lucas B. Gomes<sup>1</sup>, Carla C. Porcher<sup>1</sup>, Márcia E. B. Gomes<sup>1</sup>, Camila W. Ramnani<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Geosciences Institute, Federal University of Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS 91509-900, Brazil

<sup>2</sup> Department of Geology and Geochemistry, Universidad Autónoma de Madrid, Av. Francisco Tomás y Valiente, 7, 28049 Madrid, Spain

<sup>3</sup> Petrobras Research Center, CENPES, Avenida Horácio Macedo, 950, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

**Abstract:** Since the discovery of the Brazilian Pre-Salt reservoirs, there has been a significant interest in alkaline lacustrine systems, especially regarding their origin and evolution of the magnesian clay minerals and carbonates. The Miocene of Madrid Basin has a well-studied Mg-clays deposits developed in a lacustrine/palustrine context, that have been used as analogous for the complex deposits of Pre-Salt. Although there is an extensive advance in the knowledge about magnesian clays, the carbonates that occur associated with these facies need further investigation in respect of their genesis. Three lithological sections located at Esquívias (Toledo, Spain) were characterized petrographically and geochemically, in which two units are described, the Lower Detrital Unit, composed of mudstones, sandstones and minor dolostones, and the Magnesian Unit, composed of pinkish intraclastic lutites, green lutites and calcareous crusts. The later unit, focus of this study, is composed mainly of mixed-layers kerolite-stevensite intraclasts typically isotropic, surrounded by continuous birefringent and desiccation cracks, locally replaced by sepiolite. This facies is also comprises carbonates which have diverse morphologies such as arrow-head twin, hemi-bipyramidal twin, prismatic lenticular that are interpreted as low-Mg calcite pseudomorphs after gypsum crystals that were formed in a palustrine setting. The associated carbonates have calcite fibrous radiaxial aggregates and residual Mg-clays from the saponite or kerolite-stevensite matrix. The environment interpreted for saponite deposits is a dry mudflat, located in areas nearby the lake. The Magnesian Unit of Madrid Basin and the Brazilian Pre-Salt share a closed depositional environment of alkaline lacustrine system, with similar genesis of Mg-clays, but significant differences in the formation and evolution of carbonates.

Keywords: Madrid Basin; Mg-clays; Kerolite-stevensite mixed layers; Pseudomorph; Palustrine environment.

## INTRODUCTION

The Madrid Basin (Spain) contains a remarkable record of Paleogene and Neogene lacustrine systems and the most complete Mg-clay minerals association recognized in a fossil saline lake system (Calvo et al., 1989, 1999). Besides of the economics issue surrounding Mg-clays, their genesis and development, as well as paleoclimatic implications in the lacustrine systems have been the focus of several studies (e.g. Pozo e Casas, 1999; Cuevas et al., 2003; García-Romero et al., 2004; Clauer et al., 2012; Pozo et al., 2014; Herranz e Pozo, 2018, 2022).

Saline lake systems linked to hydrologically closed basins are highly favored depositional settings for the development of Mg-clays and carbonates, and the evaporation is the main mechanism for water depletion in the basin (Deocampo and Jones, 2014; Pozo and Calvo, 2018). The genesis of Mg-clays is controlled by diverse physicochemical parameters such as alkalinity,  $P_{CO_2}$ , Mg/Si concentration and salinity (Jones and Galán, 1988; Pozo and Galán, 2015; Pozo and Calvo, 2018), reflecting the chemistry of the environment in which they precipitated. Furthermore, intrasedimentary precipitation of evaporites by capillarity from the water table and evaporation is common in this context (Kendall, 2010; Warren, 2016), specially sulfates (mainly gypsum) and carbonates. Due to high solubility of the sulfates, the process of gypsum calcitization can easily occur during the meteoric diagenesis, in which the original sulfate morphology is preserved (Armenteros, 2010).

The Pre-Salt deposits in the continental Brazilian margin represents one of the largest petroleum accumulations of the world, and constitutes a succession of laminated Mg-clays, calcite spherulites and shubs forms in a saline-alkaline continental lacustrine environment (Tosca and Wright, 2015; Wright and Barnett, 2015). Due to its significant oil potential, the Brazilian Pre-Salt has been extensively investigated in recent decades (e.g. Wright e Barnett, 2015; Herlinger et al., 2017; Farias et al., 2019; Lima e De Ros, 2019; Gomes et al., 2020; Lima et al., 2020; Pietzsch et al., 2020; da Silva et al., 2021; Carramal et al., 2022; Netto et al., 2022; Wright, 2022), and the search for analogous deposits has intensified to better understand how they developed (Pepin et al., 2014; Rogerson et al., 2017; Varejão et al., 2022). Considering this question and the great knowledge already existing about the Mg-clays of the Madrid Basin, the aim of this study is to better understand the

processes that originated the carbonates and the Mg-clays in the Miocene interval of the Madrid Basin, as well as compare them with the Brazilian Pre-Salt Aptian deposits.

## GEOLOGICAL SETTING

The Madrid Basin is an intracratonic basin formed as a consequence of intense Cenozoic Alpine deformation, which covers more than 10,000 km<sup>2</sup>. Located in the center of Spain (Fig. 1), it is one of the three major Tertiary continental basins in the Iberian Microplate (Calvo et al., 1989, 1996; De Vicente et al., 2011).

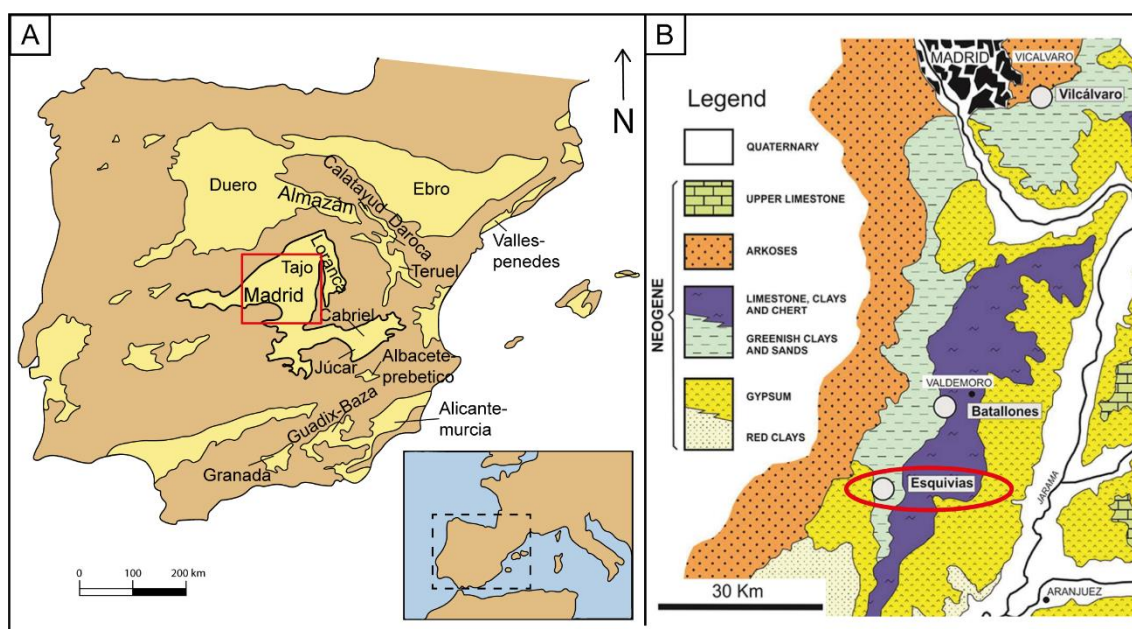


Figure 1. A) Map of the Iberian Peninsula with location of the Cenozoic basins with the Madrid Basin in the center (modified from Calvo et al., 1993). B) Geological map of the Madrid Basin showing the location of the study area in Esquivias deposit marked by red oval (modified from Pozo et al., 2016).

During the Neogene, the basin was filled by lacustrine and palustrine deposits and by distributive alluvial and fluvial fan, with an extent that may have reached between 6,000 and 7,000 km<sup>2</sup>. This succession was divided into three Miocene stratigraphic units (Fig. 2), which have their boundaries marked by paleokarstic surfaces and/or minor angular unconformities (Calvo et al., 1989; Pozo e Calvo, 2015). The basal unit, Miocene Lower Unit (Ramblian to early Aragonian, 25-19 Ma), the lake systems are evaporite-dominated and show a complex association of continental evaporitic rocks (gypsum, anhydrite, halite, and sodium sulfide) in the center of the basin (Ordóñez et al., 1991; Calvo et al., 1996). The Miocene Intermediate Unit (lower Aragonian to lower Valesian, 19-10 Ma) is composed by detrital gypsum, magnesian clays, marls, dolostones, and limestones formed in moderately saline to freshwater

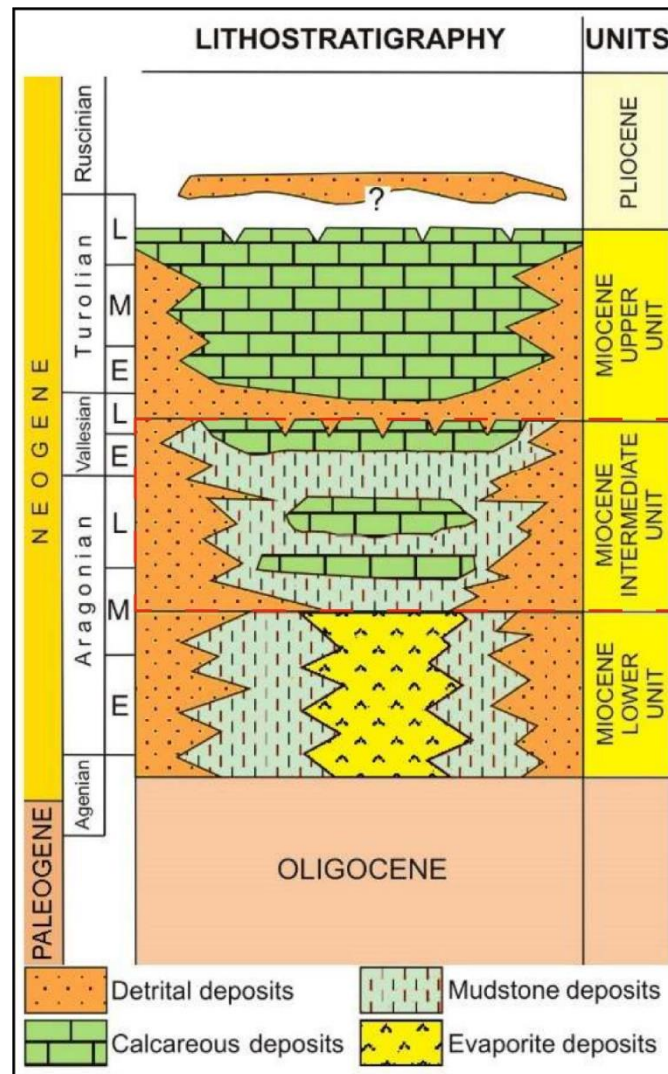


Figure 2. Neogene stratigraphy of the Madrid Basin (modified from Herranz and Pozo, 2018) showing the position of studied zone.

lake environments. At the top, the Miocene Upper Unit (Upper Valesian to Turolian, 10-5 Ma) is composed of fluvial terrigenous deposits overlying freshwater lake limestones that occur mainly in the eastern and central portion of the basin, while in the western they are thin or non-existent (Calvo et al., 1989, 1996; Pozo and Calvo, 2015).

The Mg-clays deposits occur in a transition zone between alluvial and marginal lacustrine facies within the Miocene Intermediate Unit (Ordóñez et al., 1991) which was called as “Magnesian Unit” by Pozo and Casas (1999) in reference to its high Mg content. These deposits occur intercalated with carbonates and are interpreted as alluvial-related, dry mudflat to palustrine deposits formed in a saline-alkaline lake margin, that are laterally equivalent, restricted to the northwest and especially south-southwest of the basin (Pozo and Calvo, 2015). The Magnesian Unit is composed by fibrous (sepiolite and palygorskite) (García-Romero et al., 2004; Galán and Pozo,

2011) and non-fibrous Mg-clays (saponite, stevensite and kerolite-stevensite mixed layers) (Martin de Vidales et al., 1991; Pozo and Casas, 1999).

The three stratigraphic sections studied in this paper correspond to the Magnesian Unit, which is overlaying the named Low Detrital Unit (Fig. 3), both described by Pozo and Casas (1995). They are located 2 kilometers northwest of the village of Esquíviás in Spain, in the zone where the best development of the the kerolite-Mg-smectite mixed layer was reported (Pozo and Casas, 1999).

## MATERIALS AND METHODS

For the study, nineteen samples were selected from three lithological sections of boreholes (Fig. 3). Petrographic thin sections were prepared with blue epoxy resin impregnation, and stained with Alizarin red-S and potassium ferricyanide, to differentiate carbonate minerals (Dickson, 1966). The petrography was performed by a systematic quantification counting 300 points per thin section (Table 1), distributed along perpendicular transects to the lamination or grain orientation, according to the Gazzi-Dickinson method (Zuffa, 1985). This analysis comprises characterization of textural aspects, color, habits, structure, granulometry, and paragenetic relations of primary and diagenetic constituents. The facies definition is based on the classification proposed by Pozo and Casas (1999).

The X-ray diffraction (XRD) analysis were carried out at the Petrology and Geochemistry Center (CPGq) from the Geosciences Institute of Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS, Brazil). The equipment is a Siemens diffractometer (BRUKER AXS D5000) operating at 40 kV and 30 mA (1.5406 Å CuK $\alpha$  radiation) with a scanning speed of 0.02°/2 sec for disoriented powder of bulk samples and, 0.02°/2 sec for the air-dried and heated analysis, and 0.02°/3 for saturated in ethylene glycol-oriented samples of clay fraction (<2  $\mu$ m). The identification of the clay minerals was performed with air-dried oriented samples, solvated with ethylene glycol, heated at 500 °C and solvated with ethylene glycol the heated sample. This methodology was partially based on the Christidis and Koutsopoulou (2013) proposed for the identification of the smectite type using the thermal behavior of the Mg-smectites. The program NEWMOD II® was used to estimate the percentage of expandable layers in the interstratified kerolite-Mg-smectite minerals (Ke-Mg-Sm) (Reynolds, 1985). The parameters used to model Ke-Mg-Sm were d(001) Mg-Sm = 17.1 Å, d(001) Ke = 9.65 Å, defect free distance= 2, 'high N'= 3- 7 and reichweite R= 0 (random interstratification) (Martin de

Vidales et al., 1991; Pozo and Casas, 1999). The deconvolution of XRD peaks was accomplished using the software DECOMPXR® (Lanson, 1997).

Six thin sections were coated with carbon for scanning electron microscopy (SEM) and electron microprobe (EPMA) analysis which were performed at the Petrology and Geochemistry Center (CPGq) from the Geosciences Institute of Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS, Brazil). SEM was conducted in a JEOL JSM-6610 LV microscope with a backscattering electron (BSE) detector for textural analyses and equipped with a Bruker XFLASH 5030 energy-dispersive spectrometry (EDS) detector to recognized mineral composition. Six fragments were selected and coated with carbon and gold for morphological analysis in the same equipment at 12 kV. Quantitative chemical analyses were performed on the clay minerals and carbonates in a CAMECA SX-Five electron microprobe with five wavelength-dispersive X-ray spectrometry (WDS) detector, operating at 15 keV and 5 nA.

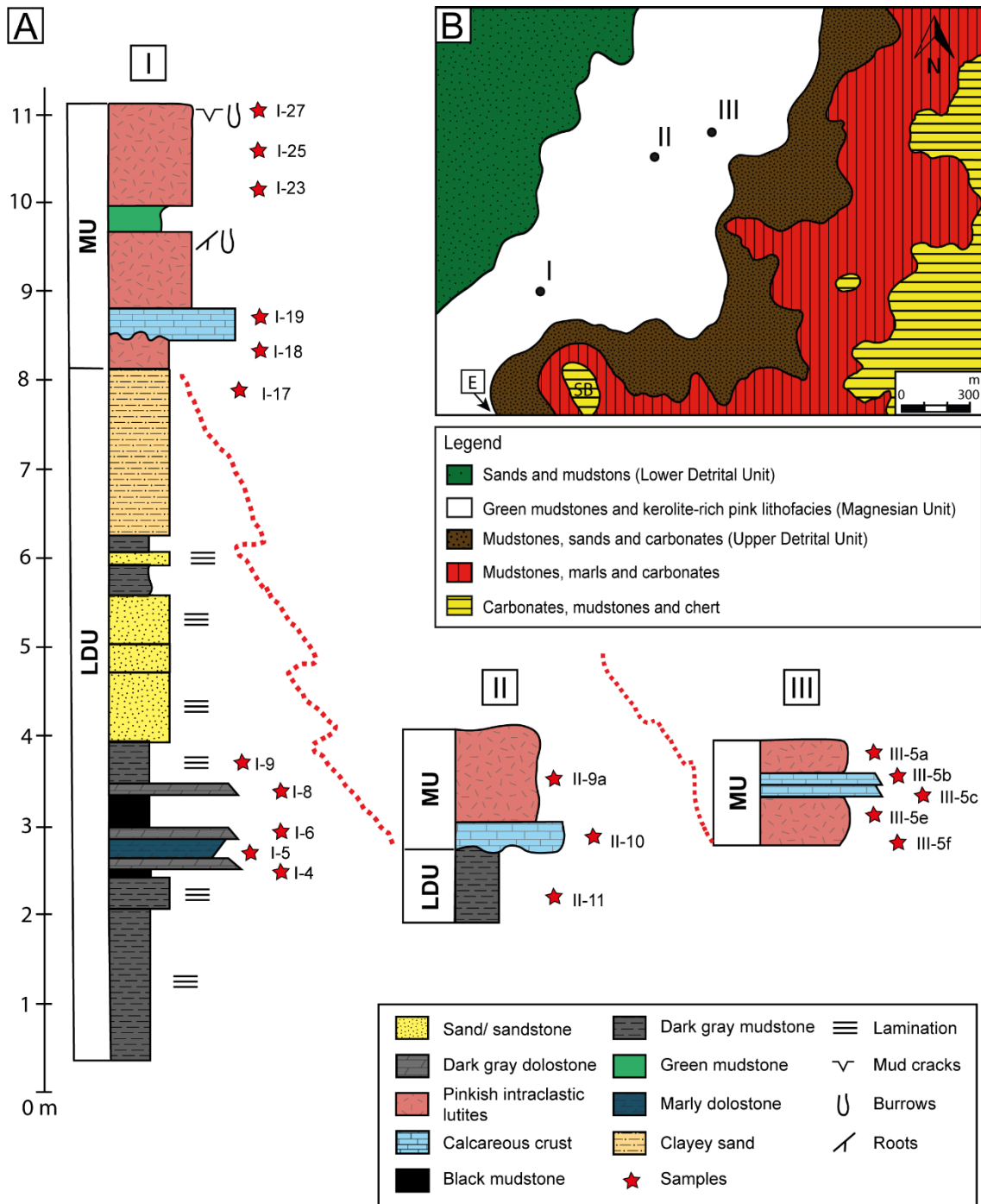


Figure 3.. A) Logs of the study sections; B) Detailed geological map near the village of Esquivias showing the lithological units and the sampling points. MU- Magnesian Unit; LDU- Low Detrital Unit; E – Esquivias village; SB - Santa Barbara Hill (modified from Pozo and Casas, 1999).

Table 1. Summary of the maximum and average (in brackets) amounts of the main constituents in the samples studied.

Units Facies		Magnesian Units		Lower Detrital Unit		
		Pinkish intraclastic lutites n = 8	Calcareous crust n = 4	Dolostones n = 4	Sandstone n = 1	Mudstone n = 2
Constituents (%)						
Phyllosilicate						
	Undifferentiated	92.33 (76.00)	20.00 (16.25)	11.00 (7.00)	41.00	94.00 (65.50)
Calcite	Pseudomorphs after gypsum	9.80 (3.00)	-	-	-	-
	Fibrous radial aggregates	-	86 (70.96)	22.00 (5.50)	-	-
	Microcrystalline	-	-	10.00 (2.50)	2.00	-
	Macrocrystalline	-	21.15 (7.52)	-	-	-
	Coarse mosaic	-	-	3.00 (1.50)	-	-
Dolomite	Coarse	-	-	16.00 (9.07)	-	-
	Dark core	-	-	72.65 (63.39)	-	-
	Microcrystalline	-	-	24.00 (6.00)	-	-
Detrital	Biotite	0.18 (0.02)	-	1.00 (0.25)	2.00	1.00 (0.50)
	Quartz	0.59 (0.24)	1.00 (0.25)	3.00 (1.00)	17.00	1.00 (0.50)
	Feldspar	0.66 (0.26)	3.00 (0.75)	1.00 (0.25)	25.00	3.00 (1.83)
Barite	Prismatic	-	-	-	-	-
Gypsum	Rosette	-	-	-	-	1.00 (0.50)
Iron oxide	Microcrystalline	18.45 (8.00)	1.00 (0.50)	5 (3)	6.00	2.00 (1.16)
Porosity	Interaggregate	11.48 (6.63)	6.00 (3.50)	-	-	-
	Vugular	12.16 (4.49)	-	-	-	0.70 (0.36)
	Fracture/dessecation cracks	3.41 (1.77)	-	1.00 (0.25)	-	3.20 (2.63)
	Interparticle	-	-	-	7.00	-

## RESULTS

The lithological section I is divided into two facies associations. The lower is formed by sandstones and mudstones intercalated with dolostone, which belongs to the named Low Detrital Unit; whereas the upper is composed of lutites and calcareous crusts, which comprises the Magnesian Unit. In a similar way, section II has the Low Detrital Unit at the base and the Magnesian Unit at the top, while section III is formed only by materials of the Magnesian Unit.

### *Lower Detrital Unit*

This unit is formed by mudstones and sandstones that in their lower part may present intercalations of tabular carbonates of predominantly dolomitic composition. Thus, two lithofacies have been differentiated: siliciclastic (mudstones/sandstones) and carbonates (dolostones and marly dolostones).

**Siliciclastic lithofacies (mudstones/sandstones).** The massive to laminated mudstones have light gray (5 YR 7/2) to light olive brown (2.5 YR 5/3) with occasional greenish millimeter lenses containing silt to sand siliciclastic grains. The mudstones have phyllosilicate contents higher than 65% with relevant percentages of quartz,



feldspars (potassium and plagioclase) and presence of gypsum (<5%) (Table 1). In the clay fraction, the mineralogical association is formed by illite, smectite and kaolinite.

Under the microscope, they have a lumpy appearance composed of greenish brown to gray clay aggregates that form the matrix (Fig. 4A). The silty-sandy inserts mark the lamination made-up by biotite, feldspar, and monocrystalline quartz. Outstands the occurrence of gypsum crystals (<0,2 mm) both dispersed in the matrix and cementing. Porosity is mostly restricted to desiccation cracks (5-10%) and to bioturbation by roots (<0.5 mm). Porosity is restricted to desiccation cracks (5-10%) and to bioturbation by roots <0.5 mm. Siliciclastic grains are also found dispersed in the matrix and concentrated in the desiccation cracks (Fig. 4B).

The clayey sandstone is light gray, medium-grained and has a massive structure. It presents a predominance of phyllosilicates (41%) but with a high content of quartz (17%) and feldspar (25%) (Table 1). In the clay fraction, the mineralogical association is predominantly smectite, with subordinate illite and minor kaolinite. The texture is clastic showing poorly sorted, subangular, mud-supported skeletal grains, composed mainly by K-feldspar and plagioclase, quartz, calcite and mica.

**Carbonate lithofacies (dolostone and marly dolostone).** The inserted carbonates are dense and hard, dark grey in color suggesting presence of organic matter.

Mineralogically are clearly dolomite-rich (66-88%) with occasional calcite (up to 23%) and low phyllosilicate contents that can reach 11% in the marly dolomites (Table 1). In the uppermost dolomitic level, fibrous crusts of calcitic composition (95%) have been observed at the top of the bed.

Under the microscope dolomite occurs as lenticular (<0.1 mm) (Fig. 4C), oval, radial, and occasionally rhombohedral habits, completely replacing the original rock, which, based on the residual materials in the lamina, was composed of siliciclastics. Furthermore, thin hypidiotopic dolomite mosaics (<0.1 mm) with dark cores due to locally clay inclusions, as well as microcrystalline dolomite mosaics, also replace the primary constituents. Calcite occurs mainly as coarse mosaic cement (3–11%), fibrous radiaxial habit (up to 23%) and microcrystalline. The fibrous radiaxial calcite is observed is concentrated specially where the phyllosilicates were not replaced by dolomite, growing as a coating (Fig. 4D). Minor diagenetic constituents such as barite, pyrite, and gypsum were identified scattered in the phyllosilicate matrix and as micro-inclusions in the dolomite crystals (Fig. 4E). The dissolution pores were surrounded

and partially filled by coarse dolomite without inclusions, and the remaining porosity was filled by coarse mosaic nonferrous calcite (Fig. 4F), pyrite and prismatic sulfates (barite and gypsum).

### *Magnesian Unit*

This unit consists of three lithofacies: pinkish intraclastic lutites, green lutites and calcareous crusts.

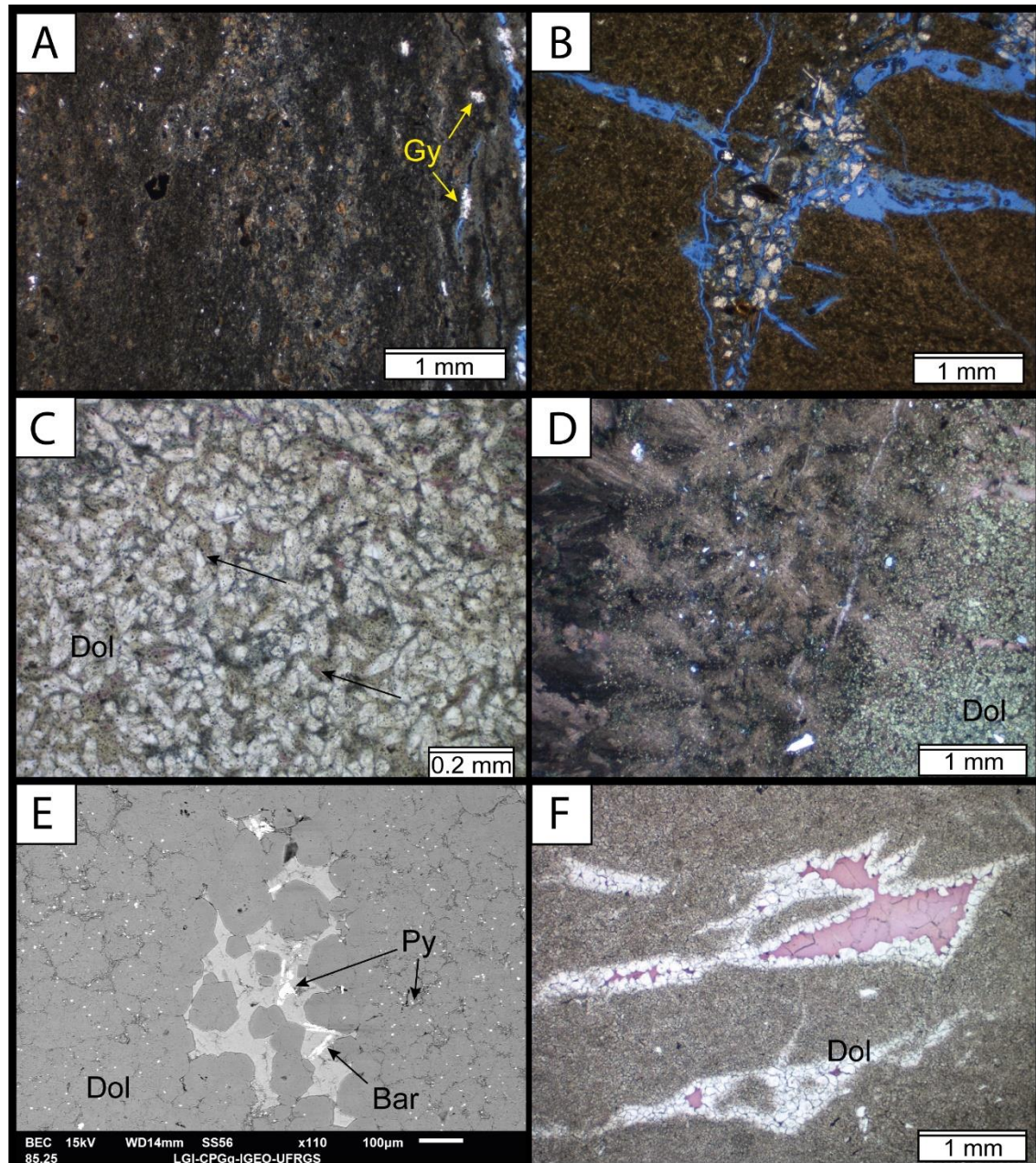


Figure 4. Main features of the Lower Detrital Unit. A) Greenish brown to gray clay aggregates of the mudstone matrix, and gypsum (Gy) which occurs dispersed in the matrix and in the fractures (PL). B) Desiccation cracks filled by siliciclastic grains (PL). C) Lenticular dolomite (Dol) replacing the original rock with the remain phyllosilicates (red arrows) in the interstices (PL). D) Fibrous radiaxial calcite aggregates (stained pink) forming after dolomite (Dol) with dark cores. E) Minor diagenetic constituents such as barite (Bar) and pyrite (Py) scattered in the phyllosilicate matrix and as micro-inclusions in the dolomite crystals. F) Coarse clear dolomite partially filling the dissolution pores, while coarse mosaic of nonferrous calcite filled the remaining porosity.

**Pinkish intraclastic lutites.** This facies is characterized by massive pinkish gray (5 YR 7/2) to very light brown (10 YR 8/4) lutites with variable content in intraclasts commonly showing granular textures. The granules have clayey intraclasts with irregular borders that are rounded to subangular in shape and range in size from 0.1 to 0.8 mm, with rare, scattered 2 mm intraclasts. These intraclasts are typically isotropic, surrounded by continuous birefringent coatings (Fig. 5A), sometimes presenting moldy and lenticular pores resulting from gypsum dissolution (Fig. 5B). The

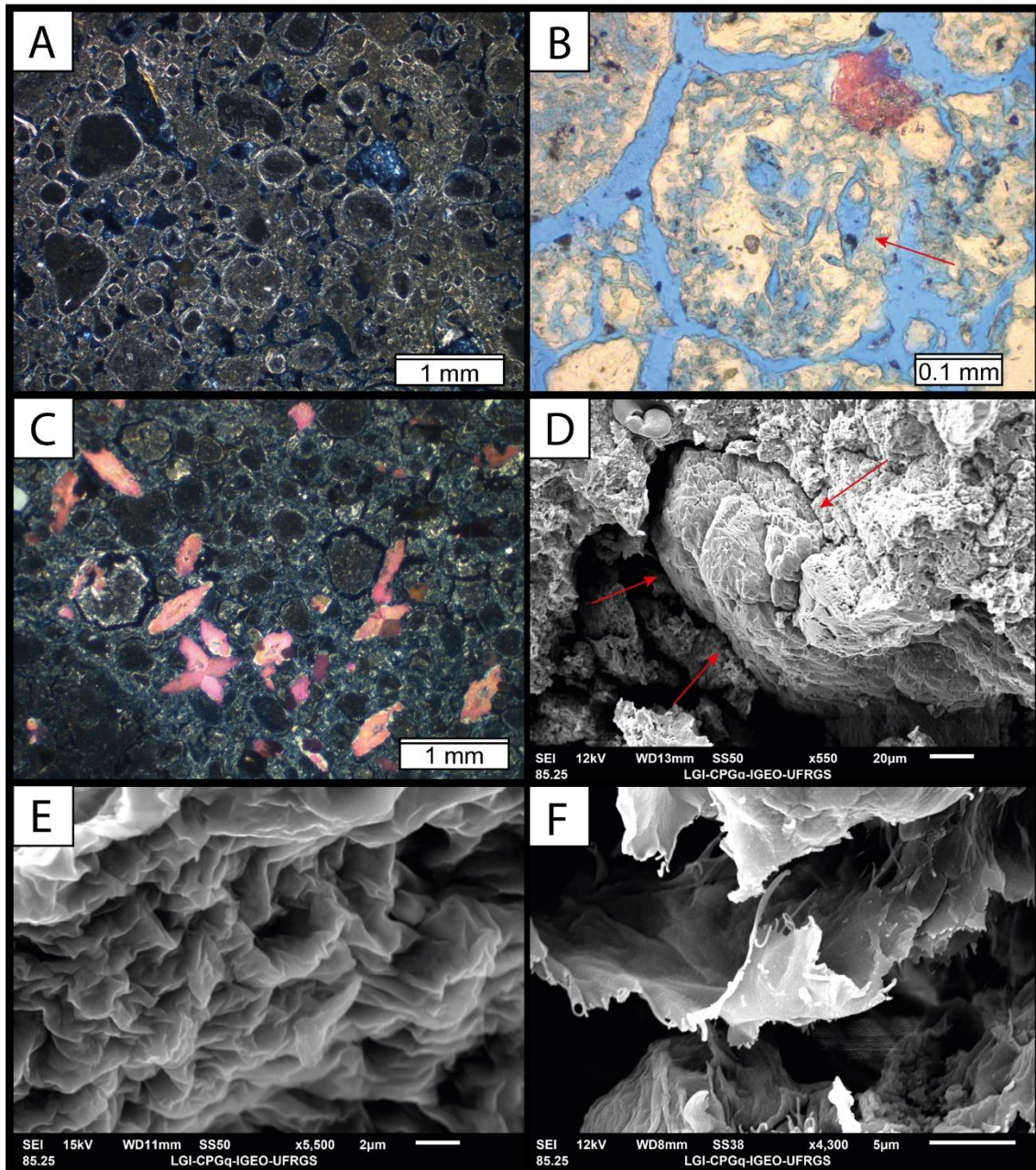


Figure 5. Main features of the pinkish intraclastic lutites lithofacies. A) Isotropic intraclasts surrounded by continuous birefringent coating (crossed polarizer; XPL). B) Moldic lenticular pore of gypsum dissolution (red arrow) (uncrossed polarizer; PL). C) Calcite pseudomorphs (stained pink) after gypsum replacing the clayey intraclasts (XPL). D) Lenticular calcite in the clay matrix (Scanning Electron Microscope image – SEM). E) Crumpled sheets microfabric from the Mg-clays (SEM). F) Sheet boundaries showing a progressively transition to fibers (SEM).

intraclasts are locally replaced by pseudomorphs of low-Mg calcite (5–10%, 0.1–0.5 mm in size), presenting characteristic gypsum morphologies such as rosette-like aggregate, twinned hemi-bipyramidal, prismatic/lenticular, and the most common form, lenticular (Fig. 5C and D). Porosity ranges from 5–20% resulting from the dissolution of clay intraclasts, bioturbation and desiccation cracks. Desiccation cracks are partially filled by illuvial cutans and iron oxides/ hydroxides. Locally, some vugular pores have a birefringent clay coating (Bullock et al., 1985). The groundmass contains siliciclastic grains ranging from silt to fine-grained sand, composed of biotite, K-feldspar and monocrystalline quartz.

Phyllosilicate content is high (64-92%) with generally low contents of siliciclastic grains (1%) and calcite (up to 10%) (Table 1). The clay fraction is dominated by kerolite-Mg-smectite mixed layers, magnesian smectite, illite and very locally sepiolite. In lithological section I, the kerolite-Mg-smectite mixed layer shows a kerolite-rich composition ( $K_{80}S_{20}$  to  $K_{70}S_{30}$ ). Using the Christidis and Koutsopoulou (2013) method, the smectite of the mixed-layers was identified as stevensite (Fig. 6A). Sepiolite has been identified in the basal sample of section III together with the kerolite-Mg-smectite mixed layer (Fig. 6B).

Under the SEM, these clays show crumpled sheets (Fig. 5E) sometimes with some edges that transition to fibers (Fig. 5F).

The Mg-clay and carbonate quantitative chemical analysis results show that the Mg-clays have high MgO (20.99 – 27.43%) content in the mixed-layers and low  $Al_2O_3$  (0.7 – 5.26%) (Table 2). The highest  $Al_2O_3$  (also  $K_2O$ ) value has been observed in the sample consisting of trioctahedral smectite and illite at the base of section I where the presence of quartz and feldspars indicates detrital influence. The calcite associated to this lithofacies a  $SO_2$  content between 0.96 and 2.39% with median of 1.52% (Table 3).

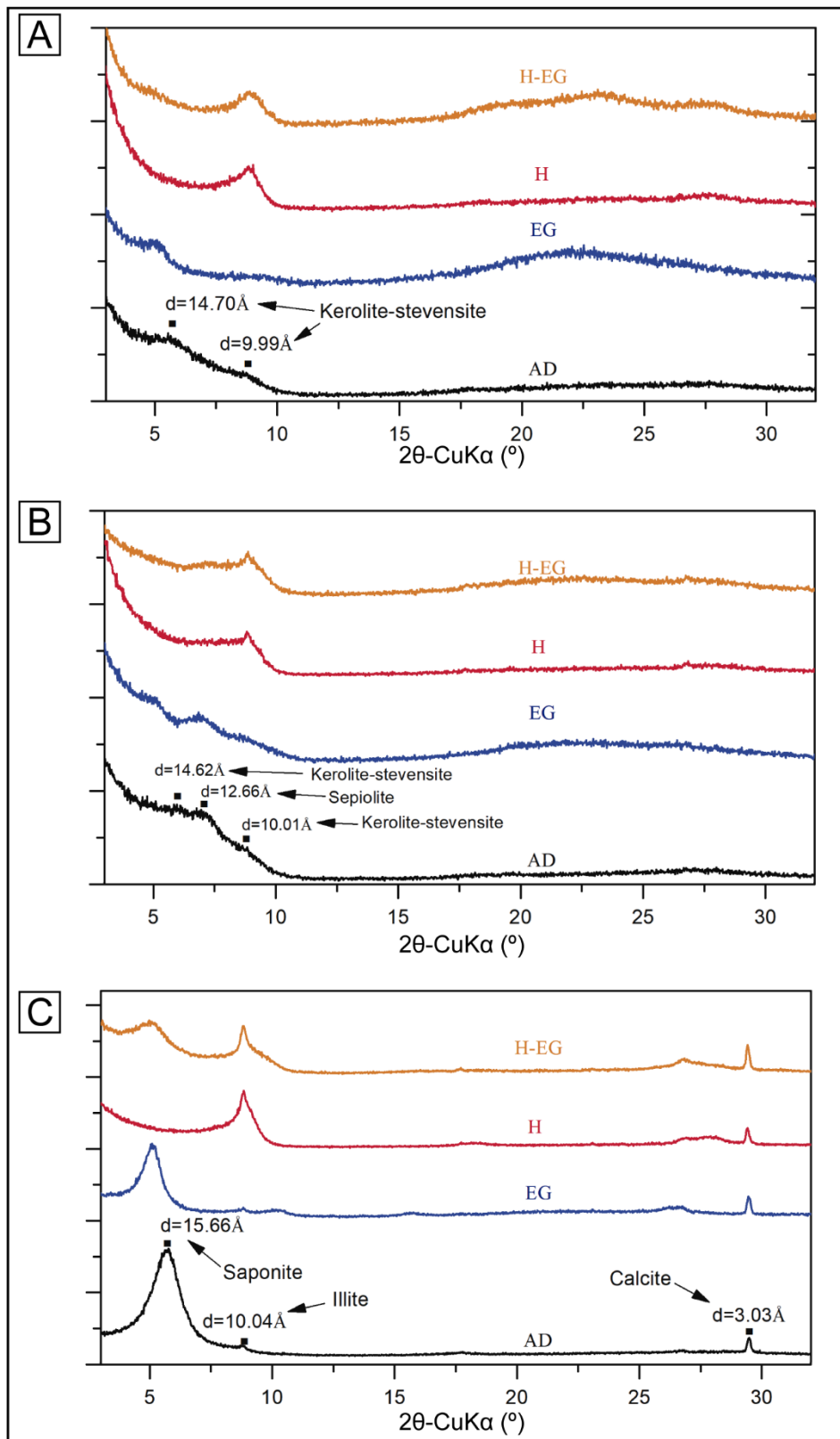


Figure 6. XRD patterns of the oriented samples of clay fraction (<2  $\mu\text{m}$ ). AD - air-dried (black line); EG - solvated with ethylene glycol (blue line); H - heated at 500 °C (red line); H-EG - solvated with ethylene glycol the heated sample (orange line), based on Christidis and Koutsopoulou (2013) methodology. A) Representative diffractogram from the pinkish intraclastic lutites composed by the kerolite-stevensite mixed layer. B) Representative diffractogram from the pinkish intraclastic lutites composed by the kerolite-stevensite mixed layer and sepiolite. C) Representative diffractogram of the clay associated to carbonates composed by saponite and illite.

Table 2. Average ranges and median of chemical Electron microprobe point analyses (oxide wt%) in Mg-Clays from the Magnesian Unit, and their crystallochemical formulas (based on 22 oxygens).

Pinkish intraclastic lutites					
n=70					
	Min. - Max. (%)	M <sub>d</sub> (%)		Min. - Max. (%)	M <sub>d</sub> (%)
SiO <sub>2</sub>	49.63 - 57.10	53.86	Si	7.52 - 8.00	7.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7 - 5.26	1.36	Al iv	0.0 - 0.48	0.09
MgO	20.99 - 27.43	25.01	Al vi	0.0 - 0.61	0.15
K <sub>2</sub> O	0.14 - 1.46	0.43	Mg	4.66 - 5.89	5.48
CaO	0.11 - 0.96	0.37	K	0.03 - 0.28	0.08
TiO <sub>2</sub>	0.0 - 0.97	0.03	Ca	0.02 - 0.15	0.06
Na <sub>2</sub> O	0.02 - 0.21	0.08	Ti	0.0 - 0.11	0.0
FeO	0.05 - 2.13	0.25	Na	0.01 - 0.06	0.02
MnO	0.0 - 0.08	0.00	Fe	0.01 - 0.27	0.03
F	0.19 - 1.26	0.51	Mn	0.0 - 0.01	0.0
Total	80.16 - 86.62	82.40			

Calcareous crust					
n=42					
	Min. - Max. (%)	M <sub>d</sub> (%)		Min. - Max. (%)	M <sub>d</sub> (%)
SiO <sub>2</sub>	48.89 - 53.54	52.15	Si	7.43 - 8.00	7.79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.84 - 8.58	5.29	Al iv	0.48 - 1.09	0.75
MgO	15.8 - 26.06	19.93	Al vi	0.0 - 0.57	0.21
K <sub>2</sub> O	0.15 - 2.07	0.57	Mg	3.62 - 5.07	4.44
CaO	0.25 - 1.51	0.61	K	0.03 - 0.4	0.11
TiO <sub>2</sub>	0.03 - 0.36	0.12	Ca	0.04 - 0.25	0.10
Na <sub>2</sub> O	0.02 - 0.15	0.06	Ti	0.0 - 0.4	0.01
FeO	0.57 - 4.97	1.41	Na	0.01 - 0.04	0.02
MnO	0.0 - 0.05	0.01	Fe	0.07 - 0.63	0.18
F	0.5 - 1.29	0.75	Mn	0.0 - 0.01	0.00
Total	80.04 - 83.08	81.04			

**Calcareous crusts.** This lithofacies is associated with the Mg-clays forming crusts that replace the clayey material. This material is macroscopically massive, light to very light brown in color, and resemble friable sands with a variable degree of cementation, showing locally up-to 2 mm width calcified rhizolites.

The carbonate is composed of calcite (LMC) ranging from 75-86% with traces of mica, quartz and feldspars. The content of phyllosilicates is variable (up-to 20%) composed of kerolite-Mg-smectite mixed layer. Commonly the Mg-smectite is stevensite but in carbonates in the boundary between the Lower Detrital Unit and the

Magnesian Unit the mineralogical assemblage is different formed by mostly Mg-smectite, identified as saponite (Fig. 6C) and illite.

Table 3. Average ranges and median of chemical Electron microprobe point analyses (oxide wt%) in calcites (LMC) from the Magnesian Unit.

Pinkish intraclastic lutites					
n=70					
	Min. - Max. (%)	M <sub>d</sub> (%)		Min. - Max. (%)	M <sub>d</sub> (%)
SiO <sub>2</sub>	49.63 - 57.10	53.86	Si	7.52 - 8.00	7.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7 - 5.26	1.36	Al iv	0.0 - 0.48	0.09
MgO	20.99 - 27.43	25.01	Al vi	0.0 - 0.61	0.15
K <sub>2</sub> O	0.14 - 1.46	0.43	Mg	4.66 - 5.89	5.48
CaO	0.11 - 0.96	0.37	K	0.03 - 0.28	0.08
TiO <sub>2</sub>	0.0 - 0.97	0.03	Ca	0.02 - 0.15	0.06
Na <sub>2</sub> O	0.02 - 0.21	0.08	Ti	0.0 - 0.11	0.0
FeO	0.05 - 2.13	0.25	Na	0.01 - 0.06	0.02
MnO	0.0 - 0.08	0.00	Fe	0.01 - 0.27	0.03
F	0.19 - 1.26	0.51	Mn	0.0 - 0.01	0.0
Total	80.16 - 86.62	82.40			

Calcareous crust					
n=42					
	Min. - Max. (%)	M <sub>d</sub> (%)		Min. - Max. (%)	M <sub>d</sub> (%)
SiO <sub>2</sub>	48.89 - 53.54	52.15	Si	7.43 - 8.00	7.79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.84 - 8.58	5.29	Al iv	0.48 - 1.09	0.75
MgO	15.8 - 26.06	19.93	Al vi	0.0 - 0.57	0.21
K <sub>2</sub> O	0.15 - 2.07	0.57	Mg	3.62 - 5.07	4.44
CaO	0.25 - 1.51	0.61	K	0.03 - 0.4	0.11
TiO <sub>2</sub>	0.03 - 0.36	0.12	Ca	0.04 - 0.25	0.10
Na <sub>2</sub> O	0.02 - 0.15	0.06	Ti	0.0 - 0.4	0.01
FeO	0.57 - 4.97	1.41	Na	0.01 - 0.04	0.02
MnO	0.0 - 0.05	0.01	Fe	0.07 - 0.63	0.18
F	0.5 - 1.29	0.75	Mn	0.0 - 0.01	0.00
Total	80.04 - 83.08	81.04			

The calcite occurs as macrocrystalline (Fig. 7A) or fibrous radiaxial aggregates (Fig. 7B), ranging in size from 0.1 to 1.8 mm. They are heterogeneously recrystallized and locally coalesced with interstitial clay minerals. The original groundmass is commonly replaced and/or displaced by fibrous radiaxial calcite aggregates. These aggregates show prismatic fibers of 15 μm diameter and pyramidal terminations that could be seen in detail by the SEM (Fig. 7C). In addition, they frequently have cores composed by detrital grains or clay peloids, and inclusions of quartz, k-feldspar or clay matrix. Locally, the coalesced fibrous radiaxial calcite aggregates preserved a lenticular-shaped porosity, which is similar to the gypsum pseudomorphs (Fig.

7D). Local concentrations of prismatic barite occur as a minor diagenetic constituent (Fig. 7E). Under the SEM the Mg-clays have a honeycomb microfabric (Fig. 7F).

The chemical composition for clays replaced by carbonates shows a high content of MgO (15.8 – 26.06%), and a relative low content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.84 – 8.58%) and a median of 5.29% (Table 2). The calcite has a SO<sub>2</sub> content between 0 and 1.42% (Table 3).

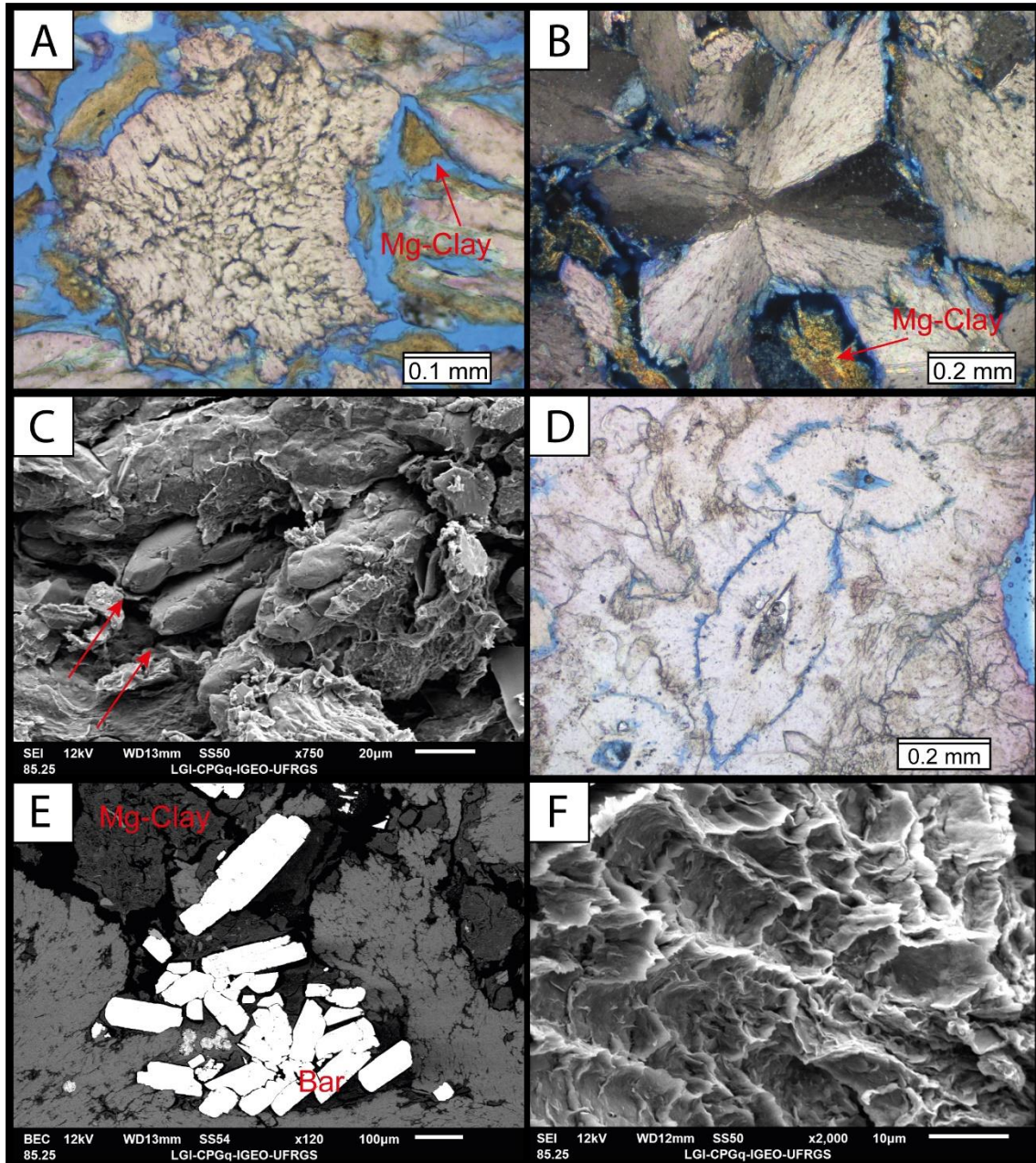


Figure 7. Features of carbonates associated to the pinkish intraclastic lutites. A and B) Typical calcite occurrences as macrocrystalline (PL) and fibrous radiaxial (XPL) with interstitial clay matrix (Mg-Clay), respectively (stained pink). C) Fibrous radiaxial calcite aggregates showing prismatic fibers highlighted by red arrows (SEM). D) Coalesced fibrous radiaxial calcite aggregates with a lenticular-shaped porosity preserved (PL). E) Concentrations of prismatic barite (Bar) cementing porosities in the clay matrix (SEM – backscattered); F) Smectite honeycomb-like microfabric (SEM).



## DISCUSSION

### *Depositional Environment*

Lake levels may periodically fall to dryness in closed-basin carbonate lakes and saline playas where evaporation sometimes exceed inflow. Lacustrine regression leads subaerial exposure, which results in the formation of palustrine facies. The emersion results in the development of soils and may cause the formation of desiccation cracks and the intrasedimentary growth of saline minerals (Verrecchia, 2007; Armenteros, 2010). Authigenic Mg-clay minerals develop as early evaporative precipitates in saline lacustrine and palustrine settings with high pH, where they occur in association with carbonates (Last, 1990; Calvo et al., 1999; De Boever et al., 2017)

The lacustrine facies associations described in the Madrid Basin show great variation from Lower to Upper Miocene, and the previous models indicate significantly change in the hydrologic and depositional patterns of the lake systems through time (Calvo et al., 1995, 1996).

The base of the Intermediate Unit is marked by the input of detrital deposits, defined as Low Detrital Unit (Pozo and Casas, 1999; Alonso-Zarza et al., 2004). In the studied area, these deposits, composed of sandstones, mudstones and dolostones, are interpreted as deltaic deposits formed by the progradation of alluvial fan systems toward the basin center (Pozo and Casas, 1997, 1999). The lacustrine facies in the Intermediate Unit consist predominantly of carbonate and gypsum developed in the mudstones of the marginal areas of the lake system (Calvo et al., 1996). These mudstones, also named "Magnesian Unit" by Pozo and Casas (1995) in reference to its high Mg content, are interpreted as dry mudflat to palustrine deposits formed in a saline-alkaline lake margin, related to alluvial processes (Pozo and Casas, 1999; Pozo and Calvo, 2015). In the studied area, the Magnesian Unit occurs in all sections with intercalated carbonates. The main features described for this unit are the clastic texture of isotropic intraclasts, usually surrounded by continuous birefringent coatings, bioturbations, and the desiccation cracks, in which corroborated the interpretation of episodes of alternating expansion/contraction, variation in detrital input, subaerial exposure, and development of pedogenetic processes of palustrine setting (Pozo and Casas, 1999; Pozo and Calvo, 2015).

### *Lower Detrital Unit*

The predominance in this unit of siliciclastic facies made up of sandstones and mudstones indicates the existence of detrital inputs related to alluvial fan and deltaic facies that introduce the sediments into a lacustrine-palustrine margin. Both the bulk sample and the clay fraction show a mineralogical association with a predominance of inherited minerals. In the phyllosilicates, the contents of illite-mica, smectite and kaolinite stand out. The existence of dioctahedral and trioctahedral minerals suggests that part of the smectites are trioctahedral (saponite) and therefore the result of authigenesis by transformation of inherited dioctahedral smectites in a magnesium-rich medium (Pozo e Casas, 1999; Pozo e Calvo, 2015).

Associated to detrital lithofacies the main carbonate is dolomite, occurring in distinctive forms. In the first, it occurs replacing the mudstones with different habits (oval, radial, and occasionally rhombohedral) and dark cores (clay inclusions). In the second, the dolomite crystals are arranged in coarse mosaics with limpid aspect (without inclusions) that occur filling secondary pores. The occurrence of dolomite in environments where the solutions are Mg-rich, saline, and alkaline is common (Calvo et al., 1995; Casado et al., 2014). These deposits probably developed during periods of lower water supply, which was gradually concentrated by evaporation (Calvo et al., 1995).

### *Magnesian Unit*

Authigenic clay minerals predominate, mainly kerolite-stevensite mixed layers in the pinkish intraclasts lutites and saponite in the green lutites, in both very subordinately sepiolite. At low content, illite and traces of kaolinite have been identified as inherited minerals. The analysis of the kerolite-stevensite mixed layers shows that there are samples rich in either kerolite or stevensite but also some with similar proportions of the two components as also described by Martin de Vidales (1991) and Pozo and Casas (1999). The formation of interstratified kerolite-stevensite is interpreted as a product of the increase in salinity and pH during early diagenetic and/or edaphic processes in a genetic sequence of kerolite → mixed-layers kerolite-stevensite → stevensite, in which the kerolite formation is associated to neoformation from Si-Mg gels in a palustrine environment (Pozo e Casas, 1999; Pozo e Calvo, 2015). The abundant pedogenic features observed in these deposits corroborate the palustrine environment context, which is influenced by the high Mg content and alkaline

pH of the water, as well as by the silica-laden groundwater input (Pozo e Casas, 1999; Pozo e Calvo, 2015).

The representative structural formula inferred from the mixed-layers kerolite-stevensite mean value determined by EMPA is:  $(K_{0.08}Ca_{0.06}Na_{0.02}) (Si_{7.91}Al_{0.09})_{IV} (Mg_{5.48}Al_{0.15}Fe_{0.03}\square_{0.34})_{VI} (O_{20}(OH)_4)$ . The presence of sepiolite suggests that the chemistry of the water has changed, the high Mg and Si concentrations could be related to groundwater concentrations near the surface or to cyclical flooding, followed by solution concentrations through evaporation (Galán and Pozo, 2011).

The associated calcareous crust contains varying proportions of clays, most often composed of kerolite-stevensite mixed layers, although occasionally they may be composed of saponite when the carbonate is on top of the Lower Detrital Unit materials at the base of the Magnesian Unit. The structural formula from a representative analysis from a saponite related carbonate is  $(K_{0.08}Ca_{0.05}Na_{0.02}) (Si_{7.8}Al_{0.2})_{IV} (Mg_{4.47}Al_{0.8}Fe_{0.14})_{VI} (O_{20}(OH)_4)$ , showing higher Al values in relation to the mixed-layers. The saponite is an Al-bearing clay that occurs in areas nearby the lake, commonly associated with a dry mudflat (Pozo e Calvo, 2018; Pozo e Calvo, 2015). Its origin is due to the interaction of colloidal Al-smectites from runoff and the Mg-rich waters from the lake, as suggested by Pozo and Casas (1999).

#### *Calcite pseudomorphs*

In the pinkish intraclastic lutites, calcite crystals occur in different habits, which are similar to the gypsum morphologies obtained in the laboratory by Cody and Cody (1988). The experiment was developed in a clay-rich environment, with moderate salinity, pH greater than 7.5 and was characterized by temperature variation and the presence of an analogous amount of terrestrial humic acids, which influenced the morphologies of intrasediment displacive gypsum crystals. The hemi-bipyramidal habit dominates precipitation at low temperatures ( $\leq 15^{\circ}C$ ), whereas the lenticular habit is more common at higher temperatures ( $\geq 35^{\circ}C$ ). As the concentration of organic compounds increases, the crystals become less elongate and penetration twinning develops. Secondary complex nucleation occurs near twin faces as rosette and rosette like aggregates form, and elongate prisms grow best at low temperatures in the absence of habit-modifying organics (Cody and Cody, 1988; Warren, 2016).

The main morphologies present in the pinkish intraclastic lutites are the arrow-head twin (Fig. 8A), hemi-bipyramidal twin (Fig. 8B), prismatic, and the most common form, lenticular (Fig. 8C), with both habits occurring together in the most samples. The

gypsum growth probably took place at two different times and environmental conditions in the studied area, one with a higher temperature and the other with a lower temperature. However, variations in the length of the morphologies were not observed, indicating a small or absent influence of variations in the humic acids. The displacive growth of interstitial gypsum in fine-grained sediments with different crystalline shapes and sizes developed mainly in a mudflat environment through evaporation and capillarity from the water table (Chivas, 2007; Armenteros, 2010; Kendall, 2010), which agrees with the environmental interpretation for the studied area.

Due to the high solubility of evaporites under the influence of diluted meteoric waters, the process of gypsum calcitization is prevalent during meteoric diagenesis, which requires a supply of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^-$  as well as the removal of  $\text{SO}_2$ . The calcitization of evaporites can preserve the original evaporite morphology and even the internal structure (true pseudomorph) (Armenteros, 2010). Thus, even though gypsum crystals were not detected in these facies, the lenticular molds, morphologies, and chemical data collected from the calcite with a considerable amount of  $\text{SO}_2$  (1.52%) support the hypothesis that gypsum was replaced by low-Mg calcite during early diagenesis. The presence of older salt near the land surface typically contributes with significant amount of solutes to continental drainage inflows in endorheic depressions, and their recycling is quite relevant for the formation of continental evaporite basins (Calvo and Pozo, 2015). Considering that at the base of the Intermediate Unit is marked by the infiltration of detrital deposits over lacustrine materials from the top of the Lower Unit (Alonso-Zarza et al., 2004), the recycling from the previous evaporites can be a good source to sulfate formation.

In the calcareous crusts associated to the pinkish intraclastic lutites, the low-Mg calcite occurs as macrocrystalline or fibrous radiaxial aggregates replaced and/or displaced the clay matrix. The fibrous radiaxial calcite aggregates have rosette like gypsum crystals morphology (Fig. 8D). Some of them were heterogeneously recrystallized, losing the original fibrous fabric. Locally, the coalesced fibrous radiaxial calcite aggregates preserved a lenticular-shaped porosity, which are similar to the gypsum pseudomorphs from the pinkish intraclastic lutites (Fig 7E). In contrast to the calcite from the clayey facies, the chemical data revealed a lower  $\text{SO}_2$  content, with a median of 0.32% and some samples with no value. Based on this data, three hypotheses can be established: (1) either all of the  $\text{SO}_2$  was lost during diagenesis, (2) not all calcite crystals are gypsum pseudomorphs and were formed by precipitation during the early stages of brine concentration and evaporation (Warren, 1996;

Gierlowski-Kordesch, 2010), or (3) the calcite fibrous radiaxial may be the result of dedolomitization (Cañaveras et al., 1996)

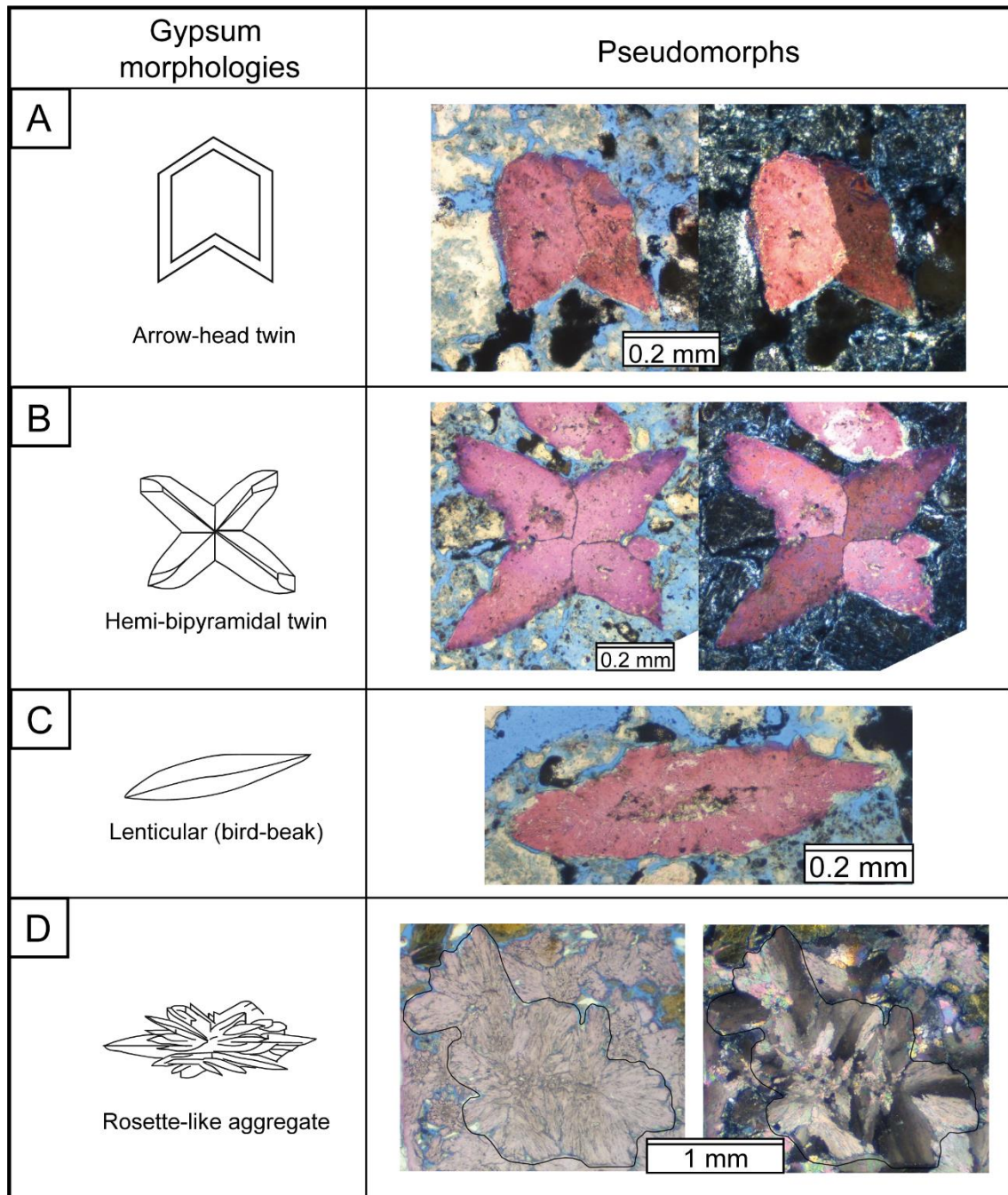


Figure 8. Morphologies of calcite pseudomorph after gypsum in the Esquivias deposit of the Madrid Basin. A) Arrow-head twin. B) Hemi-bipyramidal twin. C) Lenticular. D) Rosette like morphology.

At the top of the Intermediate Unit, in the northern portion of the Madrid Basin, Rossi and Cañaveras, (1999) described pseudospherulitic (PFC) mosaics in lacustrine-palustrine carbonates. Despite the similarities in the morphologies, the authors described dolomite inclusions within PFC crystals and calcite rhombic habits.

These characteristics were not seen in the studied samples herein, thus the PFC hypothesis unlikely.

*Is the Miocene of Madrid Basin an analogous for Brazilian Pre-Salt deposits?*

As well as Madrid Basin, the Pre-Salt deposits in the continental Brazilian margin occur in a very similar environment of continental lakes where the evaporation produces highly alkaline and saturated waters (Tosca and Wright, 2015; Wright and Barnett, 2015). The Pre-Salt deposits constitute an unusual succession arranged cyclically of three main facies, which comprise laminated Mg-clays, calcite spherulites, and shrubs (Wright and Barnett, 2015). The Mg-clays are a common product from alkaline lake systems (Tosca and Wright, 2015) and occur as stevensite, kerolite, saponite, sepiolite, and kerolite-stevensite mixed layers which probably reflects the variation in the chemical conditions of the water (da Silva et al., 2021; Carramal et al., 2022; Netto et al., 2022; Netto et al., 2022). Based on experimental evidence, some authors have proposed that these Mg-clays were initially formed as gels (Tosca and Wright, 2015; Wright and Barnett, 2015), as well as for the Mg-clays precipitation in the Madrid Basin (Pozo and Casas, 1999).

Even though the same species of Mg-clays occur in both deposits, there are differences that should be considered. Netto et al. (2022) observed that the higher degree of diagenesis in the Pre-Salt lithologies justifies the textural homogenization of the magnesian clays. On the other hand, the kerolite-stevensite mixed-layers of the Madrid Basin present a notable textural variation, such as the colloform morphologies and common desiccation features, indicating a palustrine environment. Beyond the highest degree of diagenesis, the Pre-Salt Mg-clays occur generally laminated (Herlinger et al., 2017; Lima and De Ros, 2019; da Silva et al., 2021; Carramal et al., 2022) and without any pedogenetic texture, what indicates that the deposits have not gone through periods of exposure. Based on petrographic evidence, Carramal et al. (2022) suggest that the Mg-clays were deposited as clay-size lamellar crystals and were already laminated when the calcite spherulites precipitated. The colloform morphologies were not observed in the studied samples, but were constantly described in the literature for the kerolite-stevensite mixed-layers of the same unit (Pozo and Casas, 1999). Besides, as observed by XRD analysis, the Mg-clays from Madrid Basin have a poor crystallinity, which difficult their characterization, while the Pre-Salt

samples are usually more crystalline (Silva et al., 2021; Carramal et al., 2022; Netto et al., 2022).

The low-Mg calcite of the studied deposits is a pseudomorph after gypsum in pinkish intraclastic lutites and carbonates associated. The divergent calcite genesis of the both deposits refutes the idea that the Madrid Basin is a Pre-Salt analogue, since the fascicular calcite of the Brazilian Pre-Salt deposits precipitated under syngenetic conditions at the water-sediment interface and the calcite spherulites precipitated under eodiagenetic conditions, displacing, and replacing the Mg-clays matrix (e.g. Wright e Barnett, 2015; Herlinger et al., 2017; Lima and De Ros, 2019; Wright, 2022). The Mg-clays-rich beds in the lake system of the Madrid Basin are underside by evaporite deposits (Ordóñez et al., 1991; Calvo et al., 1996; Alonso-Zarza et al., 2004), which directly influences the precipitation of carbonates through pseudomorphs, whereas, in the Pre-Salt deposits, there is no influence of the salt layers to the development of the calcite aggregates and also no evidence of pseudomorphs, or even salt crystals (Tosca and Wright, 2015).

## CONCLUSION

- The integrated petrographic and geochemical study of the Intermediate Unit, Miocene of the Madrid Basin, allow to identify the influence of diagenesis in development of calcite pseudomorphs after gypsum in lacustrine and palustre systems.
- The main Mg-clay of the the pinkish intraclastic lutites lithofacies is the kerolite-stevensite mixed layers. Its representative structural formula is:  $(K_{0.08}Ca_{0.06}Na_{0.02})(Si_{7.91}Al_{0.09})_{IV}(Mg_{5.48}Al_{0.15}Fe_{0.03}\square_{0.34})_{VI}(O_{20}(OH)_4)$ .
- The presence of evaporites in the Lower Unit (Miocene, Madrid Basin) may have contributed to the development of interstitial gypsum in the the the pinkish intraclastic lutites lithofacies, which formed in a dry mudflat environment by evaporation and capillarity from the water table. The process of gypsum calcitization occurred during meteoric diagenesis due the high solubility of the gypsum, preserving the original morphologies, such as arrow-head twin, hemi-bipyramidal twin, prismatic, and the most common form, lenticular.
- The associated carbonates are composed mainly of low-Mg calcite fibrous radiaxial aggregates, with residual Mg-clays from the matrix which are principally composed by kerolite-stevensite mixed-layers or saponite. The

representative structural formula for saponite is  $(K_{0.08}Ca_{0.05}Na_{0.02})(Si_{7.8}Al_{0.2})_{IV}(Mg_{4.47}Al_{0.8}Fe_{0.14})_{VI}(O_{20}(OH)_4)$ .

- The origin of the fibrous radial aggregates could be the result of precipitation under evaporitic conditions, dedolomitization or pseudomorphs after rosette-like gypsum.
- The Magnesian Unit of Madrid Basin may be considered a geochemical analogous for the Brazilian Pre-Salt deposits with regard to the precipitation of Mg-clays. The features may represent that both had similar evolutions in the geochemistry of the lake water. Although, the studied area has the clay fraction with poor crystallinity, pedogenetic features, and the development of calcite pseudomorphs after gypsum, which are all absent in the Pre-Salt deposits. Additionally, the Mg clays deposits of the Madrid Basin form a narrow strip located strictly on the edges of the lake, while the Mg clays of the Pre-Salt are distributed over a wide space along the basin.
- The intercalated Mg-clays and carbonates deposits of the Intermediate Unit (Miocene, Madrid Basin) at Esquivias are an excellent site to study the saline alkaline lacustrine system. The improving in the knowledge of the relations between Mg-clays and carbonates is fundamental to better understand how this system works.

## **ACKNOWLEDGMENTS**

This study was developed as part of the first author's Master's thesis research at Rio Grande do Sul Federal University (UFRGS). The authors are very grateful to Project "Study and Characterization of Pre-Salt Clay Levels and Analogues" and Petrobras for allowing us to publish this paper and for funding it as well as to the Petrology and Geochemistry Center (CPGq) and the Postgraduate Geosciences Program at UFRGS for their assistance and use of their laboratories. We are also grateful to Susan M. Drago and Daniel T. Vieira for all contributions and analytical support.



## REFERENCES

- Alonso-Zarza, A.M., 2003. Palaeoenvironmental significance of palustrine carbonates and calcretes in the geological record. *Earth-Science Reviews* 60, 261–298.
- Alonso-Zarza, A.M., Calvo, J.P., Silva, P.G., Torres, T., 2004. Cuenca del Tajo. *Geología de España* 556–561.
- Alonso-Zarza, A.M., Wright, V.P., 2010. Palustrine Carbonates. In: Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Eds.), *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes, Developments in Sedimentology*. Elsevier, 103–131.
- Armenteros, I., 2010. Diagenesis of Carbonates in Continental Settings. In: Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Eds.), *Carbonates in Continental Settings: Geochemistry, Diagenesis and Applications, Developments in Sedimentology*. Elsevier, 61–151.
- Bailey, S.W., 1980. Structures of Layer Silicates. In: Brindley, G.W., Brown, G. (Eds.), *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1–124.
- Bristow, T.F., Kennedy, M.J., Morrison, K.D., Mrofk, D.D., 2012. The influence of authigenic clay formation on the mineralogy and stable isotopic record of lacustrine carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 90, 64–82.
- Bullock, P., Fedoroff, N., Jongerius, A., Stoops, G., Tursina, T., 1985. *Handbook for soil thin section description*. Waine Research.
- Calvo, J.P., Alonso-Zarza, A.M., García del Cura, M.A., 1989. Models of miocene marginal lacustrine sedimentation in response to varied depositional regimes and source areas in the Madrid Basin (Central Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 70, 199–214.
- Calvo, J.P., Alonso-Zarza, A.M., García del Cura, M.A., Ordóñez, S., Rodríguez-Aranda, J.P., Sanz Montero, M.E., 1996. Sedimentary evolution of lake systems through the Miocene of the Madrid Basin: paleoclimatic and paleohydrological constraints. In: Friend, P.F., Dabrio, C.J. (Eds.), *Tertiary Basins of Spain*. Cambridge University Press, 272–277.
- Calvo, J.P., Blanc-Valleron, M.M., Rodríguez-Aranda, J.P., Rouchy, J.M., Sanz, M.E., 1999. Authigenic Clay Minerals in Continental Evaporitic Environments. In: Thiry, M., Simon-Coinçon, R. (Eds.), *Palaeoweathering, Palaeosurfaces and Related Continental Deposits*. Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, 129–151.
- Calvo, J.P., Daams, R., Morales, J., López Martínez, N., Agustí, J., Anadón, P., Armenteros, I., Cabrera, L., Civiš Llovera, J., Corrochano, A., 1993. Up-to-date Spanish continental Neogene synthesis and paleoclimatic interpretation. *Revista de La Sociedad Geológica de España* 6, 29–40.
- Calvo, J.P., Jones, B.F., Bustillo, M., Fort, R., Alonso-Zarza, A.M., Kendall, C., 1995. Sedimentology and geochemistry of carbonates from lacustrine sequences in the Madrid Basin, central Spain. *Chemical Geology* 123, 173–191.

- Calvo, J.P., Pozo, M., 2015. Geology of magnesian clays in sedimentary and non-sedimentary environments. In: Pozo, M., Galán, E. (Eds.), *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*, 2. Digilabs - Bari, Italy, 123–174.
- Cañaveras, J.C., Sánchez-Moral, S., Calvo, J.P., Hoyos, M., Ordóñez, S., 1996. Dedolomites associated with karstification. An example of early dedolomitization in lacustrine sequences from the Tertiary Madrid basin, central Spain. *Carbonates and Evaporites* 11, 85–103.
- Carminatti, M., Wolff, B., Gamboa, L., 2008. New exploratory frontiers in Brazil. Presented at the 19th World Petroleum Congress, OnePetro.
- Carramal, N.G., Oliveira, D.M., Cacela, A.S.M., Cuglieri, M.A.A., Rocha, N.P., Viana, S.M., Toledo, S.L.V., Pedrinha, S., de Ros, L.F., 2022. Paleoenvironmental insights from the deposition and diagenesis of Aptian pre-salt magnesium silicates from the Lula Field, Santos Basin, Brazil. *Journal of Sedimentary Research* 92, 12–31.
- Carroll, A.R., Bohacs, K.M., 1999. Stratigraphic classification of ancient lakes: Balancing tectonic and climatic controls. *Geology* 27, 99–102.
- Casado, A.I., Alonso-Zarza, A.M., La Iglesia, Á., 2014. Morphology and origin of dolomite in paleosols and lacustrine sequences. Examples from the Miocene of the Madrid Basin. *Sedimentary Geology* 312, 50–62.
- Chang, H.K., Kowsmann, R.O., Figueiredo, A.M.F., Bender, A., 1992. Tectonics and stratigraphy of the East Brazil Rift system: an overview. *Tectonophysics* 213, 97–138.
- Chivas, A.R., 2007. Terrestrial Evaporites. In: Nash, D.J., McLaren, S.J. (Eds.), *Geochemical Sediments and Landscapes*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 330–364.
- Christidis, G.E., Koutsopoulou, E., 2013. A simple approach to the identification of trioctahedral smectites by X-ray diffraction. *Clay Minerals* 48, 687–696.
- Clauer, N., Fallick, A.E., Galán, E., Pozo, M., Taylor, C., 2012. Varied crystallization conditions for Neogene sepiolite and associated Mg-clays from Madrid Basin (Spain) traced by oxygen and hydrogen isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 94, 181–198.
- Cody, R.D., Cody, A.M., 1988. Gypsum nucleation and crystal morphology in analog saline terrestrial environments. *Journal of Sedimentary Research* 58, 247–255.
- Cuadros, J., Fiore, S., Huertas, F.J., 2010. Introduction to Mixed-Layer Clay Minerals. In: Fiore, S., Cuadros, J., Huertas, F.J. (Eds.), *Interstratified Clay Minerals: Origin, Characterization and Geochemical Significance*, 1. Digilabs - Bari, Italy, 1–10.
- Cuevas, J., De La Villa, R.V., Ramirez, S., Petit, S., Meunier, A., Leguey, S., 2003. Chemistry of Mg Smectites in Lacustrine Sediments from the Vicalvaro Sepiolite Deposit, Madrid Neogene Basin (Spain). *Clays and Clay Minerals* 51, 457–472.

- da Silva, M.D., Gomes, M.E.B., Mexias, A.S., Pozo, M., Drago, S.M., Célia, R.S., Silva, L.A.C., Netto, P., Gomes, L.B., Porcher, C.C., Dani, N., Driemeyer, D., Ramnani, C.W.D., Santos, J.F., 2021. Mineralogical Study of Levels with Magnesian Clay Minerals in the Santos Basin, Aptian Pre-Salt Brazil. *Minerals* 11, 970.
- De Boever, E., Brasier, A.T., Foubert, A., Kele, S., 2017. What do we really know about early diagenesis of non-marine carbonates? *Sedimentary Geology* 361, 25–51.
- De Vicente, G., Cloetingh, S., Van Wees, J.D., Cunha, P.P., 2011. Tectonic classification of Cenozoic Iberian foreland basins. *Tectonophysics* 502, 38–61.
- De Vicente, G., González-Casado, J.M., Muñoz-Martín, A., Giner, J., Rodríguez-Pascua, M.A., 1996. Structure and Tertiary evolution of the Madrid basin. In: Friend, P.F., Dabrio, C.J. (Eds.), *Tertiary Basins of Spain*. Cambridge University Press, 263–267.
- Deocampo, D.M., Jones, B.F., 2014. Geochemistry of Saline Lakes. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 437–469.
- Dickson, J., 1966. A modified staining technique for carbonates in thin section. *Nature* 205, 587–587.
- Farias, F., Szatmari, P., Bahniuk, A., França, A.B., 2019. Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications. *Marine and Petroleum Geology* 105, 251–272.
- Flügel, E., Munnecke, A., 2010. *Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application*. Springer.
- Freytet, P., Verrecchia, E.P., 2002. Lacustrine and palustrine carbonate petrography: an overview. *Journal of Paleolimnology* 27, 221–237.
- Galán, E., Pozo, M., 2011. Palygorskite and Sepiolite Deposits in Continental Environments. Description, Genetic Patterns and Sedimentary Settings. *Developments in Clay Science*. Elsevier, 125–173.
- García-Romero, E., Barrios, M.S., Revuelta, M.A.B., 2004. Characteristics of a Mg-palygorskite in Miocene rocks, Madrid Basin (Spain). *Clays and Clay Minerals* 52, 484–494.
- Gierlowski-Kordesch, E.H., 2010. Lacustrine Carbonates. In: Alonso Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Eds.), *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes*, *Developments in Sedimentology*. Elsevier, 1–101.
- Gomes, J.P., Bunevich, R.B., Tedeschi, L.R., Tucker, M.E., Whitaker, F.F., 2020. Facies classification and patterns of lacustrine carbonate deposition of the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazilian Pre-salt. *Marine and Petroleum Geology* 113, 104176.

- Guggenheim, S., 2015. Introduction to Mg-rich clay minerals: Structure and composition. In: Pozo, M., Galán, E. (Eds.), *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*, 2. Digilabs - Bari, Italy, 1–62.
- Herlinger, R., Zambonato, E.E., De Ros, L.F., 2017. Influence of Diagenesis On the Quality of Lower Cretaceous Pre-salt Lacustrine Carbonate Reservoirs from Northern Campos Basin, Offshore Brazil. *Journal of Sedimentary Research* 87, 1285–1313.
- Herranz, J., Pozo, M., 2022. Sepiolite and Other Authigenic Mg-Clay Minerals Formation in Different Palustrine Environments (Madrid Basin, Spain). *Minerals* 12, 987.
- Herranz, J., Pozo, M., 2018. Authigenic Mg-Clay Minerals Formation in Lake Margin Deposits (the Cerro de los Batallones, Madrid Basin, Spain). *Minerals* 8, 418.
- Jones, B.F., Galán, E., 1988. Sepiolite and Palygorskite. *Reviews in Mineralogy, Hydrous Phyllosilicates*. Mineralogical Society of America, Michigan, 631–674.
- Kendall, A.C., 2010. Marine Evaporites. In: James, N.P., Dalrymple, R.W. (Eds.), *Facies Models*, 4. Geological Association of Canada, 505–540.
- Klein, C., Dutrow, B. (Eds.), 2012. *Métodos analíticos e de imagem na ciência dos minerais*. Manual de Ciência Dos Minerais. Bookman.
- Lanson, B., 1997. Decomposition of Experimental X-Ray Diffraction Patterns (Profile Fitting): A Convenient Way to Study Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals* 45, 132–146.
- Last, W.M., 1990. Lacustrine dolomite—an overview of modern, Holocene, and Pleistocene occurrences. *Earth-Science Reviews* 27, 221–263.
- Lima, B.E.M., De Ros, L.F., 2019. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. *Sedimentary Geology* 383, 55–81.
- Lima, B.E.M., Tedeschi, L.R., Pestilho, A.L.S., Santos, R.V., Vazquez, J.C., Guzzo, J.V.P., De Ros, L.F., 2020. Deep-burial hydrothermal alteration of the Pre-Salt carbonate reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil: Evidence from petrography, fluid inclusions, Sr, C and O isotopes. *Marine and Petroleum Geology* 113, 104143.
- Martin de Vidales, 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, 329–342.
- Meunier, A., 2006. Why are clay minerals small? *Clay Minerals* 41, 551–566.
- Meunier, A., 2005. *Crystal Structure-Species-Crystallisation*. Clays. Springer, 1–60.
- Milani, E.J., Rangel, H.D., Bueno, G.V., Stica, J.M., Winter, W.R., Caixeta, J.M., Neto, O.P., 2007. Bacias sedimentares brasileiras: cartas estratigráficas. *Boletim de Geociências Da Petrobras* 15, 183–205.

- Moreira, J.L.P., Madeira, C.V., Gil, J.A., Machado, M.A.P., 2007. Bacia de Santos. *Boletim de Geociencias Da Petrobras* 15, 531–549.
- Netto, Paulo R. A., Pozo, M., da Silva, M.D., Gomes, M.E.B., Mexias, A., Ramnani, C.W., Parizek-Silva, Y., Borghi, L., Rios-Netto, A. de M., 2022. Paleoenvironmental Implications of Authigenic Magnesian Clay Formation Sequences in the Barra Velha Formation (Santos Basin, Brazil). *Minerals* 12, 200.
- Netto, P.R.A., Pozo, M., da Silva, M.D., Mexias, A.S., Gomes, M.E.B., Borghi, L., Rios-Netto, A.M., 2022. Authigenic Mg-clay assemblages in the Barra Velha Formation (Upper Cretaceous) from Santos Basin (Brazil): The role of syngenetic and diagenetic process. *Applied Clay Science* 216, 106339.
- Ordóñez, S., Calvo, J.P., García del Cura, M.A., Alonso-Zarza, A.M., Hoyos, M., 1991. Sedimentology of Sodium Sulphate Deposits and Special Clays from the Tertiary Madrid Basin (Spain). In: Anadón, P., Cabrera, Li., Kelts, K. (Eds.), *Lacustrine Facies Analysis*. Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, 39–55.
- Pepin, A.H.A., Bize-Forest, N., Montoya Padilla, S.J., Abad, C., Schlicht, P., de Castro Machado, A., Lima, I., de Paiva Teles, A., Tadeu Lopes, R., 2014. Pre-Salt Carbonate Reservoir Analog Selection for Stimulation Optimization. All Days. Presented at the International Petroleum Technology Conference, IPTC, Kuala Lumpur, Malaysia, IPTC-18023-MS.
- Pietzsch, R., Tedeschi, L.R., Oliveira, D.M., dos Anjos, C.W.D., Vazquez, J.C., Figueiredo, M.F., 2020. Environmental conditions of deposition of the Lower Cretaceous lacustrine carbonates of the Barra Velha Formation, Santos Basin (Brazil), based on stable carbon and oxygen isotopes: A continental record of pCO<sub>2</sub> during the onset of the Oceanic Anoxic Event 1a (OAE 1a) interval? *Chemical Geology* 535, 119457.
- Platt, N., Wright, V.P., 1991. Lacustrine carbonates: facies models, facies distributions and hydrocarbon aspects. In: Anadón, P., Cabrera, Li., Kelts, K. (Eds.), *Lacustrine Facies Analysis*, Special Publication International Association of Sedimentologists. 57–74.
- Pozo, M., Calvo, J., 2018. An Overview of Authigenic Magnesian Clays. *Minerals* 8, 520.
- Pozo, M., Calvo, J.P., 2015. Madrid Basin (Spain): a natural lab for the formation and evolution of magnesian clay minerals. In: Pozo, M., Galán, E. (Eds.), *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*, 2. Digilabs - Bari, Italy, 229–282.
- Pozo, M., Calvo, J.P., Pozo, E., Moreno, Á., 2014. Genetic constraints on crystallinity, thermal behaviour and surface area of sepiolite from the Cerro de los Batallones deposit (Madrid Basin, Spain). *Applied Clay Science* 91–92, 30–45.
- Pozo, M., Carretero, M.I., Galán, E., 2016. Approach to the trace element geochemistry of non-marine sepiolite deposits: Influence of the sedimentary environment (Madrid Basin, Spain). *Applied Clay Science* 131, 27–43.

- Pozo, M., Casas, J., 1999. Origin of kerolite and associated Mg clays in palustrine-lacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain). *Clay Minerals* 34, 395–418.
- Pozo, M., Casas, J., 1997. Interpretación palcoambiental de depósitos siliciclásticos en el sector de Esquivias (Cuenca de Madrid). *Cuadernos de geología ibérica* 22, 389–406.
- Pozo, M., Casas, J., 1995. Distribución y caracterización de litofacies en el yacimiento de arcillas magnésicas de Esquivias (Neógeno de la cuenca de Madrid). *Boletín Geológico y Minero* 106, 65–82.
- Pozo, M., Galán, E., 2015. Magnesian clay deposits: Mineralogy and origin. *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*. Digilabs, Bari, 175–228.
- Reynolds, R., 1985. NEWMOD: a computer program for the calculation of the basal diffraction intensities of mixed-layered clay minerals. *RC Reynolds* 8.
- Rogerson, M., Mercedes-Martín, R., Brasier, A.T., McGill, R.A.R., Prior, T.J., Vonhof, H., Fellows, S.M., Reijmer, J.J.G., McClymont, E., Billing, I., Matthews, A., Pedley, H.M., 2017. Are spherulitic lacustrine carbonates an expression of large-scale mineral carbonation? A case study from the East Kirkton Limestone, Scotland. *Gondwana Research* 48, 101–109.
- Rossi, C., Cañaveras, J.C., 1999. Pseudospherulitic fibrous calcite in paleo-groundwater, unconformity-related diagenetic carbonates (Paleocene of the Åger Basin and Miocene of the Madrid Basin, Spain). *Journal of Sedimentary Research* 69 (1), 224–238.
- Schreiber, B.C., Tabakh, M.E., 2000. Deposition and early alteration of evaporites: Primary evaporites and their meaning. *Sedimentology* 47, 215–238.
- Tosca, N.J., 2015. Geochemical pathways to Mg-silicate formation. In: Pozo, M., Galán, E. (Eds.), *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*, 2. Digilabs - Bari, Italy, 283–330.
- Tosca, N.J., Wright, V.P., 2015. Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: a model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil. *Geological Society, London, Special Publications* 435, 33–46.
- Varejão, F.G., Warren, L.V., Simões, M.G., Cerri, R.I., Alessandretti, L., Santos, M.G.M., Assine, M.L., 2022. Evaluation of distinct soft-sediment deformation triggers in mixed carbonate-siliciclastic systems: Lessons from the Brazilian Pre-Salt analogue Crato Formation (Araripe Basin, NE Brazil). *Marine and Petroleum Geology* 140, 105673.
- Verrecchia, E.P., 2007. Lacustrine and Palustrine Geochemical Sediments. In: Nash, D.J., McLaren, S.J. (Eds.), *Geochemical Sediments and Landscapes*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 298–329.
- Warren, J.K., 2016. Interpreting evaporite textures. *Evaporites*. Springer, 1–83.

- Warren, J.K., 1996. Evaporites, brines and base metals: What is an evaporite? Defining the rock matrix. *Australian Journal of Earth Sciences* 43, 115–132.
- Winter, W.R., Jahnert, R.J., França, A.B., 2007. Bacia de Campos. *Boletim de Geociencias Da Petrobras* 15, 511–529.
- Wright, V.P., 2022. The mantle, CO<sub>2</sub> and the giant Aptian chemogenic lacustrine carbonate factory of the South Atlantic: Some carbonates are made, not born. *Sedimentology* 69, 47–73.
- Wright, V.P., Barnett, A.J., 2015. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. *Geological Society, London, Special Publications* 418, 209–219.
- Zuffa, G.G., 1985. *Optical Analyses of Arenites: Influence of Methodology on Compositional Results. Provenance of Arenites.* Springer Netherlands, Dordrecht, 165–189.

## 9. Anexos

### 9.1. Análises de microsonda eletrônica

Análises pontuais de microsonda nos argilominerais da fácies <i>pinkish intraclastic lutites</i>											
Ponto	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	Na2O	FeO	MnO	F	Total
4/1.	24.63	1.27	53.45	0.42	0.58	0.01	0.07	0.06	0	1.1	81.58
5/1.	24.22	1.32	53.06	0.48	0.58	0	0.09	0.11	0	1.13	81
6/1.	25.63	1.22	54.61	0.42	0.54	0.03	0.09	0.08	0.01	0.93	83.55
7/1.	24.37	1.26	53.92	0.41	0.62	0	0.08	0.05	0	0.8	81.51
8/1.	25.14	1.27	54.49	0.45	0.62	0.03	0.1	0.09	0	0.9	83.1
9/1.	23.59	1.35	55.09	0.54	0.55	0.01	0.12	0.94	0	1.26	83.46
12/1.	25.01	1.25	52.72	0.51	0.39	0.02	0.06	0.05	0	0.9	80.91
16/1.	24.89	1.16	54.15	0.4	0.54	0.01	0.07	0.07	0.02	0.9	82.22
17/1.	24.8	1.18	54.51	0.44	0.36	0.01	0.07	0.1	0	1.1	82.56
18/1.	24.5	1.22	53.55	0.43	0.46	0.01	0.07	0.07	0.05	1.02	81.37
23/1.	25.4	1.13	54.45	0.49	0.46	0.01	0.06	0.09	0.04	1.17	83.31
27/1.	25.83	0.74	54.7	0.19	0.33	0.03	0.07	0.24	0	0.28	82.41
28/1.	26.68	0.77	56.76	0.23	0.36	0.01	0.02	0.17	0.02	0.45	85.46
32/1.	25.75	0.7	54.62	0.14	0.24	0.01	0.07	0.18	0.01	0.78	82.52
40/1.	21.52	4.23	54.07	1.08	0.23	0.2	0.05	1.94	0.03	0.54	83.89
41/1.	25.99	1.16	56.56	0.36	0.18	0.03	0.07	0.14	0	0.63	85.12
44/1.	24.91	2.02	56.07	0.63	0.18	0.06	0.1	0.76	0.02	0.43	85.19
45/1.	24.35	1.6	55.16	0.52	0.23	0.05	0.1	0.43	0.01	0.92	83.37
46/1.	25.66	1.25	55.18	0.41	0.25	0.02	0.07	0.33	0	0.85	84
47/1.	25.06	1.19	53.42	0.34	0.29	0.02	0.08	0.19	0	0.63	81.23
51/1.	27.43	0.77	57.1	0.23	0.14	0.01	0.04	0.23	0	0.66	86.62
52/1.	26.58	0.91	56.23	0.21	0.14	0.01	0.02	0.22	0.01	0.51	84.85
53/1.	26.7	2.84	54.92	0.17	0.11	0	0.07	0.2	0	0.57	85.6
54/1.	24.79	1.06	52.68	0.2	0.45	0.02	0.07	0.24	0	0.85	80.36
59/1.	21.09	4.94	51.48	1.35	0.26	0.25	0.08	2.13	0.02	0.4	81.99
61/1.	25	1.53	52.56	0.66	0.28	0.05	0.12	0.39	0.02	0.88	81.49
20/1.	24.36	1.22	53.43	0.36	0.96	0.04	0.15	0.26	0.08	0.60	81.46
73/1.	24.99	2.3	54.52	0.51	0.28	0.08	0.07	0.66	0	0.77	84.18
74/1.	23.9	3.73	54.22	0.84	0.32	0.09	0.02	1.06	0.01	0.8	84.98
75/1.	24.34	2.07	54.66	0.47	0.29	0.07	0.03	0.48	0	0.55	82.96
78/1.	20.99	4.96	51.63	1	0.66	0.14	0.11	1.61	0	0.32	81.42
80/1.	21.17	3.94	51.67	0.79	0.47	0.53	0.09	1.11	0.04	0.36	80.16
82/1.	21.55	5.26	50.66	1.11	0.57	0.28	0.1	2.07	0.04	0.63	82.27
85/1.	23.33	3.33	53.02	0.7	0.65	0.07	0.13	1.12	0	0.46	82.81
88/1.	25.32	0.9	53.9	0.35	0.51	0.03	0.12	0.17	0.02	0.49	81.81
90/1.	24.92	1.03	54.21	0.31	0.69	0.01	0.1	0.24	0	0.61	82.12
96/1.	25.71	0.87	51.53	0.5	0.94	0.02	0.21	0.2	0	0.39	80.38
100/1.	23.46	3.31	53.17	0.87	0.43	0.01	0.08	0.29	0	0.36	81.97
101/1.	25.1	1.03	53.23	0.27	0.48	0.02	0.1	0.16	0.03	0.42	80.84
1/2.	25.62	1.16	53.26	0.25	0.47	0.03	0.10	0.23	0.01	0.27	81.41
6/2.	23.93	3.57	53.73	0.80	0.48	0.09	0.08	0.65	0.02	0.28	83.62
7/2.	25.14	2.91	51.90	0.56	0.45	0.08	0.08	0.72	0.00	0.38	82.21
8/2.	24.07	2.27	53.04	0.34	0.47	0.03	0.09	0.36	0.00	0.32	81.01
9/2.	23.07	5.18	49.63	1.46	0.37	0.11	0.08	0.64	0.00	0.19	80.74
13/2.	26.17	1.50	52.10	0.31	0.59	0.01	0.15	0.18	0.01	0.42	81.44
15/2.	25.01	2.55	51.57	0.55	0.62	0.05	0.08	0.53	0.00	0.41	81.37
16/2.	24.26	3.33	52.80	0.84	0.63	0.13	0.12	1.15	0.02	0.59	83.88
17/2.	26.49	1.02	55.56	0.29	0.44	0.00	0.08	0.17	0.01	0.50	84.57
18/2.	26.87	1.36	52.77	0.30	0.44	0.01	0.12	0.14	0.00	0.38	82.39
20/2.	25.88	1.43	53.29	0.40	0.54	0.01	0.09	0.22	0.02	0.39	82.27
22/2.	25.24	3.06	52.79	0.57	0.63	0.05	0.11	0.72	0.00	0.27	83.43
25/2.	25.87	0.70	53.70	0.23	0.29	0.01	0.08	0.11	0.02	0.49	81.50
27/2.	26.04	0.78	54.06	0.22	0.30	0.00	0.10	0.07	0.00	0.65	82.23
28/2.	25.37	1.80	56.26	0.45	0.31	0.10	0.04	0.85	0.02	0.43	85.63
30/2.	24.89	1.32	52.47	0.40	0.32	0.02	0.06	0.32	0.05	0.33	80.17



31/2.	25.95	1.08	55.20	0.34	0.28	0.01	0.05	0.22	0.00	0.41	83.53
32/2.	27.10	1.36	55.50	0.39	0.28	0.04	0.04	0.31	0.01	0.54	85.58
33/2.	26.50	1.20	55.10	0.37	0.30	0.01	0.06	0.22	0.00	0.31	84.07
34/2.	27.11	0.92	55.79	0.28	0.29	0.01	0.06	0.14	0.01	0.53	85.13
35/2.	23.89	2.03	53.17	0.48	0.35	0.06	0.03	0.74	0.01	0.37	81.13
36/2.	24.62	1.64	54.31	0.42	0.30	0.08	0.06	0.50	0.01	0.38	82.31
38/2.	24.06	3.58	52.36	0.80	0.32	0.97	0.07	1.37	0.00	0.58	84.11
40/2.	23.22	3.11	52.59	0.88	0.34	0.17	0.05	1.54	0.03	0.31	82.24
44/2.	23.82	3.00	54.13	0.90	0.30	0.08	0.11	0.67	0.00	0.41	83.41
46/2.	26.62	1.03	55.29	0.41	0.26	0.02	0.10	0.50	0.00	0.84	85.07
47/2.	25.58	1.69	53.81	0.50	0.31	0.02	0.09	0.43	0.00	0.53	82.96
48/2.	24.62	2.59	54.60	0.86	0.33	0.10	0.07	0.70	0.00	0.37	84.24
50/2.	25.74	1.40	53.60	0.41	0.35	0.00	0.11	0.20	0.00	0.50	82.32
51/2.	24.08	2.80	53.39	0.64	0.41	0.09	0.07	0.65	0.00	0.20	82.33
52/2.	25.98	1.12	54.51	0.19	0.42	0.01	0.06	0.15	0.03	0.38	82.85

Análises pontuais de microsonda nos argilominerais na fácies de carbonatos associados											
Ponto	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	Na2O	FeO	MnO	F	Total
1/1.	20.53	4.60	52.44	0.49	0.57	0.14	0.09	1.43	0.02	0.75	81.05
2/1.	20.51	4.84	52.04	0.51	0.64	0.07	0.05	1.34	0.01	0.90	80.90
4/1.	20.16	5.20	52.61	0.41	0.53	0.15	0.03	1.19	0.01	0.69	81.00
5/1.	18.28	6.41	52.47	0.67	0.64	0.14	0.09	1.85	0.03	0.79	81.37
7/1.	19.14	5.94	51.49	0.84	1.04	0.16	0.10	1.79	0.00	0.72	81.21
8/1.	20.67	5.08	51.92	0.80	0.56	0.12	0.04	1.39	0.04	0.78	81.40
9/1.	21.35	4.37	52.49	0.37	0.46	0.09	0.04	1.05	0.00	0.91	81.14
10/1.	20.98	4.84	52.78	0.48	0.59	0.11	0.04	1.64	0.03	0.70	82.18
12/1.	22.19	3.89	53.41	0.29	0.72	0.06	0.05	0.67	0.05	0.81	82.14
14/1.	20.20	5.22	51.02	0.61	0.67	0.11	0.07	1.35	0.01	0.89	80.15
16/1.	23.06	4.03	52.87	0.17	0.36	0.03	0.06	0.57	0.00	0.57	81.73
17/1.	22.56	3.84	52.68	0.28	0.46	0.04	0.03	0.93	0.00	0.70	81.51
18/1.	20.99	4.84	52.54	0.49	0.62	0.06	0.05	1.47	0.03	0.72	81.81
22/1.	21.15	5.03	50.81	0.68	0.62	0.20	0.04	1.70	0.00	0.75	80.96
24/1.	21.72	4.32	53.39	0.32	0.38	0.09	0.04	0.90	0.04	0.70	81.90
25/1.	19.74	5.41	53.54	0.58	0.61	0.09	0.08	1.95	0.00	1.08	83.08
26/1.	21.53	4.08	52.10	0.25	0.53	0.06	0.06	0.85	0.05	1.11	80.62
27/1.	16.58	7.80	50.61	1.45	0.97	0.30	0.14	2.73	0.01	0.50	81.10
28/1.	17.34	6.20	51.45	1.04	1.50	0.15	0.14	1.99	0.02	0.66	80.51
29/1.	16.75	4.50	52.37	0.54	0.64	0.12	0.06	4.97	0.00	0.60	80.55
30/1.	21.30	4.52	52.69	0.63	0.66	0.11	0.04	1.35	0.00	0.87	82.17
34/1.	21.72	3.98	52.41	0.27	0.60	0.08	0.06	1.04	0.02	1.29	81.48
35/1.	18.20	5.92	52.44	0.85	0.69	0.18	0.07	2.03	0.00	0.63	81.02
36/1.	16.10	6.93	51.46	2.07	0.88	0.18	0.11	2.92	0.00	0.55	81.20
39/1.	16.55	6.88	51.23	1.09	0.68	0.22	0.10	3.63	0.00	0.70	81.08
40/1.	17.21	5.41	51.40	0.55	0.82	0.13	0.07	4.43	0.01	0.63	80.65
44/1.	15.80	8.58	48.97	1.29	1.51	0.25	0.15	3.00	0.01	0.58	80.15
46/1.	19.06	6.42	50.05	0.80	0.83	0.31	0.07	2.22	0.04	0.79	80.59
47/1.	22.00	4.80	50.93	0.20	0.38	0.05	0.08	0.60	0.01	0.99	80.04
48/1.	20.06	4.38	53.54	0.28	0.61	0.11	0.03	1.11	0.03	0.93	81.07
51/1.	21.55	4.80	52.77	0.15	0.49	0.06	0.03	1.01	0.05	0.81	81.72
52/1.	19.41	7.11	49.51	1.19	0.41	0.36	0.04	3.33	0.03	0.57	81.97
53/1.	19.44	6.96	51.32	0.62	0.34	0.25	0.04	1.66	0.00	0.75	81.38
54/1.	17.97	7.38	51.91	1.89	0.25	0.09	0.07	0.78	0.00	0.53	80.87
55/1.	20.07	5.63	52.19	0.41	0.30	0.10	0.08	1.13	0.01	0.67	80.60
56/1.	19.90	5.36	53.05	0.28	0.32	0.13	0.05	0.87	0.00	0.91	80.86
58/1.	19.75	5.57	51.62	0.43	0.50	0.17	0.04	1.37	0.01	0.67	80.14
59/1.	19.09	5.36	52.57	0.82	0.38	0.11	0.05	1.29	0.00	1.00	80.67
60/1.	19.95	5.12	52.46	0.37	0.31	0.12	0.02	1.12	0.04	0.84	80.36
61/1.	18.55	6.48	51.17	0.65	0.76	0.17	0.07	1.71	0.00	0.74	80.30
65/1.	19.17	8.04	48.89	0.85	0.79	0.16	0.03	1.47	0.01	0.83	80.25
68/1.	19.23	5.68	51.69	0.61	0.67	0.18	0.07	1.51	0.00	0.58	80.23

Análises pontuais de microsonda nos carbonatos da fácies <i>pinkish intraclastic lutites</i>									
Ponto	Na2O	MgO	CaO	SO2	K2O	TiO2	MnO	FeO	Total
1/1.	0.12	1.74	51.13	1.42	0.02	0.02	0.07	0.05	100
2/1.	0.10	1.74	49.49	1.46	0.04	0.02	0.03	0.18	100
3/1.	0.06	1.68	50.40	1.39	0.01	0.03	0.04	0.13	100
4/1.	0.04	1.71	50.36	1.00	0.01	0.01	0.05	0.00	100
5/1.	0.12	1.54	51.89	1.23	0.02	0.00	0.05	0.10	100
6/1.	0.04	1.55	51.19	0.96	0.03	0.00	0.12	0.20	100
7/1.	0.14	1.95	49.45	1.43	0.02	0.00	0.08	0.11	100
8/1.	0.06	2.30	48.78	1.42	0.03	0.00	0.02	0.16	100
9/1.	0.15	1.60	50.22	1.33	0.03	0.00	0.03	0.14	100
10/1.	0.06	1.66	50.08	1.46	0.04	0.02	0.10	0.10	100
11/1.	0.12	1.99	49.55	1.52	0.02	0.03	0.06	0.14	100
12/1.	0.13	2.20	47.63	1.84	0.07	0.01	0.05	0.26	100
13/1.	0.17	1.80	48.85	1.59	0.08	0.08	0.12	0.19	100
14/1.	0.12	1.90	48.18	1.32	0.09	0.03	0.14	0.18	100
15/1.	0.16	1.97	47.47	2.30	0.06	0.01	0.05	0.23	100
16/1.	0.14	1.74	48.11	1.89	0.06	0.00	0.07	0.23	100
17/1.	0.11	1.77	48.82	1.64	0.07	0.03	0.12	0.17	100
18/1.	0.21	1.81	47.68	2.19	0.10	0.05	0.04	0.23	100
19/1.	0.13	2.05	47.52	1.89	0.07	0.04	0.11	0.21	100
20/1.	0.24	1.92	48.40	2.14	0.06	0.00	0.03	0.16	100
21/1.	0.13	1.76	48.61	2.39	0.04	0.00	0.04	0.12	100
22/1.	0.20	1.89	47.81	2.05	0.06	0.03	0.03	0.21	100
23/1.	0.17	1.90	48.13	2.29	0.06	0.00	0.07	0.21	100

Análises pontuais de microsonda nos carbonatos da fácies <i>pinkish intraclastic lutites</i>									
Pontos	CuO	ZnO	Rb2O	SrO	BaO	PbO	SiO2	CO2	Total
1/1.	0.00	0.00	0.00	0.09	0.02	0	0.38	44.94	100
2/1.	0.00	0.02	0.03	0.03	0.00	0	0.76	46.08	100
3/1.	0.00	0.10	0.02	0.13	0.00	0	0.24	45.77	100
4/1.	0.00	0.00	0.02	0.09	0.00	0	0.58	46.13	100
5/1.	0.00	0.03	0.00	0.13	0.04	0.01	0.08	44.75	100
6/1.	0.04	0.11	0.00	0.07	0.00	0	0.04	45.64	100
7/1.	0.01	0.06	0.00	0.11	0.00	0	0.95	45.68	100
8/1.	0.01	0.11	0.00	0.01	0.00	0	1.25	45.85	100
9/1.	0.00	0.00	0.00	0.09	0.01	0	0.22	46.19	100
10/1.	0.04	0.06	0.00	0.09	0.02	0	0.18	46.08	100
11/1.	0.00	0.08	0.04	0.13	0.00	0	0.67	45.66	100
12/1.	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0	1.43	46.29	100
13/1.	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0	0.14	46.81	100
14/1.	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0	0.59	47.39	100
15/1.	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0	0.71	46.9	100
16/1.	0.01	0.09	0.05	0.03	0.02	0	0.09	47.48	100
17/1.	0.00	0.04	0.00	0.05	0.00	0	0.05	47.14	100
18/1.	0.00	0.05	0.00	0.15	0.00	0	0.15	47.34	100
19/1.	0.00	0.08	0.00	0.15	0.00	0	0.53	47.22	100
20/1.	0.00	0.00	0.01	0.17	0.00	0	0.27	46.61	100
21/1.	0.00	0.05	0.00	0.18	0.02	0	0.28	46.37	100
22/1.	0.00	0.00	0.01	0.11	0.01	0	0.44	47.14	100
23/1.	0.00	0.00	0.00	0.09	0.01	0	0.19	46.9	100

Análises pontuais de microsonda nos carbonatos na fácies de carbonatos associados									
Pontos	Na2O	MgO	CaO	SO2	K2O	TiO2	MnO	FeO	Total
1/1.	0.04	0.79	53.73	0.10	0.02	0.05	0.19	0.08	100
2/1.	0.00	1.09	52.98	0.12	0.09	0.05	0.33	0.04	100
3/1.	0.07	1.25	52.39	0.09	0.05	0.02	0.29	0.00	100
4/1.	0.00	0.86	52.45	0.30	0.03	0.12	0.26	0.07	100
5/1.	0.04	1.29	52.01	0.26	0.02	0.00	0.30	0.02	100
6/1.	0.03	1.38	52.28	0.00	0.05	0.00	0.18	0.16	100
7/1.	0.02	1.29	52.42	0.13	0.05	0.02	0.30	0.05	100
8/1.	0.00	0.99	53.00	0.18	0.00	0.03	0.29	0.01	100
9/1.	0.01	0.46	54.03	0.00	0.04	0.00	0.11	0.02	100
10/1.	0.01	0.86	53.60	0.05	0.01	0.02	0.18	0.04	100
11/1.	0.02	0.62	54.01	0.04	0.01	0.00	0.22	0.00	100
12/1.	0.02	0.84	53.36	0.02	0.00	0.00	0.27	0.00	100
13/1.	0.01	0.95	53.04	0.00	0.04	0.06	0.29	0.06	100
14/1.	0.00	0.91	53.11	0.04	0.02	0.04	0.30	0.08	100
15/1.	0.03	1.13	52.20	0.09	0.04	0.01	0.23	0.10	100
16/1.	0.00	0.81	53.22	0.05	0.04	0.04	0.21	0.07	100
17/1.	0.05	1.08	52.10	0.18	0.05	0.01	0.19	0.14	100
18/1.	0.04	0.60	53.86	0.17	0.01	0.02	0.18	0.05	100
19/1.	0.03	0.97	52.52	0.23	0.02	0.01	0.25	0.12	100
20/1.	0.03	0.90	52.61	0.23	0.02	0.00	0.25	0.05	100
21/1.	0.06	1.18	52.97	0.16	0.02	0.00	0.30	0.06	100
22/1.	0.09	1.40	52.35	0.24	0.02	0.03	0.43	0.06	100
23/1.	0.04	0.83	53.89	0.29	0.01	0.07	0.33	0.13	100
24/1.	0.04	0.95	53.22	0.33	0.01	0.04	0.24	0.07	100
25/1.	0.02	0.46	53.66	0.15	0.00	0.02	0.18	0.05	100
27/1.	0.01	0.87	53.40	0.18	0.01	0.03	0.29	0.00	100
28/1.	0.04	1.09	52.18	0.32	0.00	0.00	0.36	0.13	100
29/1.	0.07	1.03	52.39	0.23	0.03	0.01	0.24	0.03	100
30/1.	0.00	0.61	53.75	0.08	0.02	0.00	0.19	0.02	100
31/1.	0.01	0.94	53.89	0.07	0.00	0.01	0.21	0.01	100
32/1.	0.03	0.77	54.08	0.04	0.01	0.00	0.21	0.01	100
33/1.	0.00	0.84	53.77	0.02	0.00	0.02	0.20	0.08	100
34/1.	0.00	0.93	53.35	0.00	0.01	0.01	0.18	0.02	100
35/1.	0.01	1.05	53.77	0.04	0.02	0.03	0.26	0.00	100
36/1.	0.01	1.19	53.44	0.09	0.00	0.02	0.26	0.02	100
37/1.	0.00	1.20	53.74	0.05	0.02	0.00	0.37	0.00	100
38/1.	0.03	1.43	52.68	0.02	0.00	0.02	0.34	0.01	100
40/1.	0.00	0.68	53.90	0.02	0.01	0.00	0.20	0.00	100
41/1.	0.02	0.96	53.44	0.12	0.02	0.03	0.30	0.04	100
42/1.	0.00	0.99	53.86	0.06	0.00	0.03	0.25	0.03	100

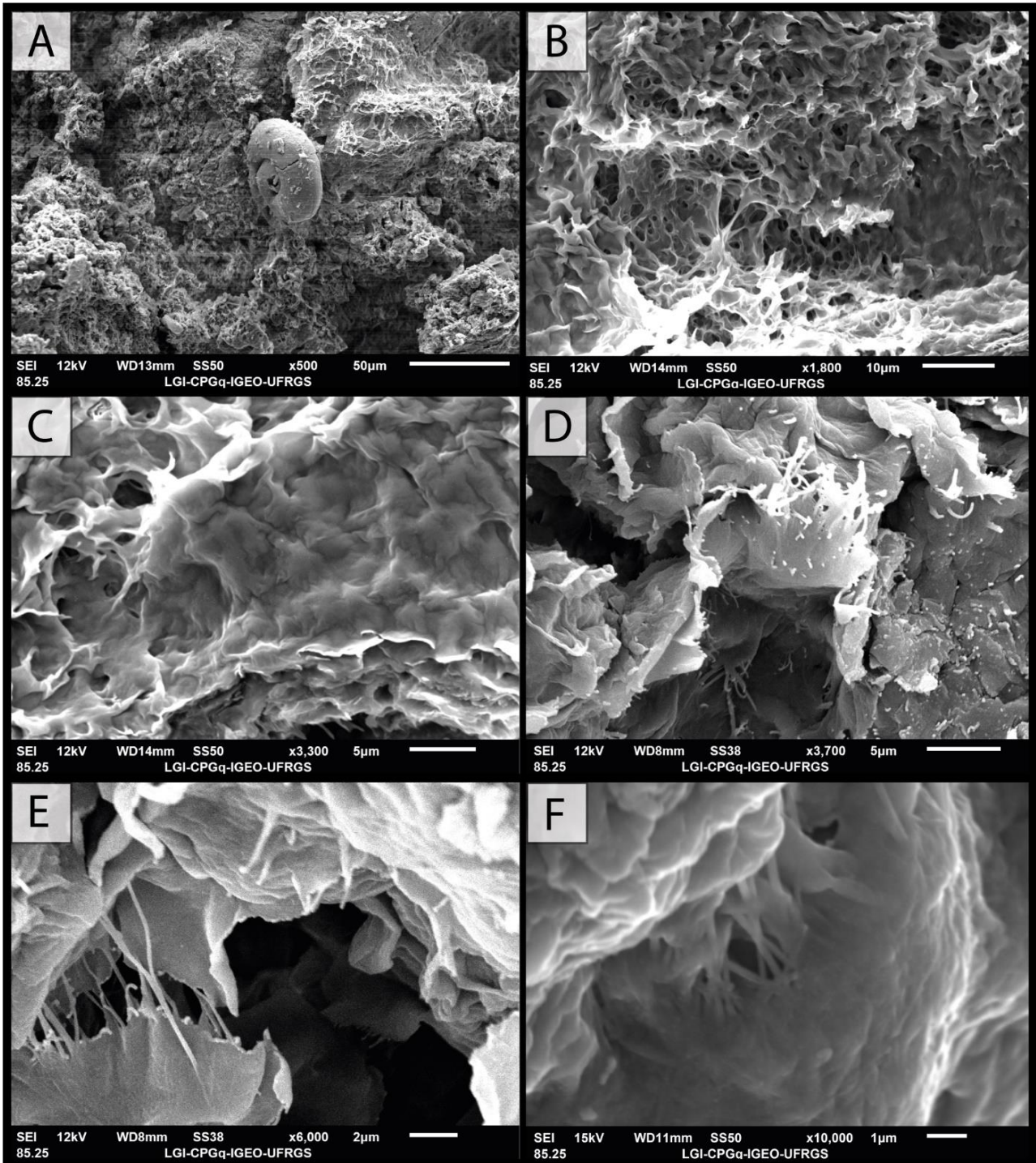
Análises pontuais de microsonda nos carbonatos na fácies de carbonatos associados									
Pontos	CuO	ZnO	Rb2O	SrO	BaO	PbO	SiO2	CO2	Total
1/1.	0.00	0.01	0.05	0.04	0.01	0	0.3	44.59	100
2/1.	0.00	0.00	0.00	0	0.00	0	0.98	44.32	100
3/1.	0.01	0.04	0.01	0	0.04	0.03	0.91	44.8	100
4/1.	0.00	0.00	0.03	0.03	0.01	0	0.42	45.42	100
5/1.	0.00	0.00	0.00	0	0.02	0	0.27	45.79	100
6/1.	0.00	0.06	0.00	0	0.00	0	1.76	44.1	100
7/1.	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0	0.91	44.76	100
8/1.	0.02	0.05	0.00	0	0.01	0	0.41	45.01	100
9/1.	0.00	0.00	0.00	0.05	0.01	0.05	0.67	44.53	100
10/1.	0.13	0.00	0.00	0.04	0.00	0	0.63	44.43	100
11/1.	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0	0.46	44.61	100
12/1.	0.00	0.00	0.01	0	0.03	0	0.25	45.2	100
13/1.	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0	0.95	44.56	100
14/1.	0.00	0.02	0.00	0	0.00	0.03	0.49	44.96	100
15/1.	0.00	0.00	0.00	0	0.00	0	1.55	44.62	100
16/1.	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0	0.71	44.79	100
17/1.	0.04	0.01	0.04	0	0.00	0	1.66	44.45	100
18/1.	0.04	0.00	0.00	0.05	0.00	0.02	0.46	44.5	100
19/1.	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	0	0.99	44.78	100
20/1.	0.00	0.00	0.00	0	0.00	0	0.57	45.32	100
21/1.	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.04	0.26	44.93	100
22/1.	0.02	0.00	0.01	0.03	0.00	0	0.05	45.27	100
23/1.	0.00	0.13	0.01	0	0.00	0.04	0.24	43.99	100
24/1.	0.09	0.00	0.01	0.02	0.02	0.06	0.53	44.38	100
25/1.	0.02	0.00	0.00	0	0.02	0	0.19	45.23	100
27/1.	0.00	0.00	0.04	0.03	0.04	0	0.29	44.82	100
28/1.	0.00	0.00	0.06	0	0.01	0	0.4	45.39	100
29/1.	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0	0.44	45.45	100
30/1.	0.00	0.03	0.00	0.04	0.02	0.02	0.3	44.93	100
31/1.	0.00	0.00	0.00	0	0.03	0	0.29	44.56	100
32/1.	0.00	0.00	0.03	0.04	0.01	0	0.39	44.4	100
33/1.	0.00	0.00	0.00	0	0.00	0	0.3	44.77	100
34/1.	0.01	0.00	0.00	0.05	0.00	0	0.69	44.74	100
35/1.	0.00	0.03	0.00	0	0.00	0	0.39	44.4	100
36/1.	0.00	0.02	0.01	0.05	0.00	0	0.24	44.64	100
37/1.	0.01	0.07	0.02	0.08	0.02	0.03	0.38	44	100
38/1.	0.00	0.03	0.00	0.06	0.00	0	0.64	44.74	100
40/1.	0.03	0.05	0.00	0.03	0.01	0	0.39	44.68	100
41/1.	0.02	0.03	0.04	0	0.00	0.01	0.34	44.64	100
42/1.	0.00	0.01	0.02	0	0.03	0	0.51	44.22	100

Análises pontuais de microsonda nos carbonatos na fácies de carbonatos associados									
Pontos	Na2O	MgO	CaO	SO2	K2O	TiO2	MnO	FeO	Total
1/2.	0.00	1.34	53.35	0.34	0.00	0.04	0.15	0.00	100
2/2.	0.05	1.79	52.13	0.82	0.00	0.00	0.14	0.05	100
3/2.	0.07	1.80	51.64	0.71	0.01	0.00	0.15	0.00	100
4/2.	0.09	1.88	52.08	1.02	0.00	0.05	0.20	0.04	100
5/2.	0.07	2.32	51.98	0.90	0.00	0.01	0.11	0.01	100
6/2.	0.09	1.86	51.53	0.99	0.01	0.00	0.22	0.03	100
7/2.	0.11	2.26	52.87	0.89	0.03	0.00	0.21	0.08	100
8/2.	0.06	2.32	50.03	0.37	0.00	0.01	0.22	0.06	100
9/2.	0.03	1.56	52.59	0.87	0.00	0.03	0.04	0.03	100
10/2.	0.03	2.14	50.93	0.59	0.00	0.00	0.25	0.00	100
11/2.	0.00	2.26	50.92	0.59	0.01	0.00	0.21	0.00	100
12/2.	0.06	2.20	50.47	0.68	0.00	0.00	0.24	0.04	100
13/2.	0.01	1.81	51.47	0.79	0.00	0.05	0.24	0.00	100
14/2.	0.02	1.91	51.32	0.57	0.00	0.02	0.08	0.01	100
15/2.	0.06	1.58	52.14	1.00	0.01	0.01	0.06	0.05	100
16/2.	0.05	1.45	52.23	0.50	0.01	0.02	0.20	0.08	100
17/2.	0.07	2.03	51.86	0.78	0.00	0.00	0.19	0.07	100
18/2.	0.05	2.21	50.85	0.77	0.00	0.00	0.15	0.00	100
19/2.	0.07	1.98	51.45	0.76	0.00	0.00	0.20	0.00	100
20/2.	0.03	2.08	51.38	0.46	0.01	0.00	0.18	0.00	100
21/2.	0.07	1.75	51.72	0.79	0.00	0.03	0.19	0.00	100
22/2.	0.08	2.32	51.56	0.83	0.00	0.03	0.19	0.00	100
23/2.	0.05	2.62	51.02	0.37	0.00	0.03	0.24	0.02	100
24/2.	0.04	2.02	51.66	0.68	0.01	0.02	0.22	0.00	100
25/2.	0.05	2.05	51.38	0.79	0.00	0.00	0.11	0.02	100
26/2.	0.04	2.40	51.49	0.38	0.00	0.00	0.17	0.00	100
27/2.	0.11	1.48	51.15	1.22	0.03	0.01	0.08	0.00	100
28/2.	0.11	1.40	51.24	1.42	0.01	0.00	0.06	0.00	100
29/2.	0.08	1.90	50.66	0.98	0.00	0.01	0.20	0.00	100
30/2.	0.03	1.35	52.06	1.12	0.01	0.00	0.03	0.02	100
31/2.	0.05	1.96	50.81	0.57	0.00	0.00	0.20	0.04	100
32/2.	0.06	1.75	51.86	0.50	0.00	0.02	0.18	0.02	100
33/2.	0.07	1.89	50.76	0.86	0.01	0.02	0.06	0.04	100
34/2.	0.04	1.56	52.12	0.50	0.01	0.01	0.06	0.00	100
35/2.	0.05	1.65	52.42	0.98	0.00	0.02	0.06	0.00	100
36/2.	0.02	1.52	52.39	0.43	0.00	0.03	0.18	0.00	100
37/2.	0.03	1.60	52.29	0.35	0.00	0.00	0.14	0.01	100
38/2.	0.10	1.47	51.76	1.09	0.00	0.02	0.10	0.00	100
39/2.	0.10	1.42	52.29	1.09	0.01	0.01	0.03	0.00	100
40/2.	0.06	2.15	51.15	0.69	0.01	0.05	0.20	0.02	100
41/2.	0.04	1.77	52.41	0.28	0.01	0.01	0.15	0.00	100
42/2.	0.03	1.78	50.94	0.25	0.14	0.01	0.11	0.10	100
43/2.	0.01	1.50	52.64	0.24	0.02	0.02	0.14	0.04	100

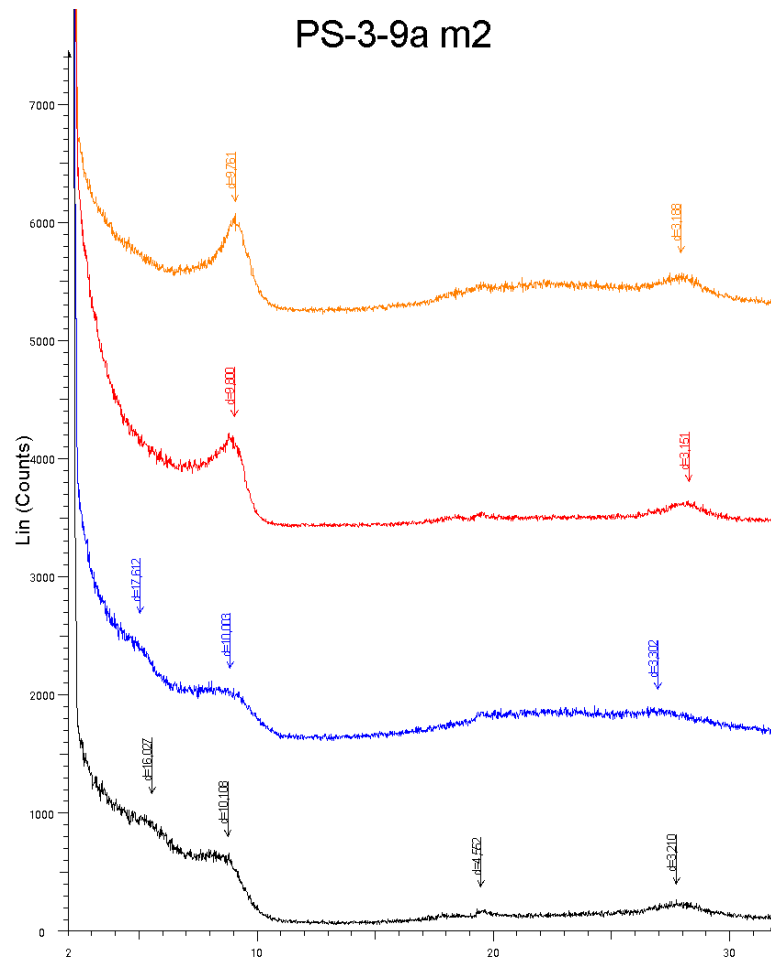
Análises pontuais de microsonda nos carbonatos na fácies de carbonatos associados									
Pontos	CuO	ZnO	Rb2O	SrO	BaO	PbO	SiO2	CO2	Total
1/2.	0.02	0.00	0.00	0.06	0.01	0.05	0	44.63	100
2/2.	0.00	0.00	0.04	0.15	0	0	0	44.82	100
3/2.	0.00	0.01	0.00	0	0.01	0.02	0.27	45.3	100
4/2.	0.03	0.00	0.00	0.12	0	0	0.22	44.26	100
5/2.	0.00	0.01	0.00	0.13	0.02	0	0.02	44.43	100
6/2.	0.00	0.04	0.04	0.09	0	0	0.24	44.86	100
7/2.	0.03	0.00	0.03	0.07	0	0	0.54	42.88	100
8/2.	0.00	0.00	0.02	0.08	0.01	0.02	0.06	46.75	100
9/2.	0.02	0.00	0.00	0	0	0	0.01	44.8	100
10/2.	0.09	0.00	0.00	0	0	0	0.06	45.91	100
11/2.	0.00	0.00	0.02	0.03	0.01	0	0.05	45.91	100
12/2.	0.00	0.00	0.02	0.06	0	0	0.07	46.16	100
13/2.	0.00	0.00	0.00	0.07	0	0	0.13	45.42	100
14/2.	0.00	0.02	0.01	0.16	0	0	0.68	45.19	100
15/2.	0.04	0.00	0.02	0.1	0.01	0	0.04	44.87	100
16/2.	0.03	0.00	0.00	0	0	0	0.08	45.35	100
17/2.	0.00	0.04	0.00	0	0.01	0	0.04	44.91	100
18/2.	0.03	0.00	0.00	0.09	0	0	1.06	44.78	100
19/2.	0.00	0.00	0.00	0.12	0	0	0.03	45.39	100
20/2.	0.02	0.00	0.00	0.07	0	0	0.02	45.75	100
21/2.	0.00	0.11	0.00	0.12	0	0	0.22	44.99	100
22/2.	0.00	0.00	0.00	0.09	0	0	0.05	44.85	100
23/2.	0.00	0.07	0.00	0.07	0	0	0	45.51	100
24/2.	0.02	0.00	0.03	0.04	0	0	0.02	45.24	100
25/2.	0.00	0.00	0.00	0.07	0	0	0	45.53	100
26/2.	0.00	0.00	0.00	0.11	0	0.06	0.05	45.31	100
27/2.	0.00	0.04	0.00	0.08	0.02	0	0.1	45.69	100
28/2.	0.00	0.01	0.00	0.12	0.02	0	0.04	45.57	100
29/2.	0.02	0.00	0.00	0.13	0.03	0	0.03	45.94	100
30/2.	0.06	0.00	0.00	0.1	0.02	0.01	0.19	45	100
31/2.	0.01	0.00	0.00	0.1	0.04	0	0.01	46.2	100
32/2.	0.04	0.04	0.00	0.06	0.01	0.01	0	45.46	100
33/2.	0.00	0.04	0.00	0.07	0.02	0	0.28	45.88	100
34/2.	0.00	0.06	0.00	0.12	0	0	0.23	45.3	100
35/2.	0.00	0.09	0.01	0.08	0	0	0.19	44.44	100
36/2.	0.00	0.00	0.00	0	0	0	0	45.41	100
37/2.	0.05	0.08	0.00	0.07	0	0	0.01	45.38	100
38/2.	0.05	0.01	0.00	0.11	0.02	0	0.04	45.22	100
39/2.	0.00	0.03	0.00	0.08	0	0	0.09	44.84	100
40/2.	0.00	0.01	0.00	0	0	0	0.28	45.37	100
41/2.	0.03	0.03	0.00	0.07	0	0	0.15	45.04	100
42/2.	0.10	0.00	0.00	0	0.03	0.04	1.59	44.88	100
43/2.	0.00	0.01	0.02	0.04	0	0	0.65	44.67	100

## 9.2. Imagens de elétron secundário de MEV

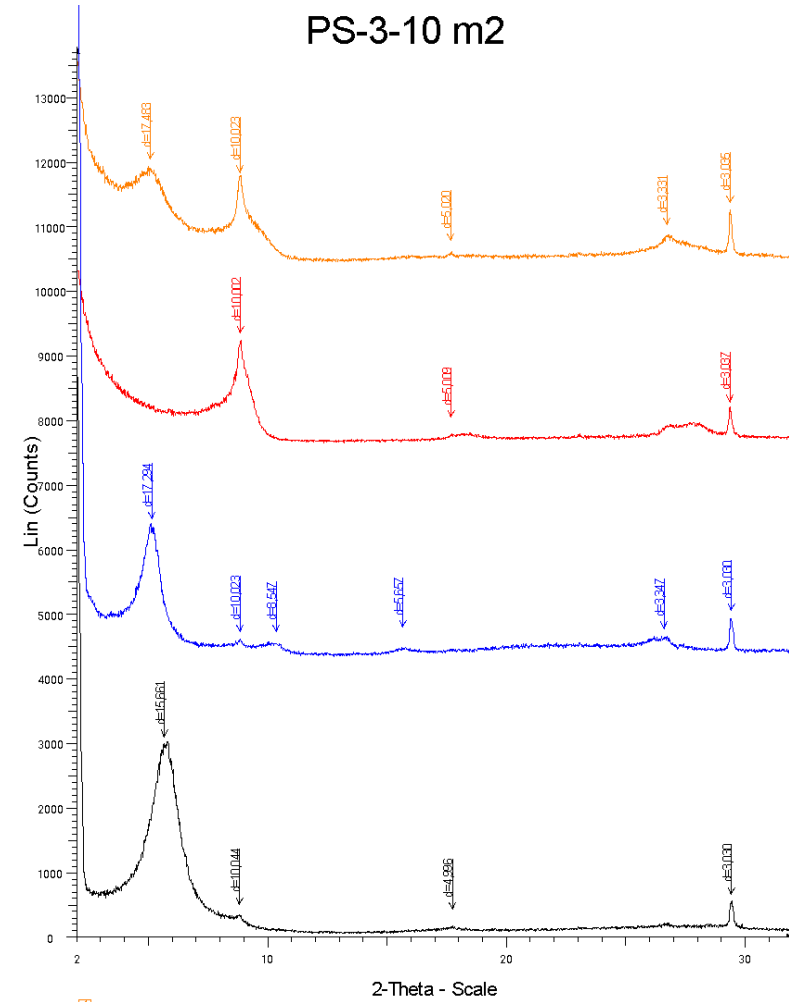
Imagens de MEV de amostras dos lutitos intraclásticos rosa.



## 9.3. Difractogramas

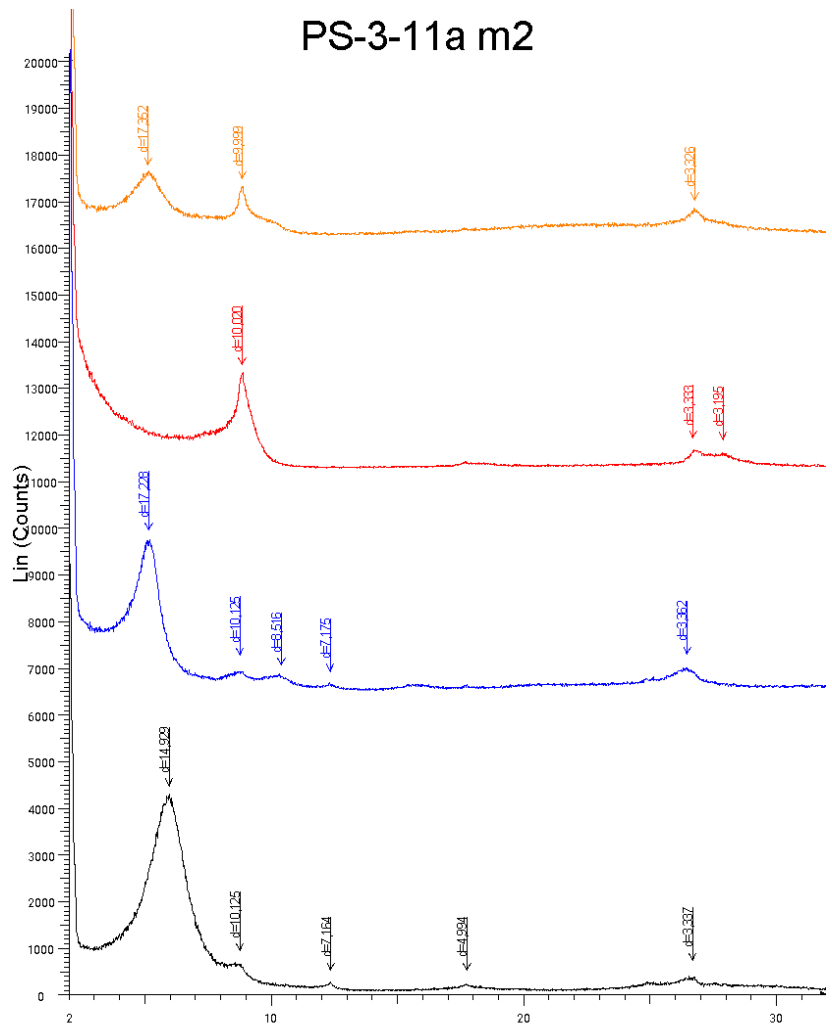


3-9a m2 (C/G) - File: 3-9a m2 (C)(G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 5125 | Import  
 3-9a m2 (C) - File: 3-9a m2 (C).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 3375 | Import  
 3-9a m2 (G) - File: 3-9a m2 (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 750 | Import  
 3-9a m2 (N) - File: 3-9a m2 (N).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Import

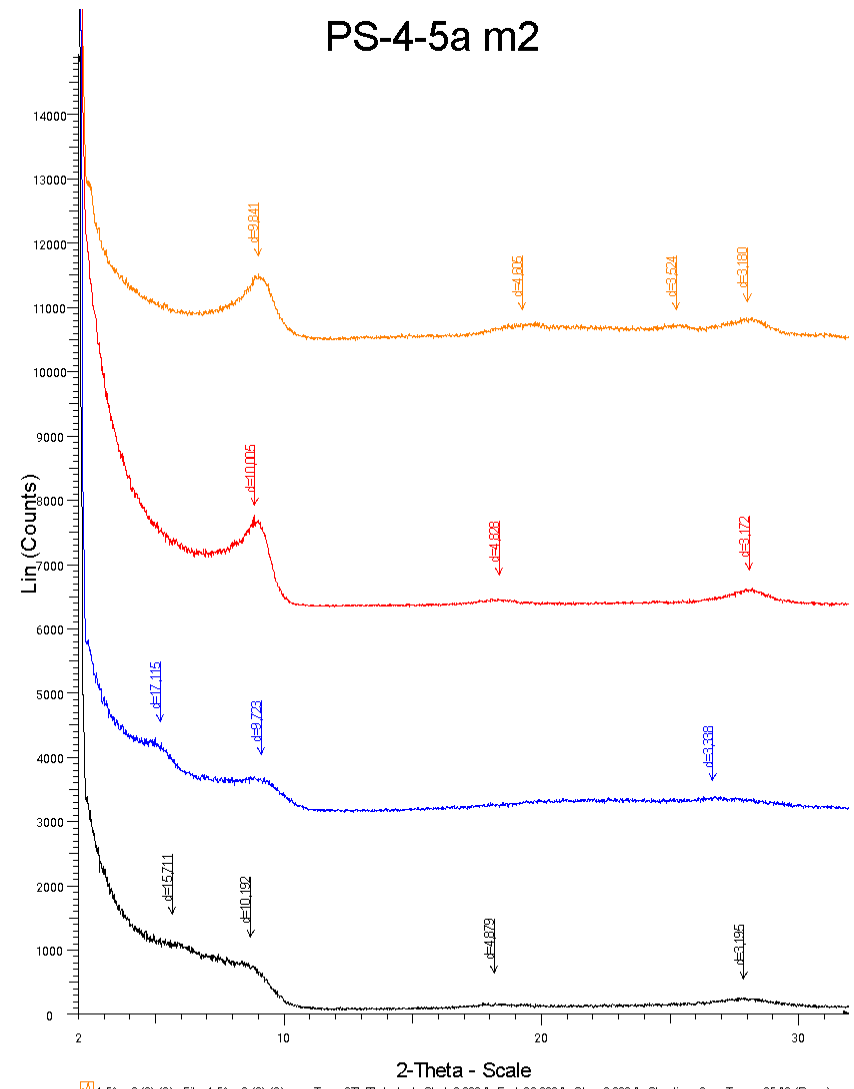


3-10 m2 (C) (G) - File: 3-10 m2 (C)(G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 10375 | Import  
 3-10 m2 (C) - File: 3-10 m2 (C).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 313 | Y Scale Add 7313 | Import  
 3-10 m2 (G) - File: 3-10 m2 (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 4250 | Import  
 3-10 m2 (N) - File: 3-10 m2 (N).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Import

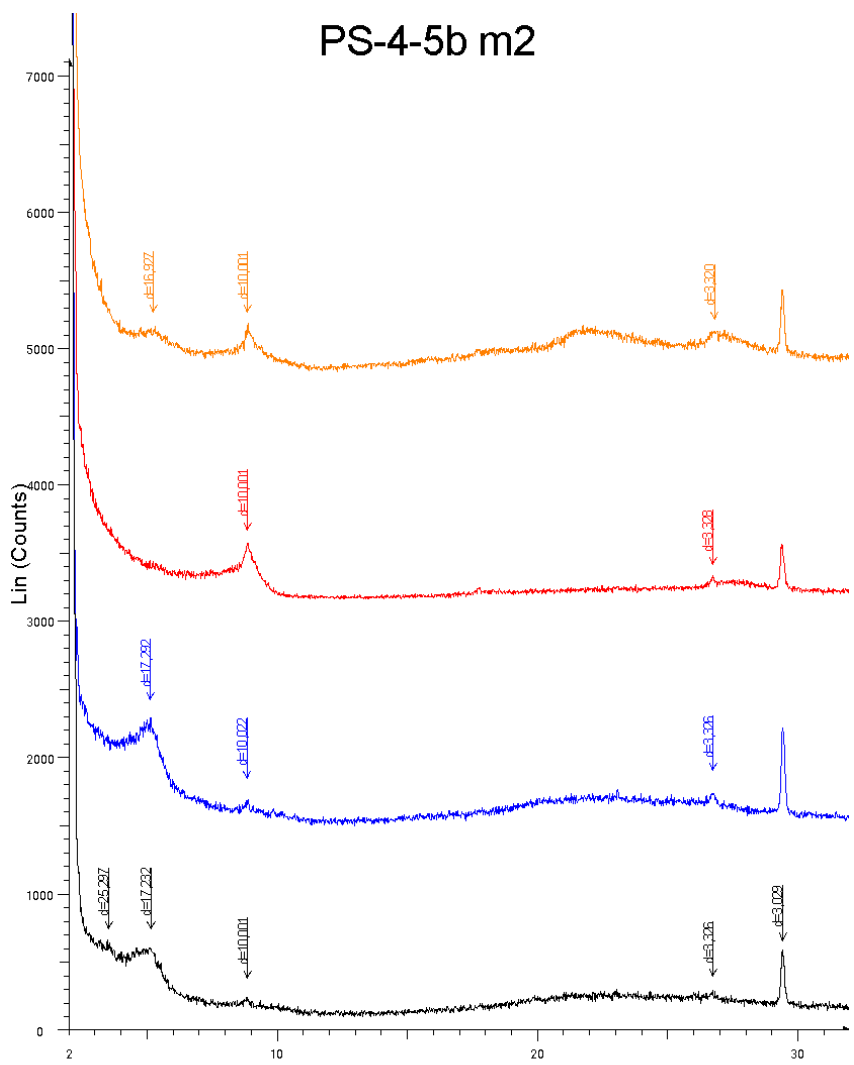




■ 3-11a m2 (C)(G) - File: 3-11a m2 (C)(G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 750 | Y Scale Add 2938 | Y Scale Add 958 | Y Scale Add 11542 | Import  
■ 3-11a m2 (C) - File: 3-11a m2 (C).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time - Operations: Y Scale Add 2500 | Y Scale Add 750 | Y Scale Add 8000 | Import  
■ 3-11a m2 (G) - File: 3-11a m2 (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time - Operations: Y Scale Add 2063 | Y Scale Add 4375 | Import  
■ 3-11a m2 (N) - File: 3-11a m2 (N).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time - Operations: Import

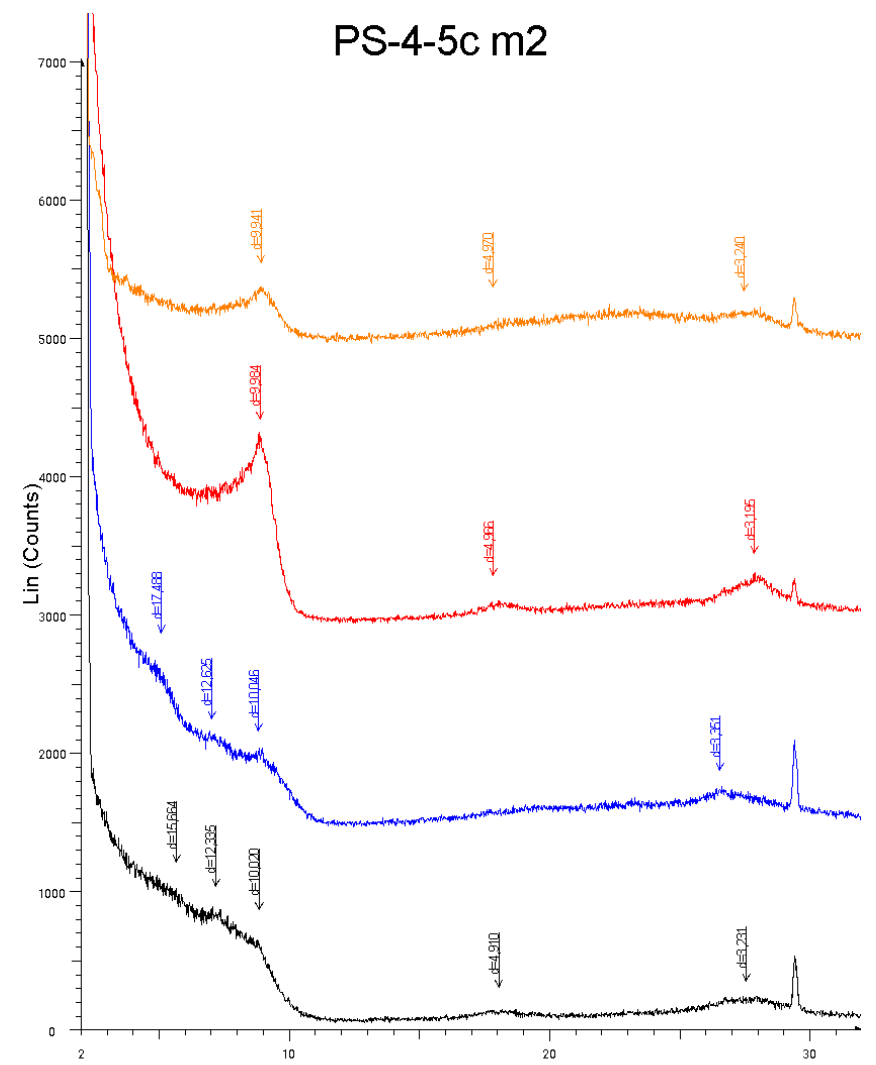


■ 4-5a m2 (C) (G) - File: 4-5a m2 (C) (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 10375 | Import  
■ 4-5a m2 (C) - File: 4-5a m2 (C).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time - Operations: Y Scale Add 6292 | Import  
■ 4-5a m2 (G) - File: 4-5a m2 (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time - Operations: Y Scale Add 167 | Y Scale Add 2675 | Import  
■ 4-5a m2 (N) - File: 4-5a m2 (N).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time - Operations: Import



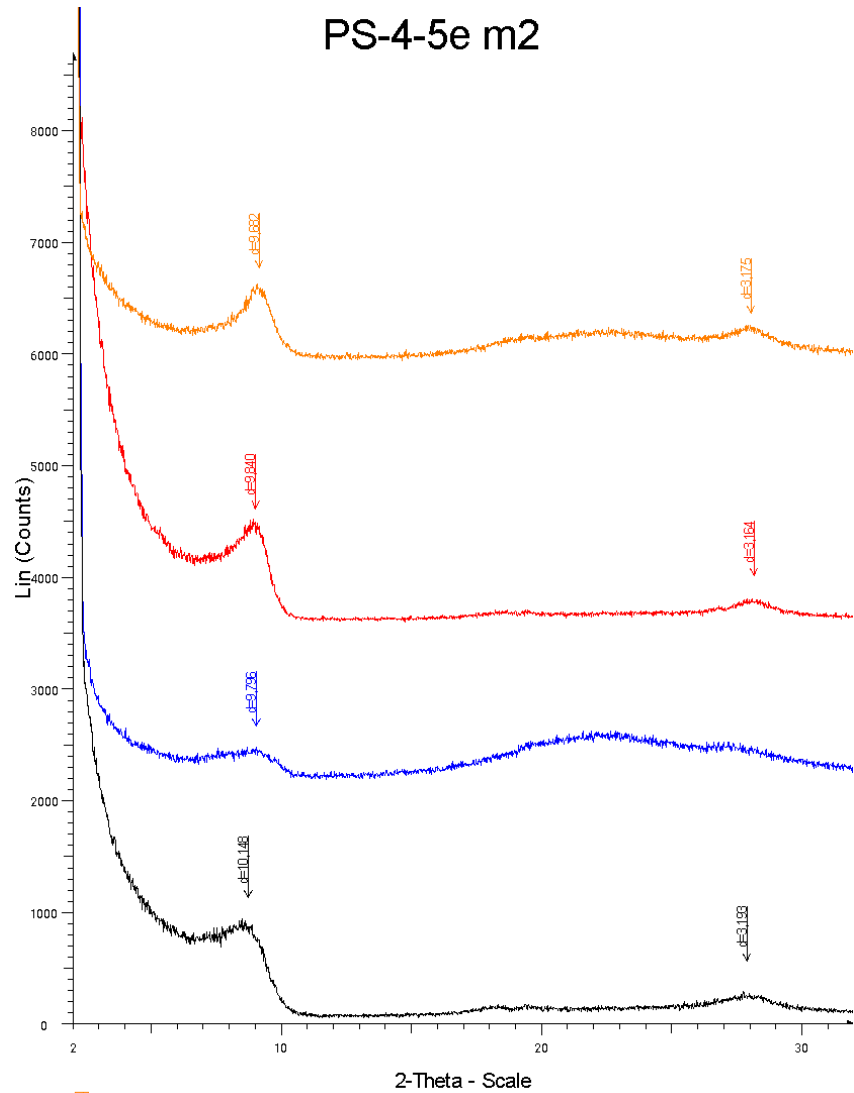
2-Theta - Scale

- 4-5b m2 (C) (G) - File: 4-5b m2 (C) (G).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 875 | Y Scale Add 3875 | Import
- 4-5b m2 (C) - File: 4-5b m2 (C).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 625 | Y Scale Add 2500 | Import
- 4-5b m2 (G) - File: 4-5b m2 (G).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 500 | Y Scale Add 875 | Import
- 4-5b m2 (N) - File: 4-5b m2 (N).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Import

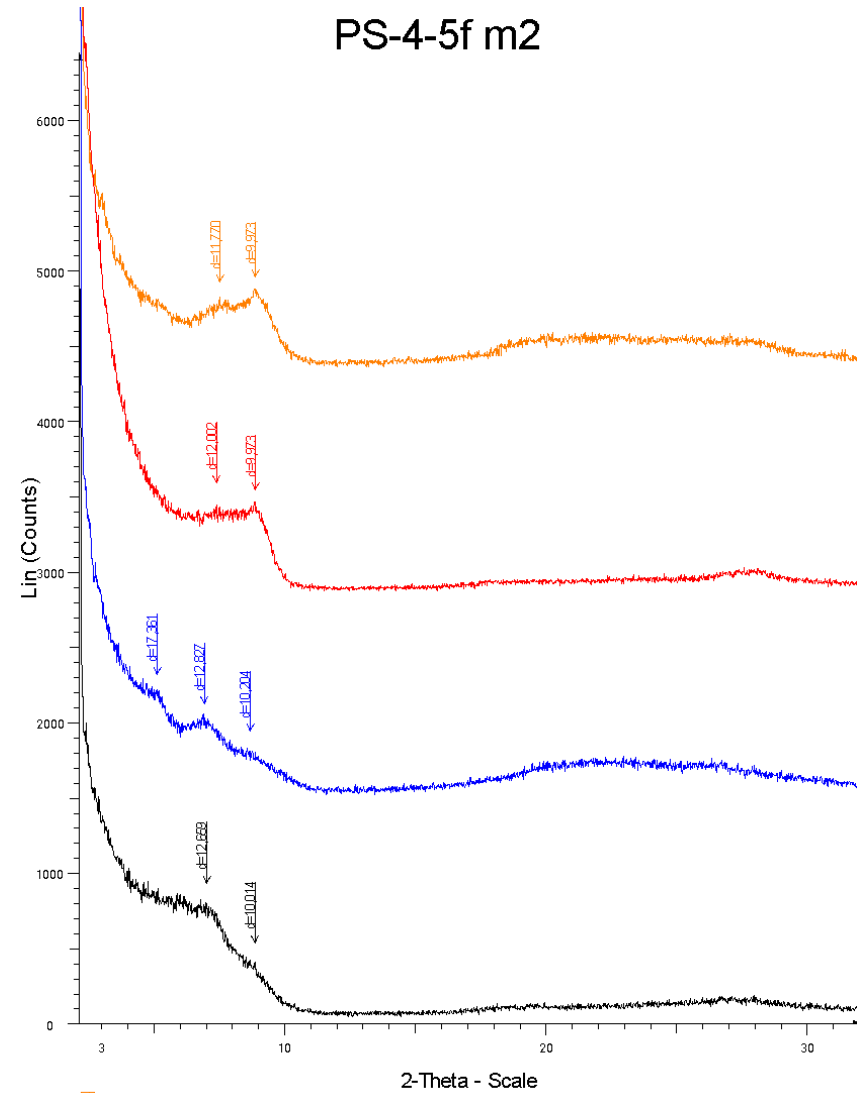


2-Theta - Scale

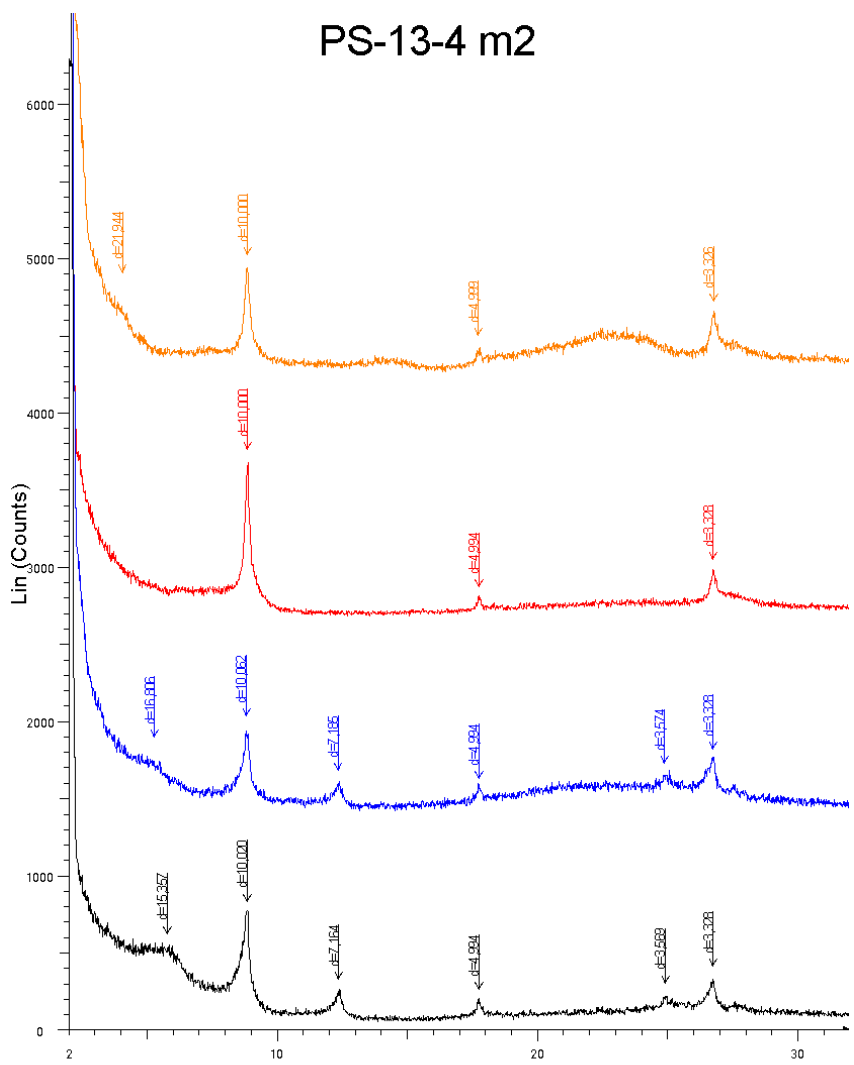
- 4-5c m2 (C) (G) - File: 4-5c m2 (C) (G).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 4833 | Import
- 4-5c m2 (C) - File: 4-5c m2 (C).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 500 | Y Scale Add 2375 | Import
- 4-5c m2 (G) - File: 4-5c m2 (G).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 375 | Y Scale Add 1000 | Import
- 4-5c m2 (N) - File: 4-5c m2 (N).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Import



4-5E m2 (C) (G) - File: 4-5E m2 (C).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 833 | Y Scale Add 5000 | Import  
 4-5E m2 (C) - File: 4-5E m2 (C).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 500 | Y Scale Add 3063 | Import  
 4-5E m2 (G) - File: 4-5E m2 (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 500 | Y Scale Add 292 | Y Scale Add -583 | Y Scale Add 1813 | Import  
 4-5E m2 (N) - File: 4-5E m2 (N).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Import

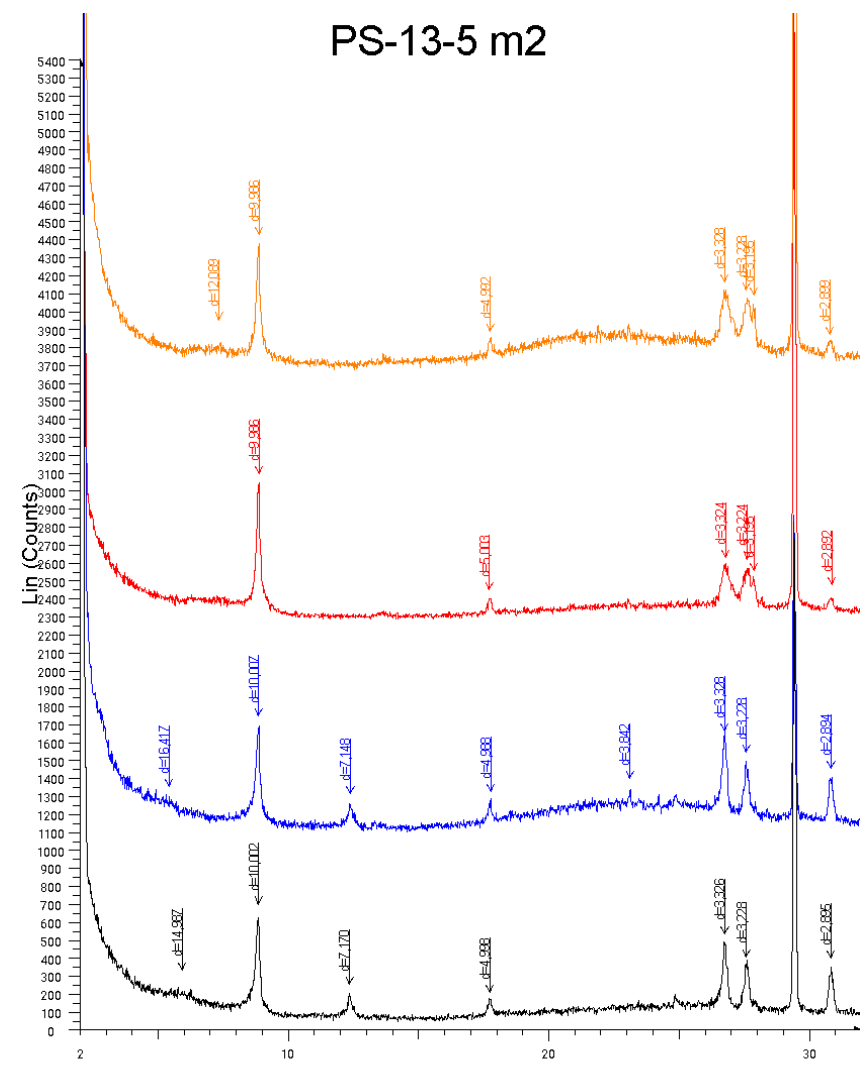


4-5F m2 (C) (G) - File: 4-5F m2 (C).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 4250 | Import  
 4-5F m2 (C) - File: 4-5F m2 (C).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 250 | Y Scale Add 2583 | Import  
 4-5F m2 (G) - File: 4-5F m2 (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 167 | Y Scale Add 250 | Y Scale Add 1000 | Import  
 4-5F m2 (N) - File: 4-5F m2 (N).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Import



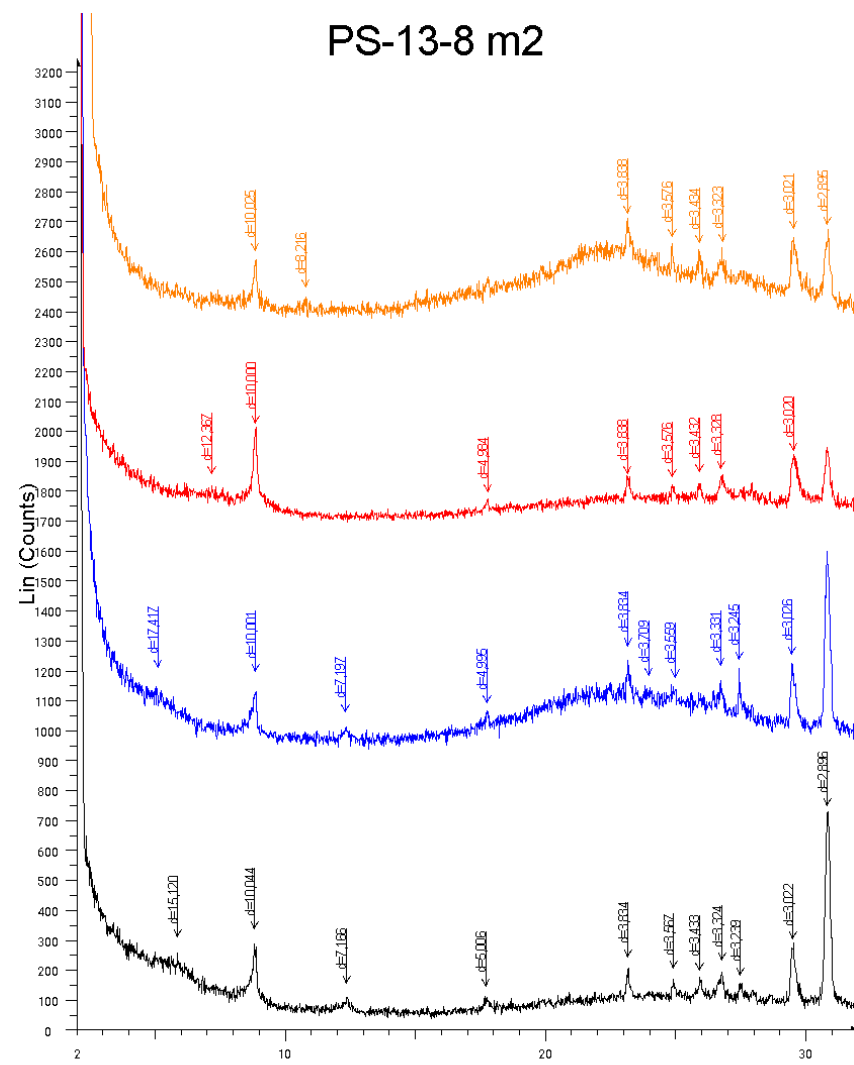
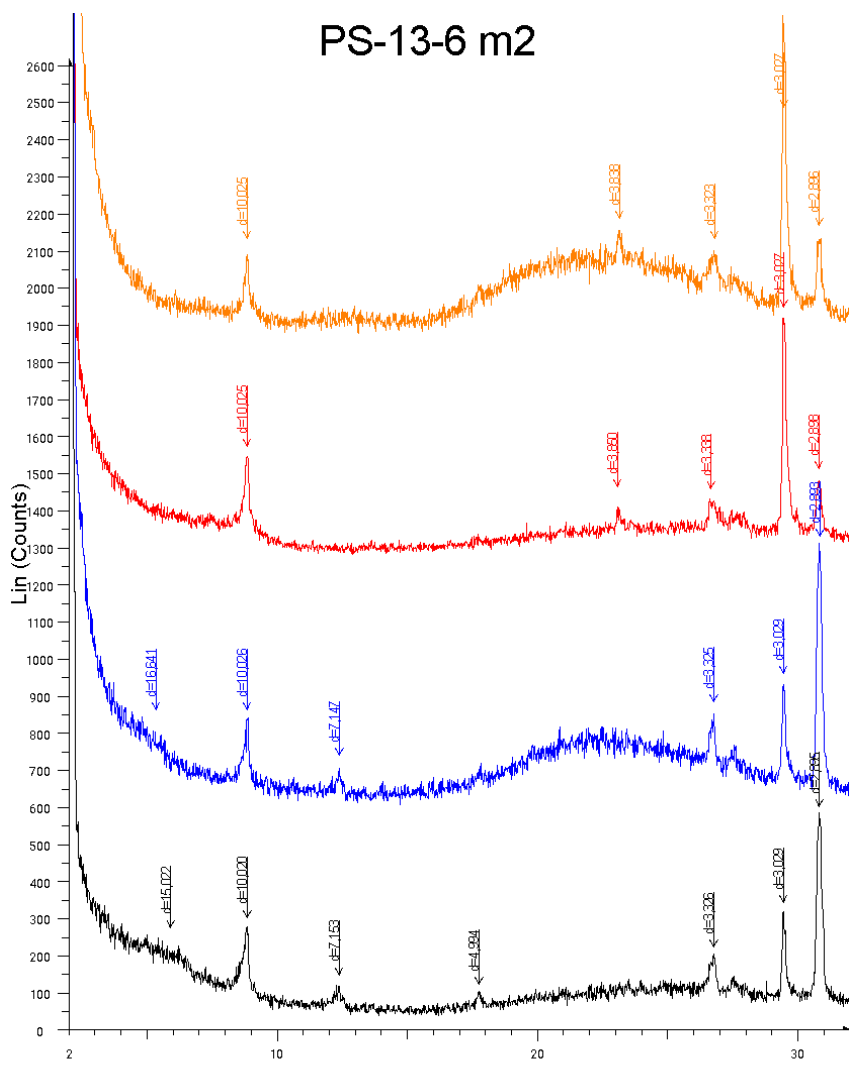
2-Theta - Scale

- 13-14 m2 (C) (G) - File: 13-4 m2 (C) (G).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 167 | Y Scale Add 4000 | Import
- 13-14 m2 (C) - File: 13-4 m2 (C).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time - Operations: Y Scale Add 2646 | Import
- 13-4 m2 (S) - File: 13-4 m2 (S).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time - Operations: Y Scale Add 1292 | Import
- 13-4 m2 (N) - File: 13-4 m2 (N).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time - Operations: Import



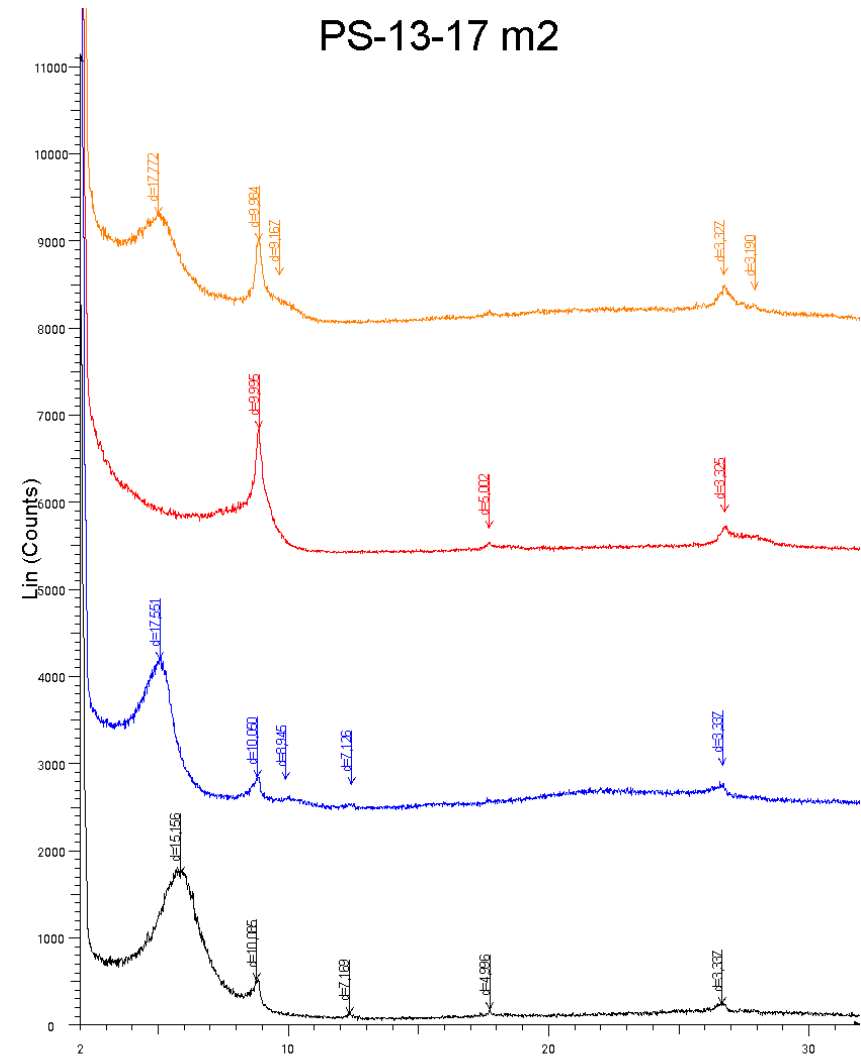
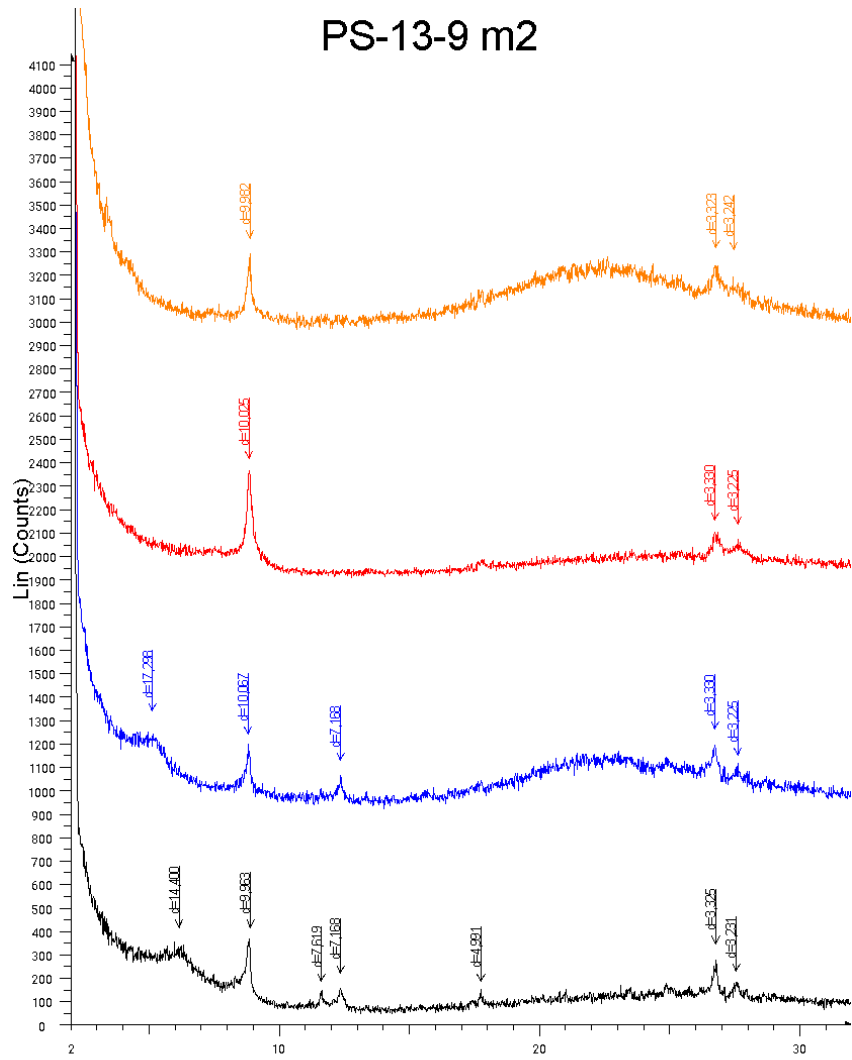
2-Theta - Scale

- 13-5 m2 (C) (G) - File: 13-5 m2 (C) (G).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 3583 | Import
- 13-5 m2 (C) - File: 13-5 m2 (C).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time - Operations: Y Scale Add 2250 | Import
- 13-5 m2 (S) - File: 13-5 m2 (S).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time - Operations: Y Scale Add 1000 | Import
- 13-5 m2 (N) - File: 13-5 m2 (N).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time - Operations: Import



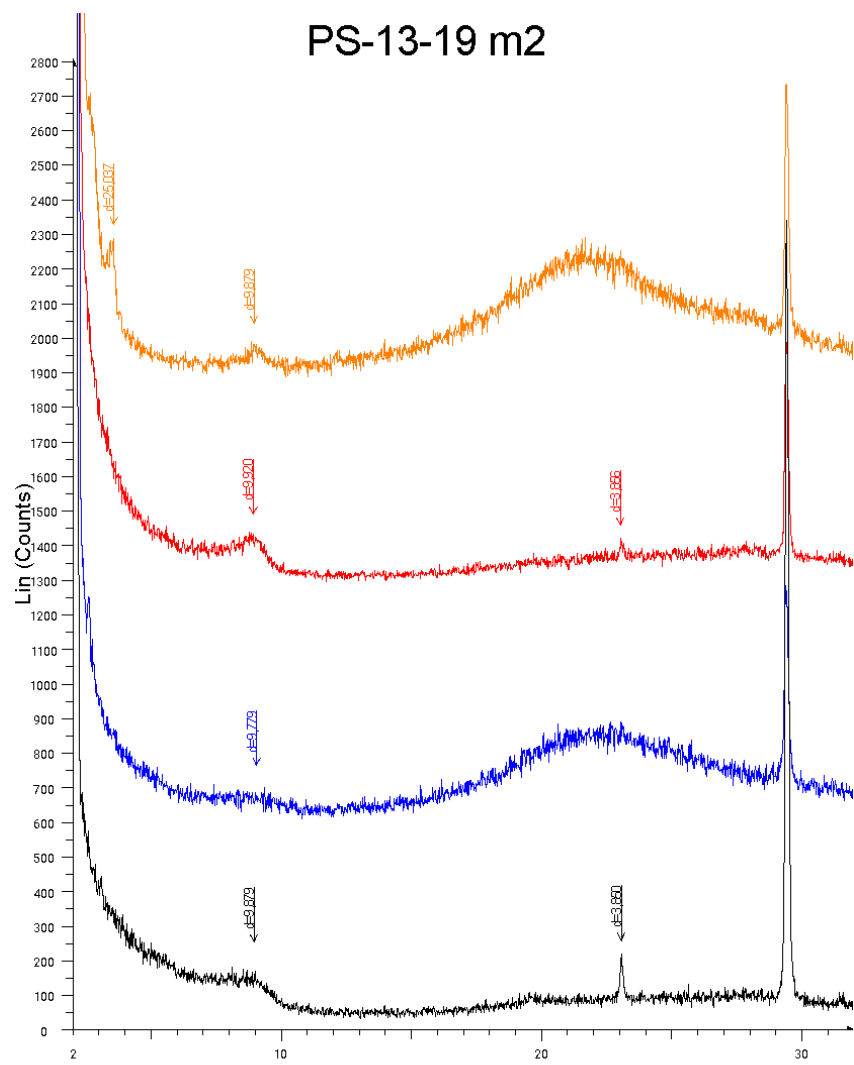
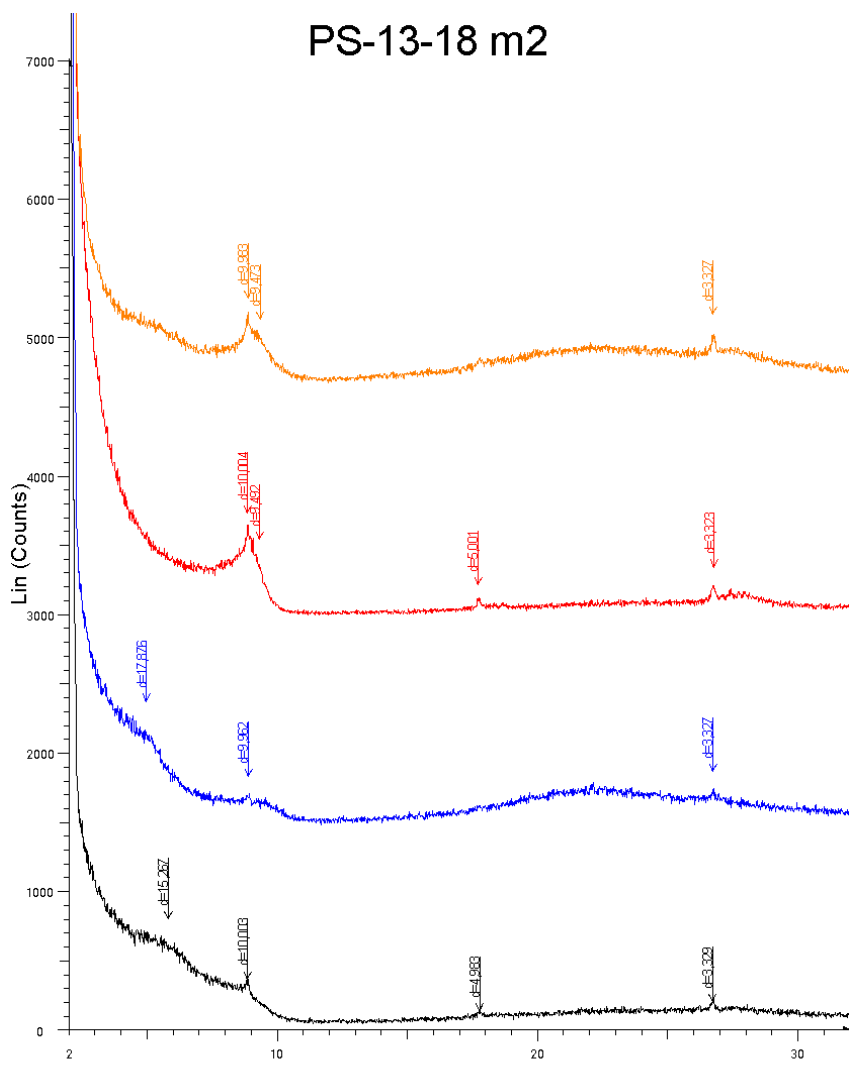
13-6 m2 (C) (G) - File: 13-6 m2 (C) (G).raw - Type: ZThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp: 25 °C (Room) Operations: Y Scale Add 1750 | Import  
13-6 m2 (C) - File: 13-6 m2 (C).raw - Type: ZThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 167 | Y Scale Add 1083 | Import  
13-6 m2 (G) - File: 13-6 m2 (G).raw - Type: ZThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add -83 | Y Scale Add 250 | Y Scale Add 333 | Import  
13-6 m2 (N) - File: 13-6 m2 (N).raw - Type: ZThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Operations: Import

13-8 m2 (C) (G) - File: 13-8 m2 (C) (G).raw - Type: ZThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp: 25 °C (Room) Operations: Y Scale Add -250 | Y Scale Add 2500 | Import  
13-8 m2 (C) - File: 13-8 m2 (C).raw - Type: ZThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 167 | Y Scale Add -125 | Y Scale Add 1625 | Import  
13-8 m2 (G) - File: 13-8 m2 (G).raw - Type: ZThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 167 | Y Scale Add -375 | Y Scale Add 1042 | Import  
13-8 m2 (N) - File: 13-8 m2 (N).raw - Type: ZThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Operations: Import



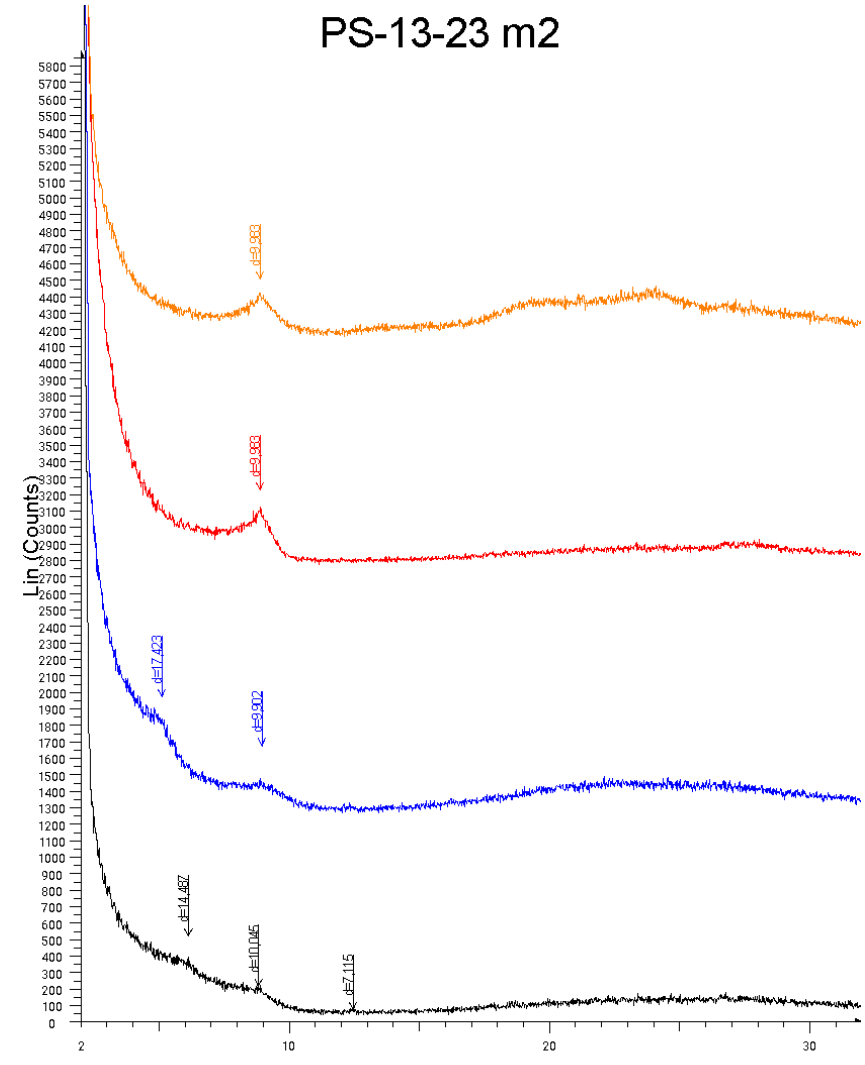
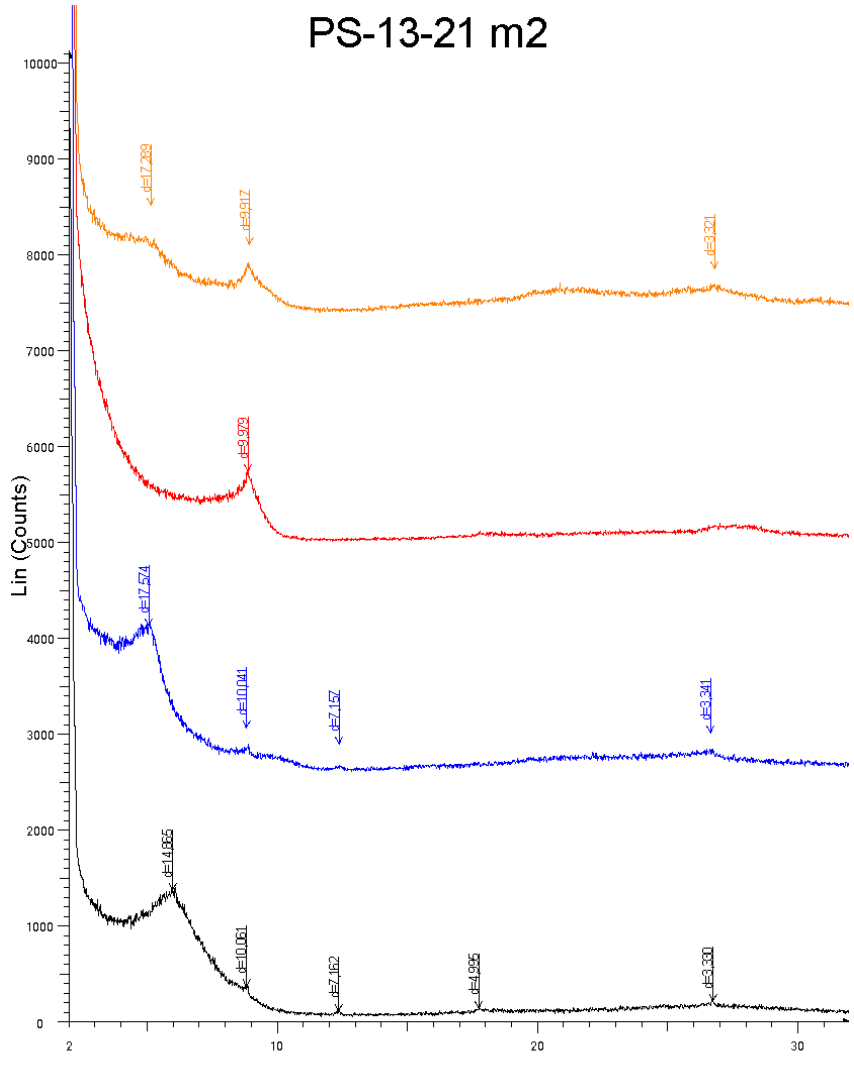
13-9 m2 (C) (G) - File: 13-9 m2 (C) (G).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 2833 | Import  
 13-9 m2 (C) - File: 13-9 m2 (C).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 1875 | Import  
 13-9 m2 (G) - File: 13-9 m2 (G).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 813 | Import  
 13-9 m2 (N) - File: 13-9 m2 (N).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Import

13-17 m2 (C) (G) - File: 13-17 m2 (C-G).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 458 | Y Scale Add 1917 | Y Scale Add -417 | Y Scale Add 6000 | Import  
 13-17 m2 (C) - File: 13-17 m2 (C).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 604 | Y Scale Add 1042 | Y Scale Add -271 | Y Scale Add 4000 | Import  
 13-17 m2 (G) - File: 13-17 m2 (G).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 604 | Y Scale Add 1750 | Import  
 13-17 m2 (N) - File: 13-17 m2 (N).raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Import



■ 13-18 m2 (C-G) - File: 13-18 m2 (C-G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 625 | Y Scale Add 3958 | Import  
■ 13-18 m2 (C) - File: 13-18 m2 (C).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Tim Operations: Y Scale Add 750 | Y Scale Add 2208 | Import  
■ 13-18 m2 (G) - File: 13-18 m2 (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Tim Operations: Y Scale Add -271 | Y Scale Add 750 | Y Scale Add 896 | Import  
■ 13-18 m2 (N) - File: 13-18 m2 (N).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Tim Operations: Import

■ 13-19 (C) e (G) - File: 13-19 (C) e (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 333 | Y Scale Add 1438 | Import  
■ 13-19 (C) - File: 13-19 (C).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Start Operations: Y Scale Add 313 | Y Scale Add 958 | Import  
■ 13-19 (G) - File: 13-19 (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Start Operations: Y Scale Add 125 | Y Scale Add 375 | Import  
■ 13-19 m2 (N) - File: 13-19 m2 (N).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Tim Operations: Import



13-21 m2 (C) (G) - File: 13-21 m2 (C) (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Tim Operations: Y Scale Add 313 | Y Scale Add 7000 | Import

13-21 m2 (C) - File: 13-21 m2 (C).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Tim Operations: Y Scale Add 4979 | Import

13-21 m2 (G) - File: 13-21 m2 (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Tim Operations: Y Scale Add -125 | Y Scale Add 2646 | Import

13-21 m2 (N) - File: 13-21 m2 (N).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Tim Operations: Import

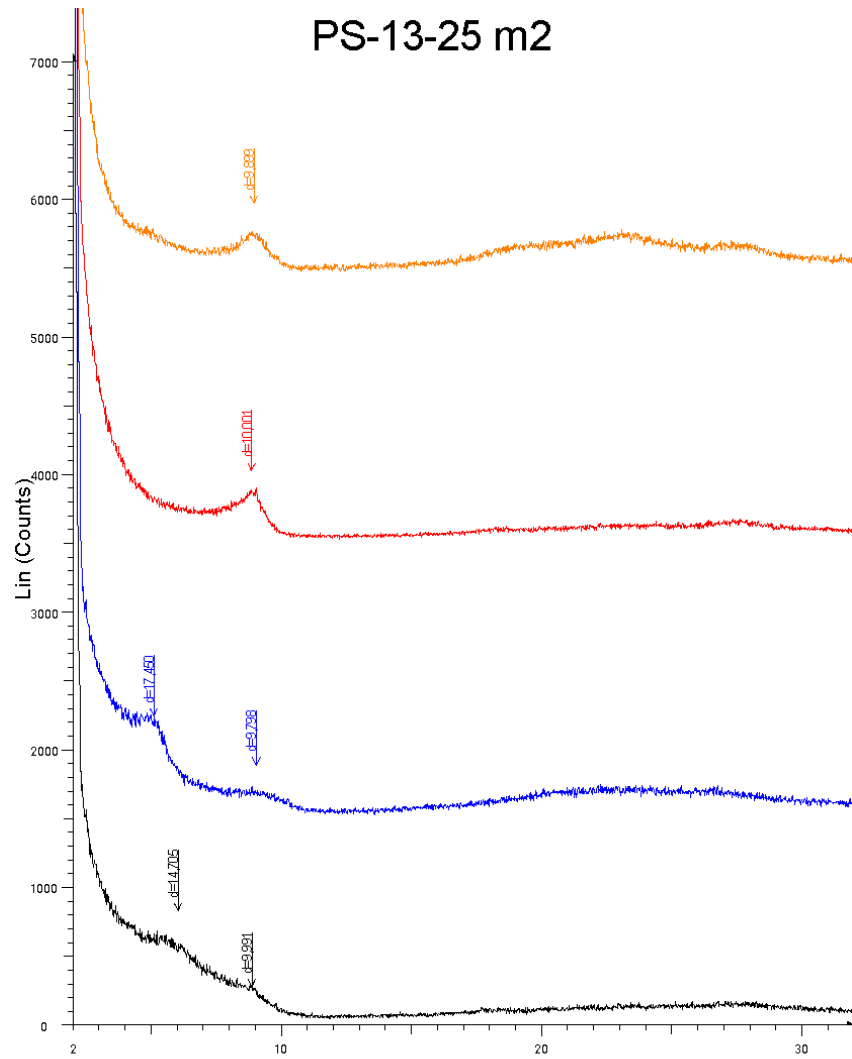
13-23 m2 (C) (G) - File: 13-23 m2 (C) (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Tim Operations: Y Scale Add 4063 | Import

13-23 m2 (C) - File: 13-23 m2 (C).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Tim Operations: Y Scale Add 2750 | Import

13-23 m2 (G) - File: 13-23 m2 (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Tim Operations: Y Scale Add 313 | Y Scale Add 875 | Import

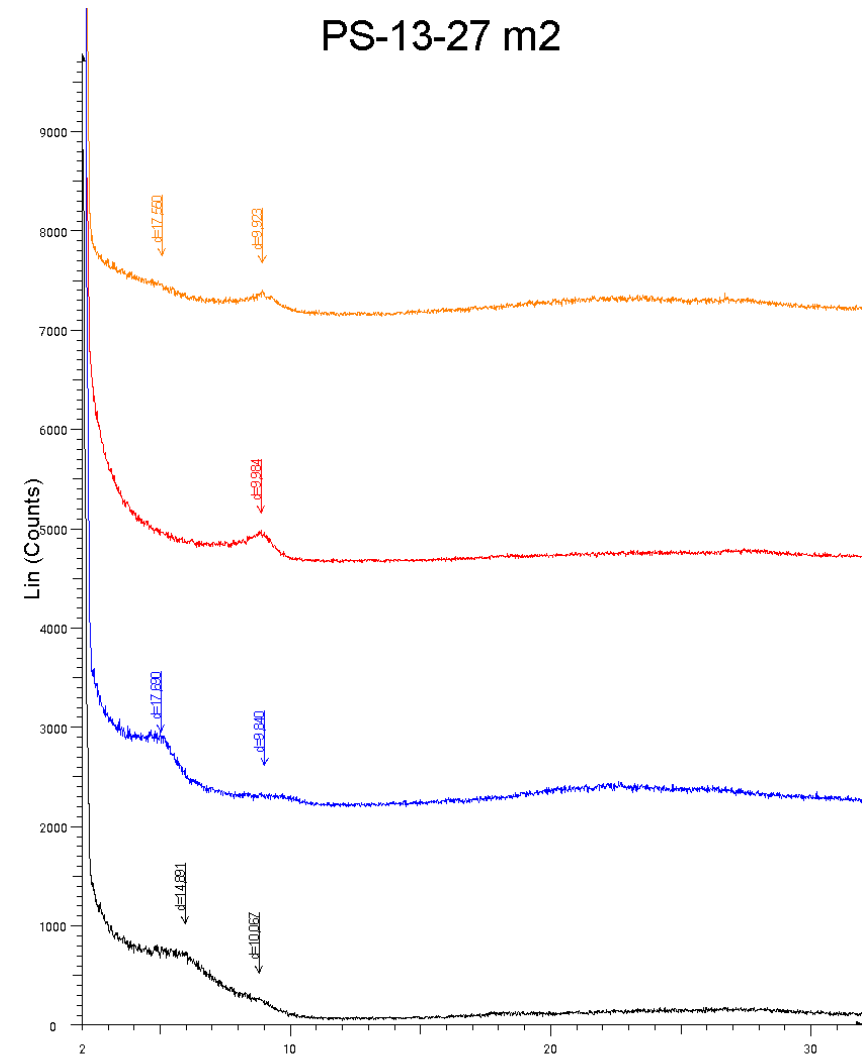
13-23 m2 (N) - File: 13-23 m2 (N).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Tim Operations: Import





2-Theta - Scale

- 13-25m2(C)(G) - File: 13-25m2(C)(G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 5375 | Import
- 13-25m2(C) - File: 13-25m2(C).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 3500 | Import
- 13-25 m2 (G) - File: 13-25 m2 (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 1438 | Import
- 13-25 m2 (N) - File: 13-25 m2 (N).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Import



2-Theta - Scale

- 13-27m2(C)(G) - File: 13-27m2(C)(G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Operations: Y Scale Add 7063 | Import
- 13-27m2(C) - File: 13-27 m2 (C).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add 4625 | Import
- 13-27 m2 (G) - File: 13-27 m2 (G).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Y Scale Add -667 | Y Scale Add 2750 | Import
- 13-27 m2 (N) - File: 13-27 m2 (N).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 32.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: Import

<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação:
<b>“ARGILAS MAGNESIANAS E CALCITA COMO PSEUDOMORFO DE GIPSITA EM DEPÓSITOS MIOCÊNICOS DA BACIA DE MADRID (ESPANHA): GÊNESE E IMPLICAÇÕES COMO UM POTENCIAL ANÁLOGO PARA O PRÉ-SAL BRASILEIRO”</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autora: <b>Júlia Silveira Sobiesiak</b>
Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Dorneles Remus
Examinadora: Dra. Rosalia Barili da Cunha
Data: 10/05/2023
Conceito: A
<p style="text-align: center;"><b>PARECER:</b></p> <p>A dissertação de mestrado revisa a gênese de pseudomorfos de Gipsita em uma bacia que seria um possível análogo para os processos de formação dos minerais que compõe o intervalo Pré-Sal.</p> <p>A dissertação está bem escrita, dentro da estrutura proposta pelo programa de pós-graduação. A leitura é fácil e fluída, com figuras adequadas. O estado da arte compreende uma boa revisão dos ambientes deposicionais relacionados a formação destes minerais, bem como uma revisão sobre os argilominerais dando atenção especial aos argilominerais magnesianos, os parâmetros ambientais necessários à sua formação, relacionado ainda os argilominerais observados na Bacia de Madrid e no Pré-Sal. A metodologia revisa brevemente as técnicas utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa. Antes da apresentação do artigo, o capítulo integrador com a síntese dos resultados e interpretações apresenta uma boa perspectiva dos dados gerados e uma breve discussão, sendo seguido das conclusões.</p> <p>A metodologia utilizada para identificação dos argilominerais vem sendo aplicada também em amostras do intervalo Pré-Sal, tendo em vista a dificuldade para diferenciar os possíveis argilominerais magnesianos e a ocorrência de interestratificados. O tratamento adicional, com solvatação após o aquecimento, é uma boa opção para estes materiais.</p> <p>É muito interessante a discussão da bacia estudada como um possível análogo do intervalo Pré-Sal. Mesmo não sendo um análogo direto, como a própria autora evidencia, é importante e necessário aprofundar o entendimento dos processos que formaram tais depósitos, não apenas na formação dos carbonatos, mas também dos argilominerais.</p> <p>Os exemplos de pseudomorfos de calcita são bem apresentados com imagens</p>

muito boas, mas senti falta de um anexo com o registro fotomicrográfico mais completo das lâminas petrográficas, bem como o registro das amostras macro. Por exemplo, não identifiquei feições de dessecação nas imagens de argila apresentadas – sendo que, dependendo das condições, podem confundidas com gretas de sinerese.

Uma vez que há um perfil estratigráfico e análises de microsonda, acredito que seja interessante relacionar a variação da composição dos principais constituintes ao longo do perfil. Neste sentido, por exemplo, a tabela 1 poderia ficar mais bem apresentada como um gráfico tipo *boxplot*, ou ainda, relacionar com as profundidades ao lado do perfil estratigráfico. Os resultados de DRX, com a quantificação das fases, também acrescentariam um panorama de distribuição vertical interessante. Esta forma de visualização dos dados, de maneira integrada, pode auxiliar na compreensão de como o ambiente está influenciando na variação composicional, na distribuição das fases e na formação dos pseudomorfos, além de auxiliar o leitor a visualizar as variações descritas.

Nos anexos apresentados há necessidade de incluir legendas. Nas análises de microsonda apenas há identificação do grupo de amostras, sem indicar se são da mesma lâmina e a identificação de onde na lâmina está sendo feita a leitura para relacionar a análise a imagem do constituinte. Nas fotografias do MEV não há identificação da amostra, não há explicação do que está sendo apresentado. Não há uma comparação entre a amostra em lâmina e o detalhe que está sendo apresentado no MEV. Nos resultados de DRX são apresentados apenas os difratogramas, com identificação dos picos, mas sem identificação das fases.

Apesar dos pequenos ajustes sugeridos, o estudo foi muito bem desenvolvido, com excelente discussão em um tópico muito relevante. Além de procurarmos análogos para desafios como os reservatórios do Pré-Sal, também é fundamental pontuar quando não os são, e utilizar os processos com fonte de conhecimento para auxiliar no processo de construção da solução.


Assinatura:

Data: 10/05/2023



Ciente do Orientador:

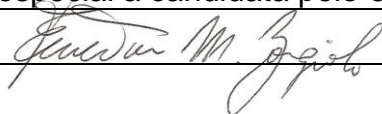
Ciente do Aluno:

<b>ANEXO I</b>	
Título da Dissertação:	
<b>“ARGILAS MAGNESIANAS E CALCITA COMO PSEUDOMORFO DE GIPSITA EM DEPÓSITOS MIOCÊNICOS DA BACIA DE MADRID (ESPANHA): GÊNESE E IMPLICAÇÕES COMO UM POTENCIAL ANÁLOGO PARA O PRÉ-SAL BRASILEIRO”</b>	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autora: <b>Júlia Silveira Sobiesiak</b>	
Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Dorneles Remus	
Examinadora: Profa. Dra. Cassiana Roberta Lizzoni Michelin	
Data: 08/05/2023	
Conceito: A	
<b>PARECER:</b>	
<p>A mestranda JÚLIA SILVEIRA SOBIESIAK desenvolveu a dissertação intitulada <i>“ARGILAS MAGNESIANAS E CALCITA COMO PSEUDOMORFO DE GIPSITA EM DEPÓSITOS MIOCÊNICOS DA BACIA DE MADRID (ESPANHA): GÊNESE E IMPLICAÇÕES COMO UM POTENCIAL ANÁLOGO PARA O PRÉ-SAL BRASILEIRO”</i> de forma clara, objetiva e satisfatória. O tema escolhido é inovador e de grande auxílio na investigação dos depósitos do Pré-Sal Brasileiro. O volume apresenta uma introdução sobre o tema e descrição do objeto da pesquisa, localização e contexto geológico da Bacia de Madrid, da Unidade do Mioceno Intermediário e do Depósito de Esquívias, faz uma revisão conceitual sobre o ambiente lacustre e a formação de carbonatos, argilominerais e sais, além de uma revisão sobre o Pré-Sal, por fim, a metodologia empregada é descrita. A metodologia empregada compreende etapas bem definidas, eficientes na resolução do problema. O texto introdutório da dissertação está muito bem redigido, está suscinto e atende as necessidades de evolução do conhecimento científico sobre o tema. O manuscrito <i>“Magnesian clays and calcite pseudomorphs after gypsum of Miocene lacustrine deposits, Madrid Basin (Spain): Genesis and implications as a potential analogue for Brazilian Pre-Salt”</i>, submetido ao periódico Journal of Sedimentary Research está muito bem escrito e representa um avanço considerável no conhecimento do tema, sendo possível o reconhecimento de duas unidades: Unidade Magnésiana compreendendo lutitos ricos em argilominerais magnesianos (Pinkish intraclastic lutites) e carbonatos que ocorrem intercalados a elas. A segunda unidade, Unidade Detrítica, é composta por dolostones, lamitos e arenitos. Os resultados obtidos são robustos, bem discutidos e sustentam a proposta apresentada. Parabênizo a Julia e seus orientadores pela qualidade da monografia apresentada.</p>	
Assinatura: 	Data: 08/05/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

<b>ANEXO I</b>	
Título da Dissertação:	
<b>“ARGILAS MAGNESIANAS E CALCITA COMO PSEUDOMORFO DE GIPSITA EM DEPÓSITOS MIOCÊNICOS DA BACIA DE MADRID (ESPANHA): GÊNESE E IMPLICAÇÕES COMO UM POTENCIAL ANÁLOGO PARA O PRÉ-SAL BRASILEIRO”</b>	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autora: <b>Júlia Silveira Sobiesiak</b>	
Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Dorneles Remus	
Examinador: Prof. Dr. Everton Marques Bongioiolo	
Data: 26/04/2023	
Conceito: A	
<b>PARECER:</b>	
<p>A dissertação de <b>Júlia Silveira Sobiesiak</b> é um trabalho importante e relevante no entendimento das ocorrências de argilominerais magnesianos, e processos associados a um ambiente análogo aos depósitos do Pré-sal brasileiros. O <b>capítulo I</b> inicia com uma introdução ao volume da dissertação, que fornece informações importantes para o entendimento do tema de dissertação, o problema a ser abordado e os objetivos. O <b>capítulo II</b> contém uma breve revisão da geologia regional e a descrição das unidades estudadas. O <b>capítulo III</b> apresenta uma ótima revisão sobre o “Estado da Arte” das condições ambientais e físico-químicas de formação dos sedimentos, rochas sedimentares e minerais estudados. O <b>capítulo IV</b> contém descrição detalhada, de forma completa e compreensível, dos materiais e métodos empregados. Finalmente, os <b>capítulos V e VI</b> compreendem as discussões e conclusões do trabalho, respectivamente, e que são coerentes com os dados obtidos. O leitor sente falta de mais figuras para acompanhamento do texto, sendo estas providas posteriormente no capítulo contendo o artigo submetido. O artigo científico submetido ao periódico <i>Sedimentary Geology</i> é de ótima qualidade. Pequenas correções serão certamente feitas pelos revisores, e não comprometem o conteúdo científico. A integração de resultados obtidos por diversas técnicas possibilitaram o entendimento sobre as condições e processos de formação de minerais magnesianos e do processos de pseudomorfismo de calcita sobre gipsita, além de apontar semelhanças e diferenças entre os depósitos da bacia de Madrid e os do pré-sal brasileiro. Finalmente, parabênizo o grupo de pesquisa e em especial a candidata pelo excelente trabalho apresentado.</p>	
Assinatura:	Data: 26/04/2023



Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: