

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

**UMA ABORDAGEM PARA CARACTERIZAÇÃO  
MINERALÓGICA DE ARGILOMINERAIS TRI-OCTAÉDRICOS  
E INTERESTRATIFICADOS DA BACIA DE SANTOS,  
FORMAÇÃO BARRA VELHA - PRÉ-SAL**

**LUIS ADRIANO CARVALHO DA SILVA**

**ORIENTADOR – Prof. Dr. André Sampaio Mexias**

**CO-ORIENTADOR – Prof. Dr. Everton Bongiolo**

**Porto Alegre, 2023**

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

**UMA ABORDAGEM PARA CARACTERIZAÇÃO  
MINERALÓGICA DE ARGILOMINERAIS TRI-  
OCTAÉDRICOS E INTERESTRATIFICADOS DA BACIA DE  
SANTOS, FORMAÇÃO BARRA VELHA - PRÉ-SAL**

**LUIS ADRIANO CARVALHO DA SILVA**

ORIENTADOR – Prof. Dr. André Sampaio Mexias CO-

ORIENTADOR – Prof. Dr. Everton Bongiolo

BANCA EXAMINADORA

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Amanda Goulart Rodrigues – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Silvana Bressan Riffel – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr.<sup>a</sup> Rosália Barili da Cunha - Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

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

Porto Alegre, 2023

CIP - Catalogação na Publicação

da Silva, Luis Adriano Carvalho  
UMA ABORDAGEM PARA CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE  
ARGILOMINERAIS TRI-OCTAÉDRICOS E INTERESTRATIFICADOS  
DA BACIA DE SANTOS, FORMAÇÃO BARRA VELHA - PRÉ-SAL /  
Luis Adriano Carvalho da Silva. -- 2023.

69 f.

Orientador: André Sampaio Mexias.

Coorientador: Everton Bongiolo.

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

1. geoquímica de argilominerais. 2. Bacia de  
Santos. 3. Pré-sal. 4. interestratinificados. 5. NEWMOD.  
I. Sampaio Mexias, André, orient. II. Bongiolo,  
Everton, coorient. III. Título.

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

## **AGRADECIMENTOS**

Começo agradecendo a minha mãe que jamais mediou esforços para me apoiar, ajudar e incentivar e sempre me deu todo o suporte necessário na minha jornada acadêmica. A ti mãe, agradeço do fundo do coração por tudo que fez, que continua a fazer e também por todos os abraços que sei que virão.

Agradeço aos meu orientadores André, Everton e também a Márcia que aceitaram seguir essa jornada de pesquisa em argilominerais ao meu lado, e que me direcionam constantemente para o caminho do conhecimento, das descobertas e das inúmeras dúvidas e divagações. De maneira lógica, sem vocês esse caminho não estaria aberto para mim.

Aos meus amigos e colegas de pesquisa, bolsistas, mestrandos, doutorando que me acompanham nesse projeto por tanto tempo, um forte abraço. As amizades que surgiram na academia mas que hoje são da vida, a vocês Júlia e Rodrigo, só tenho agradecimentos, muito especiais, hoje nossas conversas não se limitam mais a temas geológicos.

Agradeço também a Petrobrás que financiou esta pesquisa e permitiu que os dados fossem divulgados. E a todos aqueles que de alguma forma contribuiram e forneceram suporte ao decorrer desses anos de pesquisa.

## RESUMO

Apesar do amplo conhecimento acerca das grandes reservas de petróleo do Pré-sal, principalmente devido ao seu potencial econômico, a gênese desses depósitos ainda passa por constante debate no meio científico. Uma abordagem na tentativa compreender as condições paleogeocíquímicas das bacias é investigar as ocorrências de argilominerais, uma vez que estes constituintes são extremamente sensíveis às flutuações nas condições físico-químicas do meio em que são formadas. Este estudo tem como objetivo caracterizar as diferentes fases de argilominerais tri-octaédricos e as associações comuns encontradas em uma seção do pré-sal da Formação Barra Velha na bacia de Santos, de forma a contribuir para o avanço do entendimento sobre as condições de gênese do depósito. Para isso as amostras de testemunho de sondagem foram submetidas a uma série de técnicas analíticas para caracterização estrutural e morfológica através da Difratometria de raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura respectivamente, e química com a utilização de Microssonda Eletrônica e Espectômetro de Massa com Fonte de Plasma. Programas de deconvolução e modelamento de padrões teóricos de difração também foram utilizados para o estudo e caracterização dos interestratificados presentes nas amostras. Os dados apresentados revelam a presença de saponita, kerolita e interestratificados kerolita/saponita, sendo a associação mais comum a saponita + dois interestratificado kerolita/saponita com empilhamentos distintos. A química mineral revela um teor significativo de Al nos termos esmectíticos, tanto na fase pura quanto na interestratificada, característicos de saponita. A disponibilidade de  $Al^{3+}$  para o meio favorecendo a precipitação e/ou transformação da saponita é fruto da intensa influência detritica na porção estudada da bacia, bem como da intensa dissolução dessas fases minerais. O episódio de dissolução é registrado pela assinatura dos elementos traços e terras raras nos argilominerais, que adsorvem esses elementos ou incorporam na posição intercamada.

**Palavras-chave:** Pré-sal, Bacia de Santos, interestratificados, kerolite/smectite, argila magnesiana, saponita.

## ABSTRACT

Although there is a vast knowledge about the large oil reserves of the Pre-salt, mainly due to their economic potential, the genesis of these deposits remains under constant discussion in the scientific community. One approach to try to understand the paleogegeochemical conditions of the basins is to investigate the occurrences of clay minerals, since these constituents are extremely sensitive to fluctuations in the physicochemical conditions of the environment in which they are formed. The present study aims to characterize the different phases of tri-octahedral clay minerals and the common associations found in a pre-salt section of the Barra Velha Formation in the Santos Basin, in order to contribute to the advancement of understanding about the genesis conditions of the deposit. For this the drill core samples were analyzed using a series of analytical techniques for structural and morphological characterization using X-ray diffractometry and Scanning Electron Microscopy respectively, and chemical characterization using Electron Microprobe and Plasma Source Mass Spectrometer. Programs for deconvolution and modeling of theoretical diffraction patterns were also used for the study and characterization of interstratifieds present in the samples. The data presented reveal the presence of saponite, kerolite and kerolite/saponite interstratifieds, the most common association being saponite + two kerolite/saponite interstratifieds with distinct stackings. The mineral chemistry reveals a significant content of Al in the smectite terms, both in the pure phase and in the interstratified, characteristic of saponite. The availability of Al<sup>3+</sup> to the environment favoring the precipitation and/or transformation of saponite is the result of the intense detrital influence in the studied portion of the basin, as well as the intense dissolution of these mineral phases. The dissolution episode is recorded by the signature of trace elements and rare earths in the clay minerals, which adsorb these elements or incorporate them in the interlayer position.

**Keywords:** Pre-Salt, Santos Basin, Interestratified, kerolite/smectite, Mg-clay, saponite.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.** Localização da bacia de Santos. Delimitado a norte pelo Alto de Cabo Frio e a Sul pelo Alto de Florianópolis.

pág. 12

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Grupo dos argilominerais magnesianos e condições de formação. O quadrado representa uma vacância. Modificado de Pozo & Calvo (2018).

pág. 16

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
d	distância interplanar
DRX	Difratometria de raios X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
ETR	Elementos Terras Raras
FA	Formação Ariri
FBV	Formação Barra Velha
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy</i>
K/S	Kerolita/esmectita
ME	Microssonda Eletrônica
MEV-ES	Microscopia Eletrônica de Varredura – Eletróns Secundários
MMbbl/d	Um milhão de barris por dia
R0	Reichweite = 0
T-O	Tetraédro – Octaédro
T-O-T	Tetraédro – Octaédro – Tetraédro

# SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	11
2.	CONTEXTO GEOLÓGICO .....	12
3.	ESTADO DA ARTE.....	14
3.1.	Filossilicatos.....	14
3.1.1.	Argilominerais magnesianos.....	16
3.1.2.	Capacidade de adsorção e incorporação de Elementos Terras Raras (ETR) pelos argilominerais .....	18
4.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	19
4.1.	Difratometria de raios X (DRX) .....	19
4.2.	NEWMOD - 2® e DecompXR® .....	21
4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	21
4.4.	Microssonda Eletrônica (ME) .....	22
5.	SÍNTESE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	23
6.	CONCLUSÕES.....	25
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	25
8.	ARTIGO SUBMETIDO.....	28
	<b>REFERENCES .....</b>	49
9.	ANEXOS.....	54
	Análise de Difratometria de raios X para argilominerais em frações granulométricas até 0.5 µm (análises glicolada) .....	54
	Difratogramas de raios X experimentais da fração menor que 0.5 µm com modelamento de curva teórica por NEWMOD2® .....	55
	Dissolução de calcita para a análises de ETR e Elementos traços (ex.)..	58
	Tabela de Elementos traço – ICMP-MS .....	58
	Tabela de ETR – ICPMS .....	59
	Tabela de pontos de Microssonda Eletrônica para interestratificados kerolita/saponita .....	59

Tabela de pontos de Microssonda Eletrônica para saponita ..... 64

Tabela de Microssonda Eletrônica para kerolita ..... 67

## **ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

A presente dissertação de mestrado têm sua estrutura baseada no artigo “*An approach in the characterization of trioctahedral clay minerals associations from Santos Basin, Barra Velha Formation – Pre-salt*”, submetido a revista *Clay Minerals* e está organizada em duas partes:

PARTE 1 – Texto integrador, abordando a introdução do tema bem como os objetivos do estudo desenvolvido, localização e contexto geológico das amostras trabalhadas, revisão bibliográfica de ocorrências das fases minerais identificadas e conceitos importantes, materiais e métodos utilizados no estudo, resultados, considerações finais e referências bibliográficas.

PARTE 2 – Artigo submetido a revista *Clay Minerals* (Qualis A3) intitulado “*An approach in the characterization of trioctahedral clay minerals associations from Santos Basin, Barra Velha Formation – Pre-salt*”, escrito pelo autor como resultado do estudo de mestrado.

## 1. INTRODUÇÃO

Devido a grande produção de petróleo, o Pré-sal brasileiro vem sendo cada vez mais estudado. Consequentemente, novas abordagens surgem na tentativa de caracterizar os depósitos sedimentares para o desenvolvimento de tecnologias para exploração desse recurso, além de prospecção para novas áreas produtivas. Com a Bacia de Santos não é diferente. O boletim mensal da Petrobras, no mês de janeiro de 2023, mostrou que o Pré-sal da Bacia de Santos teve uma produção de aproximadamente 804 Mbbl/d de óleo e 38MMm<sup>3</sup>/d de gás (ANP, 2023), sendo considerada a bacia com maior produção nacional destes *commodities*. No entanto, além das grandes áreas de exploração onde as rochas reservatório possuem alta porosidade e permeabilidade, na Bacia de Santos também são registradas áreas de intensa preservação de argilominerais que inibem a capacidade das rochas-reservatórios em reter e armazenar o petróleo.

Apesar da condição desfavorável para a produção de petróleo, a porção de rochas tidas como não-reservatório, são importantes meios para a compreensão da gênese dos depósitos e precisam ser amplamente estudadas. Nesse contexto, os argilominerais fornecem informações paleoambientais de extrema importância, visto que são constituintes dessas rochas e que são sensíveis a variação de condições geoquímicas do meio, mesmo que sutis. No Pré-sal são descritas ocorrências de diversos argilominerais, tais como estevensita, saponita, kerolita, talco-estevensita, sepiolita, paligorskita, ilita e ilita/esmectita (Farias et al., 2019; Souza et al., 2018; Madrucci et al., 2019; da Silva et al., 2021; Netto et al., 2021).

Diversos autores propuseram classificações petrográficas e caracterização das rochas do Pré-sal das bacias de Campos e Santos (Wright & Barnett, 2015, Lima & De Ros, 2019, Gomes et al., 2020; da Silva et al., 2021; Carvalho et al., 2022, De Ros & Oliveira 2023). Porém, estes trabalhos tiveram enfoque principalmente na gênese dos depósitos sedimentares e não em argilominerais, visto que foram desenvolvidos em áreas produtivas com pouca preservação de fases minerais. Sendo assim, é comum serem atribuídos termos genéricos para as ocorrências de argilominerais no Pré-sal, como argilas estevensíticas, magnesianas ou ricas em magnésio. Isto ocorre devido a dificuldade em determinar as espécies petrograficamente e devido a similaridade cristaloquímica entre as fases minerais, principalmente dentre o grupo dos argilominerais magnesianos.

As rochas do Pré-sal estudadas neste trabalho foram formadas por deposição cíclica de argilominerais magnesianos (ex.: esmectita, kerolita) singenéticos que serviram de substrato para a precipitação de fases carbonáticas nas formas de esferulitos de calcita e calcita fascicular (*shrubs*) em ambiente lacustre de alta alcalinidade (Lima & De Ros, 2019; Wright & Barnet 2020). Foram utilizadas amostras de um testemunho de sondagem da bacia de Santos extraído na porção da bacia tida como não-reservatório.

O objetivo do trabalho é caracterizar as ocorrências de argilominerais magnesianos, sendo em suas fases puras (ex.: estevensita, saponita e kerolita) ou interestratificadas (ex.: kerolita/esmectita) que ocorrem na Formação Barra Velha da Bacia de Santos. Para isso, foram utilizados diversos métodos e técnicas analíticas para: (1) caracterização estrutural e morfológica das fases minerais por Difratometria de raios X (DRX), incluindo modelamento de curvas teóricas de DRX características para as amostras e Microscopia Eletrônica de Varredura em Elétrons Secundários (MEV-ES) e; (2) obtenção de composições químicas minerais pontuais por Microssonda Eletrônica (ME), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com Espectrômetro de Energia Dispersada (EDS), e Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma (ICP-MS).

## 2. CONTEXTO GEOLÓGICO

A bacia de Santos está localizada na parte costeira no sudeste brasileiro. Se estende do litoral de Santa Catarina, delimitada pelo alto de Florianópolis, até o litoral do Rio de Janeiro, onde é delimitada pelo alto de Cabo Frio. A bacia compreende cerca de 350.000 km<sup>3</sup> e faz limite ao sul com a Bacia de Pelotas e a norte com a Bacia de Campos (Fig. 1).

A origem da bacia está relacionada à fragmentação do supercontinente Gondwana, que no Mesozoico foi afetado por esforços extensionais associados à separação entre as placas tectônicas Sul-Americana e Africana e consequentemente à abertura do oceano Atlântico. Esses esforços extensionais são datados do Jurássico Superior ao Cretáceo Inferior. Neste contexto forma-se a bacia de Santos (Milani et al., 2007).

Inicialmente quatro grandes estágios foram definidos para a evolução da margem leste brasileira: pré-rifte, rifte, marinho restrito e marinho aberto. Posteriormente, com enfoque na individualização de sequências deposicionais para a

Bacia de Santos, Moreira et al. (2007) definiram um novo arcabouço cronoestratigráfico com três supersequências tectonoestratigráficas, sendo elas: Supersequência Rifte, Supersequência Pós-Rifte e Supersequência Drifte.



**Fig. 1.** Localização da bacia de Santos. Delimitado a norte pelo Alto de Cabo Frio e a Sul pelo Alto de Florianópolis.

A Formação Barra Velha (FBV), que compreende o alvo de estudo, ocorre na Supersequência Pós-Rifte, também dita como porção sag do Pré-sal. A discordância regional conhecida como pré-Alagoas (Vieira et al. 1994) na Bacia de Campos marca o limite basal do sag (Dias et al., 1988) enquanto o limite superior é dado pelo contato com os evaporitos da Formação Ariri (FA) datados de 113 Ma (Moreira et al., 2007). De acordo com Moreira et al. (2007) a FBV possui idade eoaptiniana e junto com a FA representam o Grupo Guaratiba.

As rochas da FBV se formaram em ambiente lacustre altamente alcalino em condições evaporíticas (Wright & Barnett, 2015; Farias et al., 2019; Lima & De Ros, 2019; Gomes et al., 2020; Wright, 2020). Primeiramente foram descritas para as porções mais proximais como estromatolitos microbianos e laminitos e para porções mais distais folhelhos e também, *grainstones* e *packstones*. Posteriormente foram reinterpretadas e compreendidas como silicatos magnesianos depositados de forma cíclica que formam a matriz singenética para precipitação química abiótica (Wright & Barnett, 2015; Herlinger et al., 2017) de *shrubs* e esferulitos de calcita. Ocorrem também material intraclástico fruto do retrabalhamento dos demais constituintes e contribuição de material detritico. As ciclotemas (deposições cíclicas) marcadas nas

rochas da FBV representam períodos de maior recarga pluvial intercalados a períodos de maior taxa de evaporação do meio. Com o avanço da diagênese ocorrem processos de dissolução dos argilominerais, com formação de poros secundários, dolomitização e silicificação.

### 3. ESTADO DA ARTE

#### 3.1. Filossilicatos

Os argilominerais são de fato um grupo específico de minerais que pertence à família dos filossilicatos. Os filossilicatos, por sua vez, são caracterizados pelo arranjo atômico e estrutura cristalina dos minerais, que são formados pela alternância de folhas bidimensionais de geometria tetraédrica (T) e octaédrica (O), resultando em diferentes tipos de camadas, como 1:1 e 2:1.

A folha tetraédrica é composta por átomos de coordenação 4, geralmente Si e Al, que compartilham três oxigênios cada um com os átomos tetraédricos vizinhos. O quarto vértice do tetraedro (oxigênio apical) aponta para o lado oposto ao plano basal e, ao mesmo tempo, faz parte de uma folha octaédrica adjacente (Brindley & Brown, 1980). A folha octaédrica é formada normalmente por átomos bivalentes, como Mg e Fe, ou trivalentes, como Al e Fe<sup>3+</sup>. Essa folha é constituída pela ligação de cada átomo de coordenação 6 a dois átomos de oxigênio apicais e a um grupo funcional OH localizado na porção superior da folha tetraédrica. Essa disposição proporciona metade da coordenação seis dos cátions metálicos. A outra metade da unidade de coordenação é completada pelo plano terminal dos grupos OH. Nesse caso, o cátion metálico (M) mais próximo está cercado por três grupos OH adjacentes, totalizando seis ligações.

Quando a folha octaédrica é composta por átomos bivalentes, geralmente Mg, é denominada tipo *brucita* e quando no segundo caso, por átomos trivalentes, geralmente Al, do tipo *gibbsita*. Na folha octaédrica do tipo brucita três cátions de Mg são comportados na estrutura afim de manter a neutralidade elétrica, a esse tipo de folha dá-se o nome de trioctaedrica. Em contrapartida, nas folhas do tipo gibbsita, apenas dois terços dos átomos de Al são comportados, devido a seu caráter tri-valente e recebe então o nome de folha di-octaedrica.

Assim, de acordo com o tipo de empilhamento de folhas tetraédricas e octaédricas, ocorrem diferentes grupos estruturais básicos de filossilicados, são eles

(i) os de estrutura 1:1 ou tipo T-O e (ii) os 2:1 ou tipo T-O-T.

- (i) No arranjo estrutural conhecido como T-O (Tetraédrico-Octaédrico), a junção da folha octaédrica, que é eletricamente neutra, com a folha tetraédrica ocorre através do posicionamento de dois átomos de oxigênio dos vértices dos tetraedros não compartilhados no plano da folha, ocupando as posições de duas hidroxilas presentes na folha octaédrica. Esse arranjo é característico dos membros dos grupos de minerais da serpentina (quando a folha octaédrica é tipo brucita) e caulinita (quando a folha octaédrica é tipo gibbsita).
- (ii) No arranjo estrutural conhecido como T-O-T (Tetraédrico-Octaédrico-Tetraédrico), ocorre a junção de duas folhas tetraédricas com uma folha octaédrica. Quando a folha octaédrica é do tipo brucita, os minerais resultantes pertencem ao grupo dos tri-octaédricos, como o talco. Por outro lado, quando a folha octaédrica é do tipo gibbsita, os minerais resultantes fazem parte do grupo dos dioctaédricos, como a pirofilita. Nessa estrutura T-O-T, a folha octaédrica está entre duas folhas tetraédricas. A junção entre as folhas ocorre através da substituição de duas hidroxilas de um lado do octaedro por dois átomos de oxigênio dos vértices da folha tetraédrica, e mais duas hidroxilas do outro lado do octaedro são substituídas por dois átomos de oxigênio dos vértices da outra folha tetraédrica.

Os argilominerais englobam uma variedade de grupos, como a serpentina/caulinita, esmectita/montmorilonita, vermiculita, sepiolita e palygorskita. A estrutura importante do grupo da esmectita/montmorilonita pode ser derivada da estrutura da pirofilita, por meio da inserção de folhas de água molecular contendo cátions livres entre as camadas triplas T-O-T da pirofilita. As folhas da pirofilita não possuem carga, o que possibilita sua expansão e confere a ela uma grande capacidade de troca iônica. Dessa forma, a estrutura resultante da esmectita/montmorilonita possui uma natureza expansível, o que é uma característica importante desses minerais.

Da mesma maneira, as vermiculitas derivam de uma estrutura semelhante à do talco, também por meio da inserção de água molecular entre as folhas triplas T-O-T do talco. Isso proporciona uma capacidade expansível semelhante à da esmectita.

Além disso, outra estrutura presente nos minerais do grupo dos argilominerais

consiste em camadas constituídas por uma folha octaédrica entre duas estruturas TOT, com cátions localizados entre as folhas T-O-T e O.

A ocorrência de argilominerais de camada mista, que são compostos por diferentes tipos de camadas alternando-se entre si, é um fenômeno comum. A interstratificação, ou “mistura”, pode ocorrer de forma ordenada, segregada, regular ou aleatória (MacEwan e Ruiz-Amil, 1975; Reynolds, 1980; Wilson, 1987). Dentre os argilominerais de camada mista comumente descritos, se incluem: ilita/vermiculita, ilita/smectita, clorita/vermiculita (corrensita), clorita/smectita e caulinita/smectita. A formação dessas argilas interestratificadas pode ocorrer através de processos como intemperismo, remoção ou absorção de cátions (por exemplo, K), alteração hidrotermal ou remoção de camadas intermediárias de hidróxido. Em alguns casos, esses argilominerais podem representar uma fase intermediária na transformação de minerais não-expansivos em minerais expansivos, ou vice-versa (MacEwan e Ruiz-Amil, 1975; Sawhney, 1989).

As estruturas de interstratificação regular são facilmente identificadas por DRX pela presença de reflexão basal 001, que corresponde à soma dos espaçamentos dos componentes individuais, e picos subsequentes de ordens integrais mais elevadas (Sawhney, 1989). Por exemplo, a ilita/esmectita regular, quando saturada com Mg e tratada com etileno-glicol, apresentaria um pico de difração 001 em torno de 27 Å, correspondente à soma dos espaçamentos da ilita (10 Å) e da esmectita (17 Å). Em contrapartida, as estruturas interestratificadas aleatoriamente têm picos que não correspondem a soma dos espaçamentos basais, mas sim em posições intermediárias entre os picos das camadas minerais individuais. Por exemplo, a ilita-clorita interestratificada aleatoriamente seria caracterizada por um pico de difração basal 001 entre 10 e 14 Å.

### 3.1.1. Argilominerais magnesianos

Os argilominerais magnesianos (Tab. 1) são um grupo de filossilicatos com estruturas 2:1 tri-octaédricas, que apresentam uma morfologia lamelar ou fibrosa. Esses minerais são compostos por duas folhas tetraédricas intercaladas com uma folha octaédrica, sendo esta última frequentemente do tipo brucita (composta só por Mg). O grupo é constituído por esmectitas, como estevensita, saponita e hectorita, bem como por kerolita ou talco turbostrático (desordenado) hidratado (Brindley et al., 1977). Além disso, também estão inclusos no grupo os argilominerais fibrosos, como

sepiolita e palygorskita (Pozo & Calvo, 2018).

**Tab. 1.** Grupo dos argilominerais magnesianos e condições de formação. O quadrado representa uma vacância. Modificado de Pozo & Calvo (2018).

Argilominerais	Composição	Condição de formação	Autigênese
	Saponita: $Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2M^{+}_{0,33}$	Sedimentos herdados (Al, K, Fe e Ti), influxo fluvial em fluido lacustre rico em Mg <sup>2+</sup> , OH <sup>-</sup> , Li <sup>+</sup>	Transformação* (pode ocorrer também por neoformação)
Esmectitas trioctaédricas	Hectorita: $(Mg_{2,67} Li_{0,33}) Si_4O_{10}(OH)_2M^{+}_{0,33}$	Precipitado em géis em fluido lacustre (Mg <sup>2+</sup> , OH <sup>-</sup> , Li <sup>+</sup> ), influência de água subterrânea Si(OH)4, F <sup>-</sup> . <b>Alto Mg/Si. Alto pH</b>	Neoformação
	Estevensita: $(Mg_{2,67} \square_{0,33}) Si_4O_{10}(OH)_2M^{+}_{0,33}$	Precipitado em géis em fluido lacustre (Mg <sup>2+</sup> , OH <sup>-</sup> , Li <sup>+</sup> ), influência de água subterrânea Si(OH)4, F <sup>-</sup> . <b>Alto Mg/Si. Alto pH</b>	
Paligorskita	$(Mg, Al, Fe^{+3})_5(Si, Al)_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$	Sedimentos herdados (Al, K, Fe e Ti), influxo fluvial em fluido lacustre rico em Mg <sup>2+</sup> , OH <sup>-</sup> , Li <sup>+</sup>	Transformação
Sepiolita	$Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$	Géis em fluido lacustre (Mg <sup>2+</sup> , OH <sup>-</sup> , Li <sup>+</sup> ) com influência de água subterrânea Si(OH)4, F <sup>-</sup> . <b>Baixo Mg/Si. Baixo pH.</b>	Neoformação
		Estevensita, kerolita-estevensita e saponita com influência de água subterrânea Si(OH)4, F <sup>-</sup> . <b>Baixo Mg/Si. Baixo pH. Concentração de F-. Depleção de Li<sup>+</sup>.</b>	Dissolução e precipitação
Kerolita	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Géis em fluido lacustre (Mg <sup>2+</sup> , OH <sup>-</sup> , Li <sup>+</sup> ) com influência de água subterrânea Si(OH)4, F <sup>-</sup> . <b>Alto Mg/Si. Baixo pH</b>	Neoformação

De acordo com Pozo e Calvo (2018), a formação autigênica desses minerais por neoformação é principalmente influenciada pela alcalinidade, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> e salinidade do meio. Em ambientes com salinidades altas, a estevensita tende a ser preferencialmente formada, enquanto em salinidades baixas, a sepiolita e a kerolita têm maior propensão à formação. A precipitação de sepiolita é favorecida por uma baixa razão Mg/Si. Por outro lado, a precipitação de kerolita, ao invés de sepiolita, é favorecida pelo aumento do pH e teor de Mg na solução. Já a formação de saponita e palygorskita é considerada autigênica por meio da transformação de detritos

pretéritos. Também é descrita a ocorrência expressiva de interestratificados irregulares de kerolita-estevensita. A gênese destes constituintes é atribuída a flutuação do pH do meio gerando um processo de transformação da kerolita.

### 3.1.2. Capacidade de adsorção e incorporação de Elementos Terras Raras (ETR) pelos argilominerais

A principal forma de retenção de elementos terras raras (ETR) pelos argilominerais ocorre por meio da adsorção em suas superfícies (Spirl, 1965; Balashov & Girin, 1969; Roaldset, 1973). De acordo com Balashov & Girin (1969), esse mecanismo é responsável por reter de 20 a 95% dos ETR presentes em sedimentos argilosos.

Além disso, os íons dos ETR leves podem substituir cátions com raio iônico semelhante, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , que são comuns na posição intercamada (sítio  $\text{M}^+$ ) dos argilominerais. Essa substituição iônica é uma das formas pelas quais os ETR leves podem ser incorporados à estrutura dos argilominerais.

Outra possibilidade é a substituição dos íons dos terras raras por outros íons presentes em menor quantidade, como  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  e  $\text{Rb}^+$ . Esse processo também contribui para a retenção dos Elementos Terras Raras pelos argilominerais.

As interações entre os argilominerais e os ETR têm grande importância na compreensão de processos geológicos e ambientais, visto que influenciam a distribuição e disponibilidade desses elementos em diferentes contextos geológicos e ecossistemas.

Estudos sobre minerais primários (Condie et al., 1995; Walter, 1991) indicam que feldspatos geralmente possuem um baixo teor de Elementos Terras Raras, com exceção do Európio (Eu), o qual exibe uma anomalia positiva sistemática. Essa anomalia ocorre devido à facilidade de substituição do íon  $\text{Eu}^{2+}$  por íons como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  na estrutura do mineral (Panahi et al., 2000). Consequentemente, quando os feldspatos são dissolvidos nas rochas, há uma liberação de  $\text{Eu}^{2+}$  no sistema.

Por meio de mecanismos de adsorção, os argilominerais têm a capacidade de incorporar o teor de európio provenientes dessa dissolução, permitindo assim registrar o evento de dissolução dos constituintes detriticos.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a caracterização das diferentes ocorrências de argilominerais tri-octaédricos e interestratificados da Bacia de Santos do Pré-sal, foram utilizadas 26 amostras de um testemunho de sondagem disponibilizados pela Petrobrás, no projeto em parceria com a Universidade Federal do Rio Grande do Sul intitulado Estudo e Caracterização de Argilominerais do Pré-sal e Análogos. O testemunho utilizado recebeu a sigla de S1 e representa uma porção da bacia tida como não-reservatório. As análises foram realizadas em sua maioria nos laboratórios do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

### 4.1. Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) é a principal técnica utilizada na investigação de argilominerais. Essa técnica permite identificar fases minerais por sua organização em planos atômicos, que são característicos para cada grupo ou espécie, não sendo o tamanho da partícula um limitador para a análise.

Na técnica de DRX um feixe de raios X gerado pela colisão de elétrons acelerados sob um ânodo (usualmente de cobre) é incidido sobre a amostra em um determinado ângulo e difrata ao colidir com planos atômicos da estrutura do sólido cristalino. Quando no fenômeno de difração a Lei de Bragg ( $n \lambda = 2 d \sin\theta$ ) é respeitada, é gerado um pico de difração que representa o valor de “d” (distância planar) da equação. Na Lei de Bragg o “ $\lambda$ ” representa o comprimento de onda, que é definido pelo tipo de ânodo utilizado para gerar os raios X, o “ $\sin\theta$ ” é a posição angular de varredura e o “n” representa um número inteiro de comprimento de ondas, que é sempre 1 devido ao ângulo de incidência e de recepção de raios X serem os mesmos com a o plano horizontal.

As 26 amostras estudadas foram submetidas a análises por DRX em pó total de rocha, para identificação de fases minerais, e posteriormente para análises em fração argila (<4µm) na forma orientada. As amostras inicialmente sofreram processo de desagregação dos argilominerais em meio aquoso através de agitação mecânica e por ultrassom e posteriormente submetidas a decantação segundo a Lei de Stokes. Após a decantação o material foi colocado em lâminas de vidro e secos em temperatura ambiente para posterior análise. Quando secas as lâminas de argila

foram analisadas em três condições distintas sendo elas, (i) natural, sem adição de outros tratamentos, (ii) glicolada, com a saturação por etileno-glicol para verificar o potencial de expansão dos argilominerais e (iii) calcinada, onde foram aquecidas a 550°C por 2h: 30min, afim de verificar o comportamento acerca da perda de água estrutural das amostras.

Um experimento adicional foi realizado com as amostras com o objetivo de distinguir entre as esmectitas tri-octaédricas (saponita e estevensita). O experimento consiste em realizar uma segunda saturação em etileno-glicol (re-glicolada) nas amostras já calcinadas afim de investigar a capacidade de reidratação das esmectitas. O método descrito por Christidis & Koutsoupolou (2013) induz a afirmativa de que a saponita possue a capacidade de se reidratar com facilidade mesmo após a calcinação e consequente modificação de sua estrutura cristalina para uma estrutura tipo mica, enquanto a estevensita não.

As análises por DRX foram realizadas com a utilização de dois difratômetros Siemens (BRUKER AXS) modelo D-5000 ( $\theta - \theta$ ) e D-5000 ( $\theta-2\theta$ ) operando a 40 kV e 30 mA com ânodo de CuK $\alpha$ . Para as análises de pó total o parâmetro analítico de varredura utilizado foi de 2-72° com passo de 0.02° por segundo. Para as análises natural e calcinada da fração argila o parâmetro analítico utilizado foi de 2-32° com passo de 0.02° a cada dois segundos, já para as análises glicolada e re-glicolada, foi de 2-32° com passo de 0.02° a cada três segundos, para uma melhor precisão dos picos de difração.

Após a interpretação preliminar dos dados de DRX as amostras com potencial para o estudo de interestratificados foram selecionadas. Os parâmetros analisados para a escolha foram assimetria do pico 001 da esmectita, deslocamento do pico principal, descontinuidade dos valores de “d” da série de picos de difração da esmectita (ex.: 001, 002, 003 etc.), principalmente na análise glicolada onde a estrutura dessas fases minerais tendem a se reorganizarem e presença marcante de picos de difração próximos de distâncias “d” 9.65 Å, característico de kerolita, visto que na literatura já é amplamente descrita a presença de interestratificados do tipo kerolita-esmectita.

As amostras selecionadas foram submetidas a novas separações granulométricas intervaladas em 1 $\mu$ m <2 $\mu$ m, 0.5  $\mu$ m <1 $\mu$ m e <0.5  $\mu$ m. O objetivo do preparo foi analisar a variação de fases minerais e seus teores em diferentes frações. Após a verificação dos dados obtidos nessa etapa, iniciou-se o estudo dos interestratificados presentes nas amostras através da utilização de softwares

específicos para este fim.

#### 4.2. NEWMOD - 2® e DecompXR®

Para o estudo dos interestratificados se fez necessário a utilização de softwares de modelamento de padrões teóricos de difração (NEWMOD) e também de ferramentas de deconvolução de picos de difração. Todas as amostras selecionadas para o estudo foram submetidas a deconvolução dos picos principais (001 da esmectita e kerolita) afim de investigar a existência de sobreposição e interferência de múltiplos picos de difração. No software DecompXR é possível ajustar parâmetros como intensidade dos picos de difração, largura de pico (FWHM) e posição  $2\theta$ .

Os valores de distâncias “d” e posições angulares foram registrados e utilizados como parâmetro de comparação para o modelamento de padrões de difração pelo NEWMOD. Para modelar a estrutura do interestratificado foi utilizado como configuração padrão no software “tri-mica/tri-smectite” com espaçamentos basais de 9.65 Å para kerolita e 16.9 Å para esmectita saturada com etileno-glicol. O valor de “N” (número de camadas de difração) foi considerado de 1 a 7, e a probabilidade de transição do empilhamento foi definido como aleatório (Reichweite = 0). O modelamento foi realizado alterando o teor de cada estrutura no empilhamento para um valor que melhor se ajustou as curvas experimentais.

Além do modelamento dos interestratificados pelo software NEWMOD2®, foi possível simular as fases puras de esmectita tri-octaédrica e kerolita e sobrepor as diferentes fases teóricas gerando uma curva teórica somatório das demais. Essa curva pode então ser comparada com o difratograma real obtido pela análise de DRX. Assim foi possível verificar diferentes combinações entre fases puras e interestratificadas e em diferentes teores de cada uma.

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

Na Microscopia eletrônica de varredura um feixe de elétron emitido pelo equipamento passa por uma série de lentes que o ajusta em direção à objetiva. A objetiva então foca o feixe de elétrons antes que ele colida com a amostra a ser analisada. Ao atingir a amostra parte do feixe reflete e é coletado por detectores que produzem dados em forma de imagem para elétrons retroespalhados, que são

refletidos quando o feixe incide na amostra e elétrons secundários, que são emitidos pela amostra ao contato com o feixe. Ainda podem ser obtidos dados da química mineral pela emissão de raios X característicos com a incitação da amostra e detecção pelo sistema de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). No MEV a técnica mais utilizada para o estudo de argilominerais é a de Elétrons Secundários (SE) visto que tem a capacidade de produzir imagens morfológicas de constituintes minerais nanométricos e com alta resolução.

Dez amostras de rochas foram investigadas utilizando essa técnica afim de encontrar morfologias características para os argilominerais identificados pela difratometria de raios X. As análises foram feitas através de fragmentos das rochas que foram submetidos a dupla metalização (ouro + carbono). O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Jeol JSM-6610-LV, equipado com um detector de EDS Bruker XFLASH 5030 disponível no Laboratório do CPGq - UFRGS.

#### 4.4. Microssonda Eletrônica (ME)

A análise pontual em ME é de extrema importância para a caracterização química dos argilominerais. Nesse contexto a técnica analítica apresenta a maior precisão na seleção de pontos a serem analisados, visto que o feixe de elétrons possui 1 µm de diâmetro, e na quantificação dos elementos químicos. A quantificação é possível pois as análises químicas são comparadas a curva de padrões. Os valores analisados são então plotados na curva e calculados pela interpolação dos dados.

Para as análises químicas pontuais para o material de estudo foram selecionadas 7 lâminas delgadas. As lâminas foram analisadas no Laboratório de Microssonda Eletrônica do CPGq - UFRGS em um equipamento Cameca SXFive equipado com cinco espectrômetros WDS (Wavelenght Dispersive Spectroscopy).

Os óxidos analisados para os 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 teores desses elementos obtidos nas amostras foram utilizados para o cálculo da fórmula estrutural na base de 11 óxigênios.

#### 4.5. Espectroscopia de Massa com Fonte de Plasma (ICP-MS)

A técnica de ICP-MS foi utilizada para a quantificação de elementos traços e Elementos Terras Raras (ETR) que possuem teores na ordem de parte por bilhão (ppb) nas amostras estudadas. A técnica consiste na separação de íons gasosos em

função da razão de massa pela carga durante o transporte devido a ação de campos elétricos e magnéticos que alteram a suas trajetórias. Os íons na forma gasosa são gerados no plasma indutivo.

Seis amostras contendo somente argilominerais foram separadas para a análise de Elementos Traços e Elementos Terras Raras e submetidos ao Laboratório da Universidade *Côte D'Azur* em Nice na França. O preparo das amostras envolveu separação granulométrica pela lei de Stokes e dissolução de constituintes carbonáticos presentes. Estas amostras foram submetidas ao ataque ácido em proporção de 1:1 (ml) de ácido acético 2N e da amostra diluída em água deionizada e misturada com agitador termo magnético por 30 minutos a uma temperatura de 50°C. Após o ataque ácido a amostra foi depositada em lâmina para análise por DRX e constatação da dissolução da calcita pelo desaparecimento do pico 3.03Å, característico dessa fase mineral.

Os ETR analisados foram La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e outros elementos em concentrações similares como Th e Y. Os Elementos traços analisados foram Ti, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Ba, Pb, e U

## 5. SÍNTSE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES

- Das 26 amostras de S1 estudadas por DRX, apenas as três que compõe a base do testemunho não contém argilominerais e apresentam um significativo processo de dolomitização.
- Os argilominerais singenéticos tri-octaédricos que compõe a matriz das rochas na área de estudo para a Formação Barra Velha (FBV), são fases majoritariamente ricas em alumínio. Em apenas cinco amostras não foi constatada a reidratação da esmectita após os ensaios de saturação com etileno-glicol no material já calcinado. Sendo assim, fases minerais saponíticas (saponita pura ou interestratificada) são as mais abundantes.
- O modelamento de padrões teóricos de difração revelou a possível coexistência de dois tipos de interestratificados. São interestratificados kerolita/esmectita, sendo um composto por 20 % de camadas de kerolita no empilhamento (R0 K (0.2) /S), e outro composto por 70-80% de kerolita (R0 K (0.7-0.8) /S). Essas fases minerais ocorrem na amostra em associação com fases puras de saponita ou kerolita.

- Mesmo em fração granulométrica menor que 0,5 µm foi possível observar, por DRX e modelamento de padrões de difração, a presença das associações de argilominerais tri-octaédricos. Isso indica que petrograficamente é inviável definir as espécies de argilominerais presentes na matriz das rochas estudadas apenas por suas características ópticas. A laminação observada na rocha então, é formada pela associação de fases puras de esmectita (predominantemente saponita) e interestratificados kerolita/smectita.
- Além dos ensaios de reidratação, as análises químicas por WDS indicam um elevado teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas amostras analisadas de esmectita e interestratificados. O Al ocorre nas saponitas em duas formas distintas, sendo uma ocupando somente o tetraedro (saponita tipo I) e outra ocupando os dois sítios, tetraédrico e octaédrico (saponita tipo II). O Al também está presente com alta relevância nas análises obtidas para os interestratificados. Desta forma foi possível inferir que o termo esmectítico dos interestratificados também é saponita.
- A ocorrência significativa de saponita indica um alto influxo de íons e/ou contribuição detritica na bacia, provavelmente pela influência fluvial e dissolução de material extrabacinal enriquecendo o meio em Al<sup>3+</sup>. A assinatura de elementos traços, com alto teor de Ba, Sr e para ETR com anomalia positiva de Eu também são indicativos de processos de dissolução de constituintes detriticos como feldspato e outros minerais como barita. Esses elementos químicos são adsorvidos pelos argilominerais e/ou incorporados da posição *interlayer*.
- Diferente do descrito para outras porções da Bacia de Santos do Pré-sal com quantidades expressivas de kerolita e fases interestratificadas de kerolita com estevensita, na área de estudo ocorre predominantemente a saponita e interestratificados kerolita/saponita, sendo as fases puras de kerolita e estevensita ou interestratificações com esses membros, restritas a poucas amostras. Pode-se partir da premissa então, que em ambientes lacustres alcalinos com menor influência detritica favorecem a precipitação de fases livres em alumínio e áreas onde o aporte iônico de Al é relevante, as esmectitas do tipo saponita predominam.

## 6. CONCLUSÕES

O estudo dos argilominerais tri-octaédricos e fases associadas presentes na Formação Barra Velha na área proposta através da utilização de diversas técnicas analíticas aqui apresentadas para a caracterização estrutural e química desses constituintes, se mostrou de extrema importância. O presente trabalho foi capaz de mostrar a existência da fase mineral interestratificada de kerolita/saponita cuja ocorrência ainda não havia sido descrita para as rochas da bacia de Santos do Pré-sal.

A ocorrência dos argilominerais magnesianos enriquecidos em alumínio, neste contexto, apresenta uma nova área de pesquisa e avanço científico acerca da influência do aporte iônico e detritico na gênese e transformação dos depósitos do Pré-sal.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP (2023). Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Home Page: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br).

Balashov, Y. A., & Girin, Y. P. (1969). On the reserve of mobile rare earth elements in sedimentary rocks. *Geochem. Int*, 7, 649-659.

Brindley, G. W., Bish, D. L., & Wan, H. M. (1977). The nature of kerolite, its relation to talc and stevensite. *Mineralogical Magazine*, 41(320), 443-452.

Brindley, G.W. and Brown, G. (1980) Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification. Mineralogical Society Monograph No. 5, London, Chapter 1. <https://doi.org/10.1180/mono-5>

Carvalho, A.M.A., Hamon, Y., Olinto Jr, G.S., Carramal, N.G. and Collard, N. 2022. Facies and diagenesis distribution in an Aptian pre-salt carbonate reservoir of the Santos Basin, offshore Brazil: A comprehensive quantitative approach. *Marine and Petroleum Geology*, 141, 105708, <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2022.105708>.

Condie, K.C., Dengate, J., Cullers, R.L., 1995. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (2), 279–294.

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. and Santos, J.F. 2021. Mineralogical Study of Levels with Magnesian

Clay Minerals in the Santos Basin, Aptian Pre-Salt Brazil. *Minerals*, 11, 970, <https://doi.org/10.3390/min11090970>.

De Ros, L.F. and Oliveira, D.M. 2023. An Operational Classification System for the South Atlantic Pre-salt Rocks. *Journal of Sedimentary Research*, in press.

DIAS, J., OLIVEIRA, J. AND VIEIRA, J., 1988, Sedimentological and stratigraphic analysis of the

Farias, F., Szatmari, P., Bahniuk, A. and França, A.B. 2019. Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications. *Marine and Petroleum Geology*, 105, 251–272, <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.04.020>.

*Geociências*, v.18, p. 252–260.

Gomes, J.P., Bunevich, R.B., Tedeschi, L.R., Tucker, M.E. and 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, <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104176>.

Herlinger, R., Zambonato, E.E. and 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, <https://doi.org/10.2110/jsr.2017.70>.

Lagoa Feia Formation, rift phase of Campos basin, offshore Brazil: *Revista Brasileira de*

Lima, B.E.M. and 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, <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.01.006>.

MacEwan, D.M.C., and Ruiz-Amil, A., 1975, Interstratified clay minerals, in Giesecking, J.E. (ed.), Inorganic components, Soil components, v. 2, Springer-Verlag, New York, p. 265-334.

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(2), 183-205.

Moreira, J.L.P., Madeira, C.V., Gil, J.A. and Machado, M.A.P. 2007. Bacia de Santos. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 15, 531.

Panahi, A., Young, G.M., Rainbird, R.H., 2000. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic

alteration of an Archaean granite near Ville Marie, Quebec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (13), 2199–2220.

Pozo, M. and Calvo, J. 2018. An Overview of Authigenic Magnesian Clays. *Minerals*, 8, 520, <https://doi.org/10.3390/min8110520>.

Reynold, R.C., 1980, Interstratified clay minerals, in Brindley, G.W., and Brown, G. (eds.), *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, Chapter 4., Mineralogical Society, London, 249-303 p.

Roaldset, E. 1973. Rare earth elements in Quaternary clays of the Numedal area, southern Norway. *Lithos*, 6(4), 349-372.

Sawnhey, B.J., 1977, Interstratification in layer silicates, in Dixon, J.B., Weed, S.B., Kittrick, J.A., Milford, M.H., and White, J.L. (eds.), *Minerals in soil environments*, Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wis., p. 405-434.

Spirn, R. V. 1966. Rare-earth distributions in the marine environment (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).

Vieira, R.A.B., Mendes, M.P., Vieira, P.E., Costa, L.A.R., Tagliari, C.V., Bacelar, L.A.P., Feijó, F.J. 1994. Bacias do Espírito Santo e Mucuri. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 8(1): 191-202.

Walter, A.-V., 1991. Caractérisation géochimique et minéralogique de l'altération de la carbonatite du complexe alcalin de Juquia (Brésil) - Comportement des terres rares dans les minéraux phosphates. Thesis of the University of Aix-Marseille, AixMarseille, 247 pp

Wilson, M.J., 1987, X-ray powder diffraction methods, in Wilson, M.J. (ed.) *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*, Chapman and Hall, New York, NY, p. 26-98.

Wright, V.P. and 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, <https://doi.org/10.1144/SP418.3>.

Wright, V.P. and Barnett, A.J. 2020. The textural evolution and ghost matrices of the Cretaceous Barra Velha Formation carbonates from the Santos Basin, offshore Brazil. *Facies*, 66, 7, <https://doi.org/10.1007/s10347-019-0591-2>.

## 8. ARTIGO SUBMETIDO



Luis Carvalho <luiscarvalho.ds@gmail.com>

### **Submission Confirmation for An approach in the characterization of trioctahedral clay minerals associations from Santos Basin, Barra Velha Formation – Pre-salt**

1 mensagem

**Clay Minerals** <em@editorialmanager.com>

Responder a: Clay Minerals <kevin@minersoc.org>

Para: Luis Adriano Carvalho da SILVA <luiscarvalho.ds@gmail.com>

29 de julho de 2023 às 10:44

Dear Sr. SILVA,

Thank you for submitting your manuscript entitled "An approach in the characterization of trioctahedral clay minerals associations from Santos Basin, Barra Velha Formation – Pre-salt" for possible publication in CLAY MINERALS.

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

Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been assigned.

As Clay Minerals - Journal of Fine Particle Science offers Open Access (OA) publication, you might also like to find out more about publishing OA such as the benefits of doing so and things you need to know by visiting our Publishing Open Access information page:

<https://www.cambridge.org/core/services/authors/journals/publishing-open-access>

Thank you for submitting your work to CLAY MINERALS.

Kind regards,

George Christidis

Principal Editor

CLAY MINERALS-Journal of fine particle science

Journal of European Clay Group Association (ECPA)

---

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/clayminerals/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.

## An approach in the characterization of trioctahedral clay minerals associations from Santos Basin, Barra Velha Formation – Pre-salt

L. A. C. Silva \*<sup>1</sup>; A. S. Mexias <sup>1</sup>; E. Bongiolo. <sup>1</sup>; M. E. B. Gomes <sup>1</sup>; R. B. Rossoni <sup>1</sup>, J. S. Sobiesiak <sup>1</sup>; M. D. da Silva<sup>1</sup>; C. W. Ramnani <sup>2</sup>; C. Renac <sup>3</sup>; C. Dubernet<sup>3</sup>.

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

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

<sup>3</sup> Université Côte D'Azur. UFR Sciences, Grand Château, 28 Avenue de Valrose, 06103 Nice, France.

DOI:

Corresponding author (e-mail: luiscarvalho.ds@gmail.com\*)

**Abstract:** This study aims to characterize the different phases of magnesian clay minerals and the common associations found in a section of the pre-salt Santos basin, in order to contribute to the advancement of the understanding about the paleoge geochemistry of the deposit genesis. The study was made with samples of drill core extracted at more than 5000 m depth and characterized by X-ray diffractometry, chemical analyses by Electron Microprobe and ICP-MS for trace elements and Rare Earth Elements and theoretical modelling of diffraction patterns with NEWMOD-2® for interstratified. The data presented reveal the presence of saponite, kerolite and kerolite/smectite interstratified, the most common association being saponite + two distinct kerolite/saponite interstratified. The smectite analyzed in the study is mainly saponite, a more Al<sup>3+</sup> rich phase occurring as saponite type I and II, the smectite term of the interlayer is also rich in aluminum. Kerolite and stevensite in their pure phases are restricted to few samples. The evidence indicates a strong transformation of kerolite to interstratified phases and of smectites to more aluminous terms due to the high availability of Al<sup>3+</sup> arising from the significant dissolution of detrital constituents present in this portion of the basin by the reduction of pH in the environment caused by streamwater inflow. The dissolution episode is marked by the expressive assimilation of trace elements, such as Ba and Sr, and light and medium Rare Earth Elements, adsorbed and/or incorporated in the interlayer position in magnesian clay minerals, as well as records of europium anomaly.

**Keywords:** Pre-Salt, Santos Basin, Interestratified, kerolite/smectite, Mg-clay, saponite.

## Introduction

### *Pre-salt Santos Basin*

According to Petrobras' annual report, the Santos basin is responsible for the largest oil and natural gas production in Brazil. In January 2023 there were approximately 804 Mbbl/d and 38 MMm<sup>3</sup>/d respectively (ANP, 2023). The basin is located in southeastern Brazil and comprises about 350,000 Km<sup>2</sup> extending from the coast of Santa Catarina to the coast of Rio de Janeiro, delimited to the south by the Florianópolis Ridge and to the north by the Cabo Frio Ridge.

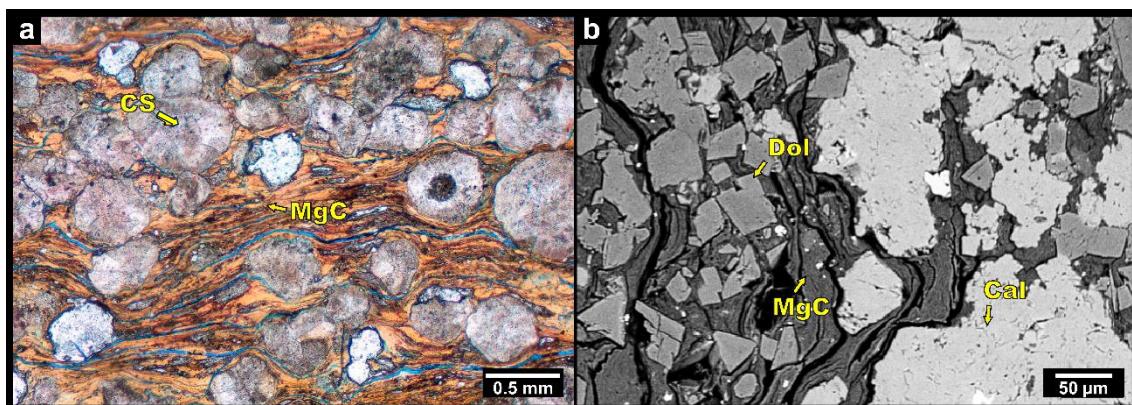
The origin of the basin is related to the breakup of the supercontinent Gondwana and the opening of the Atlantic Ocean. It can be divided into three tectonostratigraphic super sequences: rift, post-rift and drift (Moreira et al. 2007). The post-rift super sequence corresponds to the Barra Velha Formation (BVF) from the Guaratiba Group and the Ariri Formation. The first is composed of two sedimentary sequences of transitional, shallow continental-marine depositional environment with high stress. The base sequence comprises microbial limestones, stromatolites, laminites, shales, grainstone and packstones corresponding to the lower portion of the BVF with sediments of Eoaptinian age. The overlying sequence is marked by the occurrence of stromatolitic limestones and locally dolomitized laminites, intercalated with shales. This portion of the BVF dates from the Neoaptinian and has as its upper limit the base of the evaporites. The Ariri Formation comprises Neoaptinian-aged evaporites composed generally of halite and anhydrite. The upper limit of the sequence is marked by the contact with siliciclastic and carbonate sediments of the Florianópolis and Guarujá formations.

### *Lithologies - Barra Velha Formation*

Several authors have proposed petrographic classifications for the rocks of the Campos and Santos basins of the Pre-salt (Wright and Barnett, 2015, Lima & De Ros, 2019; Gomes et al., 2020; da Silva et al., 2021; Carvalho et al., 2022; De Ros and Oliveira, 2023). With different approaches, Rossoni et al. (2023) and Hauber et al. (2022) performed detailed petrographic studies with the same set of samples used for this work. The samples correspond to a drill core (S1) from the non-reservoir portion of the Santos Basin. The first uses petrofacies

description proposed by De Ros & Oliveira (2023) and the second, a lithotype approach based on the proposal of Carvalho (2022).

In general, they are carbonate rocks composed of calcite spherulites (Fig. 1-a), facicular calcite and micro- to macro-crystalline dolomite (Fig. 1-b) surrounded by a syngenetic matrix of trioctahedral magnesian clay minerals (Fig. 1-a). Pyrite and a subordinate detrital contribution of quartz, feldspar and mica also occur. The facies described are spherulstones, shrubstones and mudstones. Syngenetic clay minerals occur in the form of smectite in high-birefringence wavy laminations, low-birefringence kerolite occupying inter-aggregate spaces (Rossoni et al., 2023), interstratified and peloids. These constituents are the substrate for calcite precipitation in the form of spherulites and shrubs (Lima & De Ros, 2019). With the advance of diagenesis, dissolution processes occur, with pore formation, dolomitization and silicification.



**Figure 1.** General aspect of the S1 rocks. (a) petrographic sheet with parallel polarizers (LP). CS = calcite spherulites; MgC = Mg-clay minerals in matrix. (b) backscattering image from SEM. Dol = dolomite; Cal = calcite.

### Mg-clay minerals

Pre-salt rocks are characterized by the occurrence of a set of clay minerals described as stevensite, saponite, kerolite, talc/stevensite, sepiolite, palygorskite, illite, illite/smectite (Souza et al., 2018; Farias et al., 2019; Madrucci et al., 2019; da Silva et al., 2021; Netto et al., 2021). The dissolution of clay minerals in part of the basin is responsible for the generation of porosity and promotes a reservoir quality to the rocks while the preservation of these constituents disqualifies them as such. In the Santos basin, the BVF is characterized by the occurrence and significant preservation of magnesian clay minerals in the areas considered as non-reservoir. Magnesian clay minerals are the most interesting, since they

reflect specific paleoenvironmental conditions of highly alkaline lakes (Rehim et al. 1986; Pozo & Casas 1999) with high Mg/Si ratio. However, these are commonly assigned generic terms such as stevensitic clays or magnesium-rich clays (Farias et al., 2019) due to the impossibility of determining the species petrographically and also to their crystallochemical similarities.

Magnesian clay minerals comprise a group of phyllosilicates with 2:1 trioctahedral structures of lamellar or fibrous habit. Two tetrahedral sheets intercalated with one octahedral sheet, the octahedral sheet being composed essentially of  $Mg^{2+}$ . The group is composed of smectites (stevensite, saponite and hectorite), kerolite or hydrated turbostratic talc (Brindley et al. 1977) and fibrous clay minerals such as sepiolite and palygorskite (Pozo & Calvo, 2018). According to Pozo and Calvo (2018) autogenesis by neoformation is mainly controlled by the alkalinity,  $PCO_2$  and salinity of the environment. High salinities support the formation of stevensite while low salinities favor the formation of sepiolite and kerolite. Low Mg/Si ratio also favors sepiolite precipitation. Similarly, kerolite precipitation rather than sepiolite formation is favored by an increase in pH and Mg content in the solution. The formation of saponite and palygorskite is thought to be authigenesis by transformation of preterite debris (Pozo & Calvo, 2018).

The significant occurrence of irregular kerolite/stevensite interstratifications is also described. The genesis of these constituents is attributed to the fluctuation of the pH of the environment generating a kerolite transformation process.

## Materials and methods

The samples were provided by Petrobras through the project "Study and Characterization of Pre-salt Clay Seams and Analogs", in partnership with the Federal University of Rio Grande do Sul. The sampling was done by borehole cores extracted at a depth of more than 5000m below the ocean floor, in the Santos basin of the Pre-salt in the portion enriched in clay minerals defined as non-reservoir. A total of 26 core samples (S1) were used for the work. The techniques used for the characterization of the samples were X-ray diffractometry (XRD), for analysis of total powder and clay fraction in oriented films. The semi-quantification of phases was done by the Reference Intensity Ratio (RIR) method, where the intensity of the diffraction peaks is related to those of a defined analytical standard. For point chemical composition and analysis of ETRS and

trace elements, the techniques of Electron Microprobe Microanalyzer (EPMA) and ICP-MS were used, respectively, Scanning Electron Microscopy (SEM), for acquiring images of constituent morphologies by Secondary Electrons (SE) and software such as DecompXR® and NEWMOD - 2® for modeling theoretical diffraction characteristic curves for the samples.

The analyses were performed at the Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica of the Institute of Geosciences, Federal University of Rio Grande do Sul, Brazil, except for the analysis of Rare Earth Elements and traces. REEs and traces were analyzed in the laboratory of the Université Côte D'Azur, Nice, France. For the X-ray diffractometry analyses, two Siemens diffractometers (BRUKER AXS) model D-5000 ( $\theta - \theta$ ) and D-5000 ( $\theta - 2\theta$ ) operating at 40 kV and 30 mA with CuK $\alpha$  anode were used. All 26 samples were analyzed by XRD in total powder and clay fraction oriented method. In addition, all these samples were subjected to an experimental rehydration test adapted from Christidis & Koutsopoulou (2013) to distinguish stevensite from saponite.

Point chemical analyses of the syngenetic clay matrix were obtained on 7 thin sections by EPMA on a Cameca SXFive equipped with five WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) spectrometers. REE and trace elements analyses were performed on 6 samples of clay minerals previously separated by decantation according to Stokes' law.

Secondary electrons images were obtained using fragments of the samples to study the morphology of the constituents. The samples were submitted to double gold + carbon metallization for better resolution of the images. The equipment used was a scanning electron microscope (SEM) model Jeol JSM-6610-LV, equipped with a Bruker XFLASH 5030 EDS detector.

The characteristic diffraction patterns were simulated using the NEWMOD-2® software which uses the algorithms described by Reynolds (1985) in its older version. Tri-mica/tri-smectite with basal spacings of 9.65 Å for kerolite and 16.9 Å for ethylene glycol saturated smectite was used to simulate the structure of the interlayer. The value of N (number of diffraction layers) was taken from 1 to 7 and the stacking transition probability was set to random R0 (Reichweite = 0). Modeling was performed by changing the content of each structure in the stacking to a value that best fitted the experimental curves.

## Results and discussions

### *Characterization of samples*

*XRD analyses.* The XRD results of the 26 total powder samples indicate that they are mostly composed of Mg-clays ( trioctahedral smectite, kerolite), calcite (cal) and dolomite (dol). Other related minerals also occur such as quartz (qz), illite (ill), pyrite (py), orthoclase (ort). Only in sample 6130 magnesite (mag) occurs. The three samples from the base of core S1 (6130, 6400 and 6860) do not contain clay minerals. In the semi-quantitative phase analysis by XRD, as presented in Table 1, the concentrations of total clay minerals in the samples range between 13-54% among 23 samples with an average value (Md) of 39.5%. Silica in the form of quartz or chalcedony occur at a concentration of Md = 11.5%. For carbonates the concentration ranges from 10-45% (Md = 23.5%) and 0-42% (Md = 21.5%) for calcite and dolomite respectively. Other rock constituents such as pyrite, feldspars and magnesite make up less than 2% (Md) and are missing in the vast majority of samples.

For the 9 samples selected for analysis of clay fractions (<2µm; <1µm and <0.5µm) by XRD, none showed different curve patterns among the fractions of the same sample. This shows the presence of the same mineral phases in the 3 particle size ranges. The 10 samples indicated in Table 1 with "\*" have a higher content of interstratified kerolite/smectite in relation to the pure smectite content. This was indicated by the high asymmetry of the 001 reflection of smectite between 16.9 Å and 18 Å in oriented analysis when saturated with ethylene glycol. In addition, the presence of diffuse reflections near 9.65 Å also indicated the presence of this mineral phase. Interstratification modeling for these samples (Fig. 1), revealed the existence of at least two interstratified kerolite/smectite phases with different structural stackings.

**Table 1.** Semi-quantitative analysis of mineral phases obtained by X-ray diffractometry in total rock powder.

Sample #	Relative abundance of the minerals					
	56-41%	40-31%	30-21%	20-11%	10-6%	≤5%
2250 <sup>4</sup>	Mg-clay		cal	dol, qz		py, ill
2255		Mg-clay	cal	dol	qz	py, ill
2260 <sup>4</sup>		Mg-clay	cal, dol	qz		ill
2265 <sup>4</sup>		Mg-clay	cal, dol		qz	py, ill
2270 <sup>*,1, 3, 4</sup>	dol	cal		Mg-clay		qz

2442 <sup>1,2</sup>	Mg-clay	qz	cal	dol	ill
2755*, 1, 3	Mg-clay	dol	cal, qz		
2910*, 2, 4	Mg-clay	cal		dol, ort	qz
2930 <sup>2</sup>	Mg-clay	cal	qz		dol, py, ill
3040*, 3		cal	Mg-clay, dol	qz	ill
3095*	dol		Mg-clay	cal	qz
3100*, 1, 3	cal		Mg-clay, dol		ill, qz
3330*, 1, 3	Mg-clay		cal, dol	qz	
3440 <sup>1</sup>	Mg-clay		dol	qz	cal, ort
3580*, 3	cal		dol	Mg-clay	qz
3755 <sup>2</sup>		Mg-clay	cal	qz	dol, ort
3880		Mg-clay	qz	cal	dol, ort
3995 <sup>2</sup>	Mg-clay		cal	qz	dol, ort
4060 <sup>2</sup>	Mg-clay	cal		qz	ill
4270*, 3			Mg-clay, dol	cal, qz	
4305*, 3	Mg-clay			cal, dol, qz	py, ill
4590*, 1, 3		cal	Mg-clay, dol	qz	ill
4980	Mg-clay			cal, dol, qz	ort
6130	dol			cal, qz, mag	
6400	cal, dol				qz
6860	dol	cal		qz	

Mg-clay = magnesian clay minerals (kerolite, saponite, stevensite, kerolite-smectite); cal = calcite; dol = dolomite; qz = quartz; py = pyrite; ill = illite; ort = feldspar; bt = biotite; mag = magnesite. \* samples with higher interstratified content; <sup>1</sup> EMPA data obtained; <sup>2</sup> REE and traces elements data obtained; <sup>3</sup> interstratified modeling data; <sup>4</sup> samples with stevensite defined by rehydratation experiment (Christidis & Koutsopoulou, 2013).

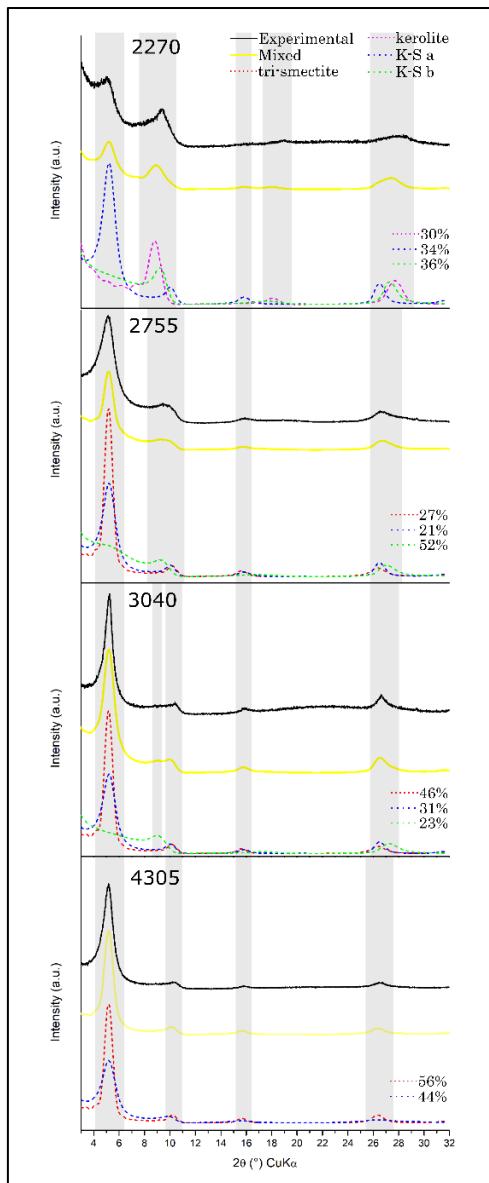
Authors such as Da Silva et al. (2021) and Rossoni et al. (2023) have previously described rocks from the non-reservoir portion of the Santos Basin. In both studies the mineral constituents of the rocks and the contents of these phases are similar to those found in the present work. Other authors (Farias et al., 2019; Lima et al., 2019) also describe the occurrence of these mineral phases in lithofacies characteristic of the sag portion of the Pre-salt for the Campos and Santos basins. However, in these works, magnesian clay minerals are less abundant due to the dissolution of these constituents by the increase in CO<sub>2</sub> content. This effect causes a significant increase in rock porosity and gives them hydrocarbon reservoir quality. Several authors (Tosca & Wright, 2015; Herlinger et al. 2017; Lima & De Ros, 2019; Wright & Barnett, 2020; Netto et al. 2022) describe the occurrence of tri-octahedral smectite in the Barra Velha Formation and classify it as stevensite, an Al-free species as well as kerolite (turbostratic hydrated talc) (Pozo and Calvo, 2018). Interstratified kerolite/stevensite and sepiolite are also described.

With the test adapted from Christidis & Koutsopoulou (2013) it was found that the

two variants of trioctahedral smectites occur in the studied samples, stevensite and saponite. However, the second one is the predominant phase in drill core S1. Only five samples contain stevensite (Tab. 1).

*Interstratification studies - Model one-dimensional X-ray pattern.* Using NEWMOD2® software, multiple interstratified phases with different kerolite and trioctahedral smectite (saponite/stevensite) contents were modeled. A characteristic variation of the stackings in the irregular K/S interstratifications occurs between the different samples worked, one being enriched in the kerolite term and the other in the smectite term. The interlayers are R0 K(0.2)/S and another R0 K/S ranging from 75-80 % kerolite (R0 K(0.7-0.8)/S). In addition, it was possible to observe the coexistence of the two interlayers with pure phases of trioctahedral smectite (tri-smectite) and kerolite, also modeled by the software. In Figure 2 it is possible to observe the similarity of the theoretical curves resulting from the superposition of multiple phases, with the experimental XRD curve for 4 analyses in the clay fraction <0.5 µm saturated with ethylene glycol. The most common association is that of two interstratified K/S (R0 K(0.2)/S; R0 K(0.7-0.8)/S) + tri-smectite. The associations two K/S + kerolite, R0 K(0.7-0.8)/S + tri-smectite and R0 K(0.2)/S + tri-smectite also occur.

Analyzing samples from another portion of the Santos basin, Da Silva (2022), modeled interstratified R0 K(0.15)/S and R0 K(0.85)/S and defined the smectite term as stevensite. Interstratified kerolite/smectite are widely discussed in the literature by many authors, for kerolite/stevensite (Eberl et al.; 1982; De Vidales et al., 1991; Dekov et al. 2008; Pozo & Calvo, 2018) and for kerolite/saponite (Steudel et al., 2017). They are usually associated with hydrothermal alteration of basic and ultrabasic rocks (Dekov et al. 2008), but also as authigenesis by neoformation in saline lacustrine environments (Pozo & Calvo, 2018) or by transformation of kerolite (Eberl et al., 1982).



**Figure 2.** Simulated multiple diffraction patterns (XRD) for magnesian clay-mineral associations of 4 samples. Simulated mineral phases are kerolite (as tri-mica), Mg-smectite (as tri-smectite 2Gly), interstratified R0 K(0.2)/S (K-S a) and interstratified R0 K(0.7-0.8)/S (K-S b). Experimental curve in black and theoretical modeled curve in yellow.

*Clay minerals morphologies with Scanning Electron Microscopy – SE.* In secondary electron SEM analysis on rock fragments and with the monitoring of the spots by EDS analysis it was possible to identify several morphologies of the constituents of the samples. The images were obtained both for the set of clay minerals identified by XRD and for other associated detrital or syngenetic phases. The K/S interlayers occur as lamellar aggregates of diameter greater than 5 µm superimposed in a parallel order composing the lamination of the rock. They occur as smooth (Fig. 3-a) or rough (Fig. 3-b) facies morphology. Smectite occurs

as overlapping oriented and parallel lamellar aggregates with smaller diameter (about 3  $\mu\text{m}$ ) and with irregular edge terminations (Fig. 3-c). In addition, the honeycomb morphology characteristic of smectites is also apparent (Fig. 3-d). Kerolite occurs as small lamellae, <2 $\mu\text{m}$ , equidimensional in the a and b axes, but with overlapping lamellae in a disoriented manner forming a striated pattern (Fig. 3-e). It commonly occurs in spaces between the lamination of the rock formed by K/S and smectite and between shrubs, generating the appearance of kerolite "pockets", as shown in Figure 3-f.

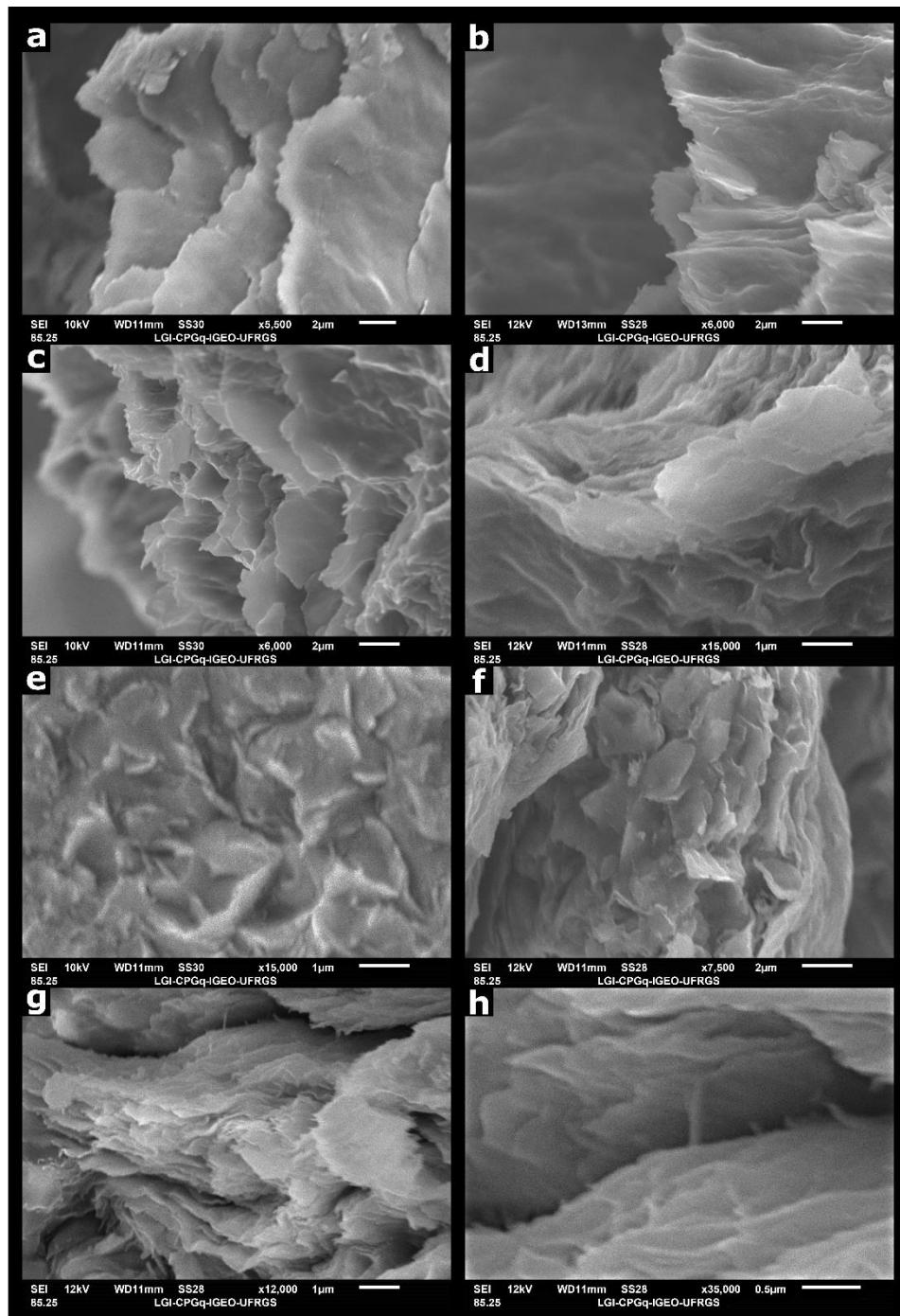
Figure 3 (g) and (h) shows the morphology of illite. This clay mineral occurs in the form of small fibers at the terminations of the lamellae of other mineral phases. The illite fibers can reach 0.1 $\mu\text{m}$  in thickness, approximately. They sometimes form on the more elongated face of another clay mineral and bond with adjacent or underlying lamellae in the sample.

In addition to the distinct morphologies found for clay minerals, other associated mineral phases were identified. In Figure 4 it is possible to observe, in (a), blocky calcite occurring in an isolated way surrounded by smectite and, in (b), blocky calcite in the form of tabular aggregate. The tabular aggregate form of calcite was identified in only one of the samples analyzed. The image (c) of the same figure shows a detrital grain of biotite also surrounded by smectite, both identified by EDS spot analysis.

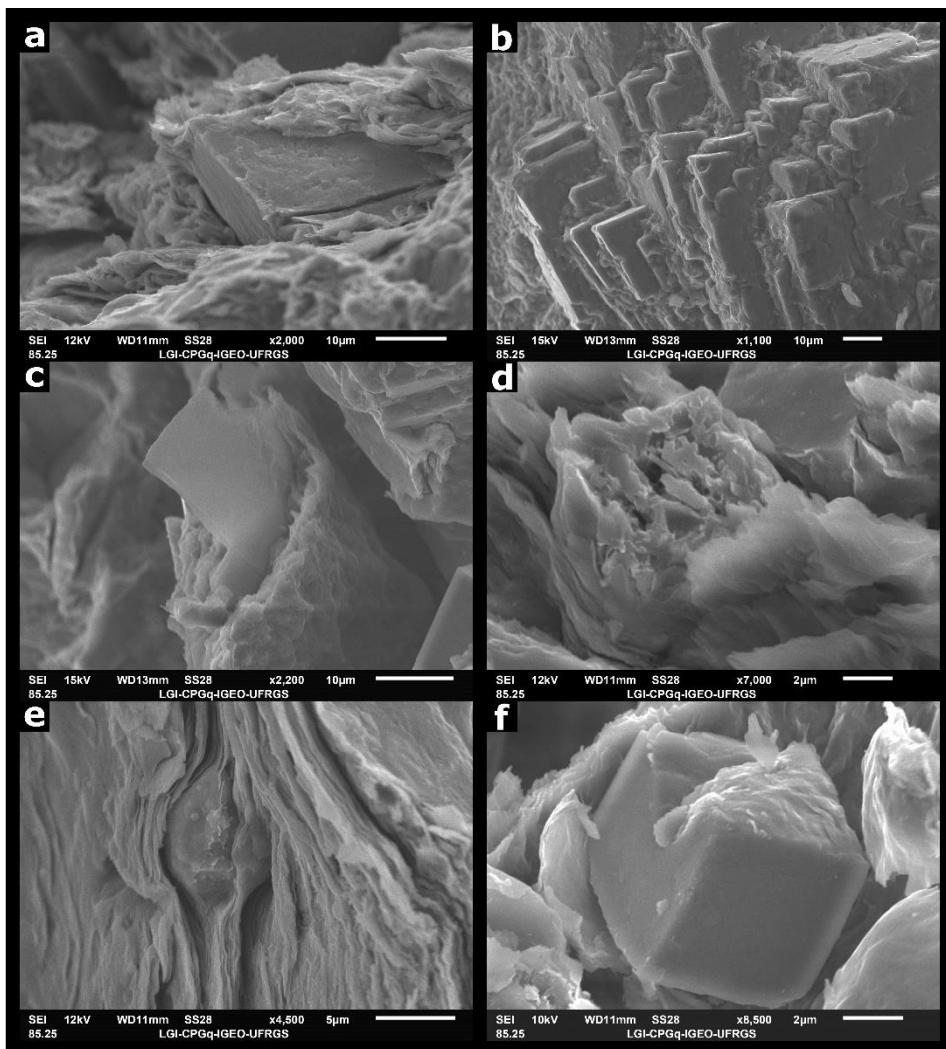
Another detrital grain observed is that of alkali-feldspar, with a record of intense dissolution in the surroundings of smectite (Fig. 4-d). In image (e) of the same figure, it is possible to observe silica concretion in the form of quartz or chalcedony, smaller than 10  $\mu\text{m}$  in size between the lamination formed by K/S interstratified and smectites in the matrix. Dolomite rhombohedra, of different sizes, dispersed in the clay matrix, occur in a generalized way among the samples (Fig. 4-e).

Dissolution of detrital constituents such as alkali-feldspar is an important provider of ions that are assimilated during the process of formation of transformation clay minerals such as saponite, which is characterized by isomorphic substitutions of  $\text{Al}^{3+}$  in the tetrahedral site and also by containing significant contents of octahedral aluminum. The dissolution of feldspar may also have provided ions such as  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  that are incorporated into the interlayer position of the clay minerals and trace elements and rare earth elements that may be incorporated

into the structure or adsorbed by these mineral phases.



**Figure 3.** Images of magnesian clay minerals obtained by secondary electrons in scanning electron microscopy of fragments of the studied samples. (a) and (b) interstratified kerolite/smectite composing the sample matrix in laminated aggregates. (c) saponite. (d) saponite in honeycomb. (e) kerolite in aggregates of disordered lamellae. (f) kerolite occurring between rock lamination. (g) and (h) acicular illite occurring perpendicular to the surface of magnesian clay minerals.



**Figure 4.** Images of detrital and syngenetic mineral phases associated with magnesian clay minerals. Secondary electron microscopy images of fragments of the studied samples. (a) Interstratified blocky calcite; (b) tabular aggregate of blocky calcite; (c) detrital biotite; (d) partially dissolved feldspar surrounded by saponite; (e) residual silica; (f) rhombohedral dolomite surrounded by Mg-clays.

### Chemistry of clay minerals

**Electron Microprobe Microanalysis (EMPA).** Table 2 presents the average values (Md) in wt% in oxide for smectite, kerolite and interstratified kerolite-smectite for 7 samples obtained by electron microprobe (WDS). There was a total of 206 points for interstratified, 158 points for smectite and 66 points for kerolite. In the table, the last three lines from the table present the occupancy of aluminum in the tetrahedral, octahedral sites and interlayer charge respectively. These values are illustrated in the graph "Al iv X Al vi" ( $\text{Al}^{3+}$  by structural formula on the basis of 11 oxygens) in Figure 5 are (b) for saponite<sup>1</sup>, (c) for saponite<sup>2</sup> and (d) for kerolite and interstratified K/S, where the diameter of the circles represents the

interlayer charge, "Al iv" occupancy of aluminum in the tetrahedral site and "Al vi" occupancy of aluminum in the octahedral site.

In the ternary diagram  $4\text{Si}-3\text{R}^{2+}-\text{M}^+$  (Meunier et al., 1991) in Figure 5-a most of the points plotted for smectite are in the area defined as the field of tri-octahedral smectites. The dispersion of the points may indicate, in addition to the presence of distinct smectite compositions, the proximity to the interstratified phases in the analyzed points, since they occur together in the rock matrix. This evidence can be indicated mainly by the plotted points for saponite<sup>2</sup> (magenta) which are very close to the area trend for K/S interstratified.

For interstratified smectites the plotted points are in the area between the field of tri-octahedral smectites and the field of talc's zone (red) and the dispersion of the points indicates the variations of structural stacking between kerolite and smectite. For kerolite, the plotted points are concentrated in an area very close to the talc pattern, as expected.

The smectites encountered have an interlayer charge of up to 0.39 per formula unit (p.f.u), in addition to tetrahedral and octahedral aluminum and a significant compositional variety, which defines the mineral species as saponite. For stevensite, which is considered Al-free (Pozo & Calvo, 2018) the values found for aluminum in the samples, would extrapolate the values behaved by the structure of the mineral, which is characterized not by the isomorphic substitutions of  $\text{Si}^{4+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ , as in the case of saponite, but by the presence of vacancies in the octahedral site. In the graph (Fig. 5-b and c) it is possible to observe that for saponite there is a large variation of  $\text{Al}^{3+}$  occupancy in two distinct groups, being (1) of high interlayer charge and aluminum in both the tetrahedral and octahedral sites (Al iv 0.03-0.5; Al vi 0.03-0.57). and another (2) of lower interlayer charge and aluminum mainly restricted to the tetrahedral site (Al iv 0.14-0.37).

Microanalysis for the 7 selected samples resulted in an ideal formula for saponite as  $\text{K}_{0.01-0.09}\text{Ca}_{0.04-0.1}\text{Na}_{0.02-0.9}(\text{Mg}_{2.5-2.9}\text{Al}_{0.14-0.31}\text{Fe}_{0.01-0.04})(\text{Si}_{3.65-3.92}\text{Al}_{0.35-0.08})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ . Two distinct saponites occur in the samples, being (1) type I (Steudel et al., 2017 apud Köster et al., 1993) which is characterized by the substitution of  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  in the tetrahedral site and free of aluminum in the octahedral and (2) type II (Moore & Reynolds, 1997) which has aluminum in the tetrahedral and octahedral site in addition to a positive octahedral charge.

Kerolite (turbiditic hydrated talc) is characterized by the absence of isomorphic

exchange and consequently low interlayer charge <0.1 p.f.u. (Fig. 5-d). For this mineral phase the calculated chemical formula was  $Mg_{2.86} (Si_{4.04}) O_{10} (OH, F)_2$ . An excess of tetrahedral silicon occurs. The small amount of  $Na^+$ ,  $K^+$  and  $Ca^{2+}$  ions may occur as trace impurities (Brindley et al, 1977) or as exchangeable cations (Brindley et al., 1977 apud Maksimovic, 1966). The chemical formula calculated for kerolite in the worked samples coincides with that described by Da Silva (2021) also for samples from the Santos basin. Pozo and Calvo (2018) indicate an ideal geochemical pathway for the formation of kerolite. The authors attribute the authigenesis of this mineral by neoformation in lacustrine environment, enriched in  $Mg^{2+}$ ,  $OH^-$  ions and with  $Si(OH)^-$  input from groundwater. In the experiments, the authors (Pozo & Calvo, 2018) defined 3 favorable conditions for kerolite precipitation being (1) at high Mg/Si ratio, high salinity and  $pH < 9$  (2) at high Mg/Si ratio, low salinity and  $pH \geq 9$  or (3) at low Mg/Si ratio and low salinity and  $pH \geq 9$ .

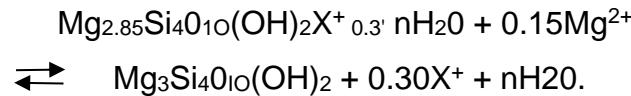
For the kerolite/smectite interstratified samples the ideal formula was calculated  $K_{0.01-0.05} Na_{0.08-0.02} Ca_{0.03-0.06} (Mg_{2.61-3.15} Al_{0.06-0.27} Fe_{0.01-0.04}) (Si_{3.72-4.06} Al_{0-0.27}) O_{10} (OH,F)_2$ . The contents of magnesium, tetrahedral aluminum, octahedral aluminum and silicon vary significantly due to the different types of K/S interlayers found in the samples. Overall, they have interlayer charge of 0.1-0.2 (p.f.u) also varying according to the smectitic or kerolitic terms for the interlayers (Figure 5-d). It is possible to infer which smectite composes the interlayer by analyzing the mechanism of layer charge generation in the mineral. According to Eberl et al. (1982) if the source of the charge in trioctahedral smectite is created mostly in the tetrahedral sheet by the substitution of  $Al^{3+}$  by  $Si^{4+}$ , the smectitic term is saponite. If the source of the layer charge is at the octahedral site the smectite is defined as stevensite or hectorite, depending on the  $Li^+$  content. For the interlayer samples analyzed in this work the first case occurs. Therefore, the smectite term of the K/S interlayer is saponite.

Eberl (1982) discusses the possibility of there being a continuous series based on charge deficiencies between talc, kerolite and stevensite for the genesis of the kerolite/stevensite interstratifieds.

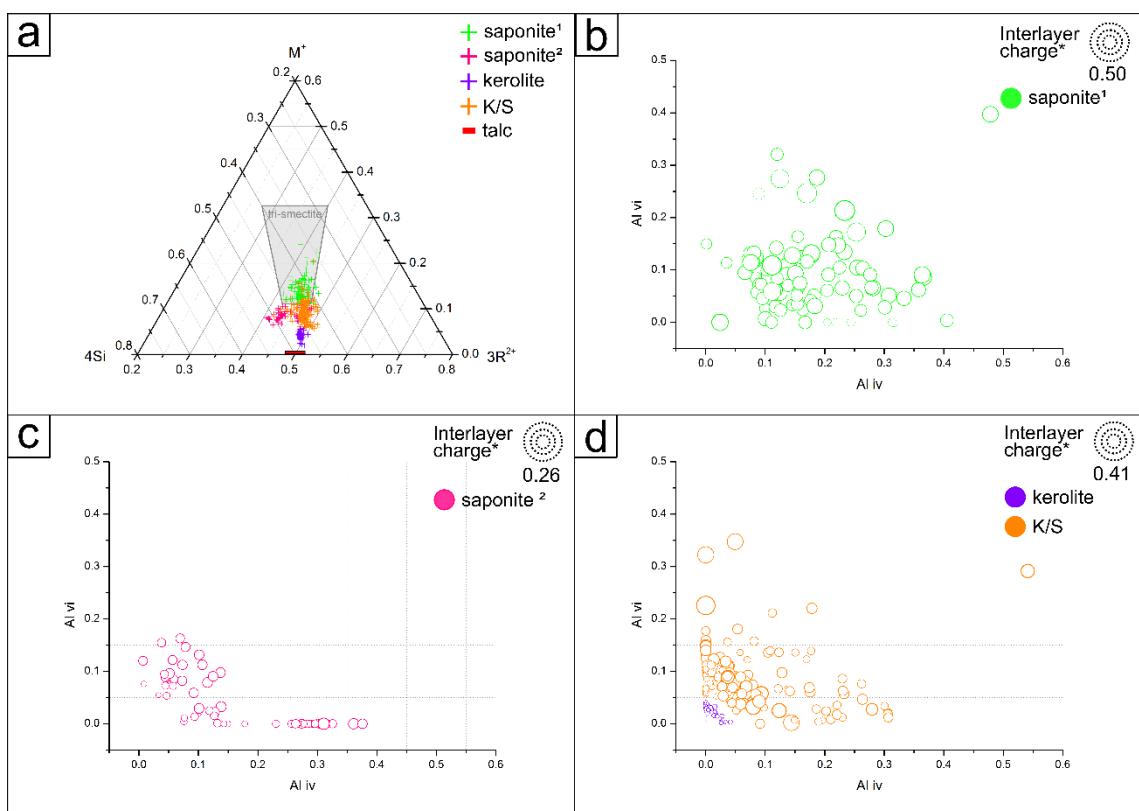
**Table 2.** Average values (Md) in oxide wt% of mineral chemistry for the Mg-clays present in the samples from the Santos basin, in the study area.

Sample#	2270	2442	2755	3100	3300	3440	4590						
	kerolite (n = 66)	K/S (n = 25)	saponite (n = 44)	K/S (n = 32)	saponite (n = 15)	K/S (n = 100)	saponite (n = 54)	K/S (n = 15)	saponite (n = 8)	K/S (n = 21)	saponite (n = 31)	K/S (n = 13)	saponite (n = 6)
SiO <sub>2</sub>	60.35 (0.91)	56.03 (1.58)	51.90 (2.79)	59.73 (2.24)	54.50 (1.71)	56.27 (1.26)	53.73 (1.53)	54.06 (1.45)	50.49 (1.67)	53.20 (1.58)	49.94 (1.57)	50.83 (1.03)	49.65 (1.06)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42 (0.09)	1.45 (0.38)	3.45 (1.33)	0.84 (0.30)	1.72 (0.25)	1.42 (0.21)	2.27 (0.44)	1.45 (0.33)	2.99 (1.02)	3.07 (0.69)	3.24 (0.54)	2.66 (0.43)	3.13 (0.52)
Tetrahedral occupation	4.00	4.00	4.00	4.05	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	3.94	4.00	4.00
MgO	28.80 (0.48)	25.73 (1.31)	25.21 (1.43)	25.95 (1.49)	25.36 (1.21)	26.02 (0.93)	24.87 (0.98)	25.27 (0.78)	23.31 (1.07)	25.28 (1.41)	28.17 (0.96)	25.41 (0.50)	26.27 (0.76)
TiO <sub>2</sub>	0.02 (0.04)	0.04 (0.01)	0.03 (0.03)	0.03 (0.01)	0.04 (0.02)	0.04 (0.04)	0.03 (0.03)	0.06 (0.02)	0.12 (0.09)	0.04 (0.02)	0.04 (0.01)	0.04 (0.01)	0.05 (0.01)
FeO	0.22 (0.15)	0.49 (0.07)	0.74 (0.16)	0.28 (0.03)	0.32 (0.03)	0.35 (0.08)	0.41 (0.08)	0.53 (0.05)	0.76 (0.07)	0.75 (0.14)	0.74 (0.09)	0.67 (0.09)	0.79 (0.55)
MnO	0.00 (0.01)	0.02 (0.01)	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.02 (0.01)	0.00 (0.01)	0.00 (0.01)	0.00 (0.02)	0.00 (0.01)	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.01 (0.00)
Octahedral occupation	2.89	2.83	2.83	2.71	2.81	2.82	2.79	2.81	2.71	2.88	3.12	2.91	2.99
K <sub>2</sub> O	0.28 (0.06)	0.36 (0.07)	0.52 (0.18)	0.24 (0.02)	0.20 (0.02)	0.35 (0.07)	0.47 (0.12)	0.51 (0.11)	0.53 (0.40)	0.18 (0.13)	0.20 (0.05)	0.52 (0.06)	0.55 (0.05)
CaO	0.13 (0.06)	0.70 (0.18)	1.17 (0.38)	0.46 (0.14)	0.75 (0.09)	0.87 (0.21)	1.40 (0.26)	0.72 (0.35)	1.48 (0.64)	0.54 (0.05)	0.52 (0.07)	0.73 (0.09)	0.72 (0.08)
Na <sub>2</sub> O	0.30 (0.05)	0.25 (0.08)	0.32 (0.11)	0.39 (0.09)	0.56 (0.12)	0.19 (0.04)	0.19 (0.05)	0.53 (0.15)	0.67 (0.11)	0.57 (0.08)	0.52 (0.09)	0.37 (0.70)	0.32 (0.05)
F	0.46 (0.12)	0.49 (0.13)	0.50 (0.16)	0.62 (0.14)	0.71 (0.18)	0.62 (0.14)	0.66 (0.17)	0.72 (0.15)	0.63 (0.15)	0.52 (0.13)	0.43 (0.10)	0.43 (0.12)	0.37 (0.13)
Total	90.83	84.68	83.74	88.72	84.28	86.04	83.81	84.27	81.93	84.07	83.71	81.66	81.46
Al iv*	0.000	0.035	0.215	0.000	0.076	0.045	0.111	0.078	0.180	0.157	0.280	0.197	0.277
Al vi*	0.033	0.085	0.082	0.067	0.070	0.072	0.083	0.046	0.086	0.104	0.000	0.037	0.000
IntC**	0.081	0.174	0.275	0.138	0.212	0.187	0.288	0.234	0.389	0.180	0.174	0.220	0.214

Data obtained by electron microprobe in spot analysis. Values for tetrahedral and octahedral Al in columns "Al iv" and "Al vi" respectively. IntC\*\* = interlayer charge. Standard deviation ( $\sigma$  = in parentheses below the value).



The above expression indicates an ideal condition of transformation of stevensite layers to talc layers (Eberl, 1982) and suggests that the expansion potential can be expressed as a reflection of the  $\text{Mg}^{2+}$ /alkali ratio in the solution and/or the water activity. Thus, the limited and punctual occurrence of kerolite in the studied samples may indicate the transformation of this phase into stevensite. For the replacement of stevensite to saponite, in this context, the availability of aluminum is the key factor. This condition causes the interlayer charge to increase and modify the expansion potential of the mineral structure.



**Figure 5.** Point analysis data by EMPA for the magnesian clay minerals of S1 (saponite<sup>1</sup>, saponite<sup>2</sup>, kerolite and interstratified kerolite/saponite). (a) Data plotted on 4Si-3R<sup>2+</sup>-M<sup>+</sup> ternary diagram from Meunier et al. (1991). (b) Plot of the occupancy ratio of Al<sup>3+</sup> on tetrahedral and octahedral sites in saponite<sup>1</sup>. (c) Plot of the occupancy ratio of Al<sup>3+</sup> on tetrahedral and octahedral sites in saponite<sup>2</sup>; (d) Plot of the occupancy ratio of Al<sup>3+</sup> on tetrahedral and octahedral sites in kerolite (purple) and interstratified kerolite/saponite (orange). Values per structural formula. The interlayer charge is represented by the size of the circles and the number below represents the maximum value obtained for the group.

**Rare Earth Elements and Traces Elements Analysis.** For the Rare Earth Elements analyzed by ICP-MS, for 6 samples, the values obtained in ppb are expressed in Table 3 and range from 1476.84 to 24447.47 ppb total REE among the samples. Samples

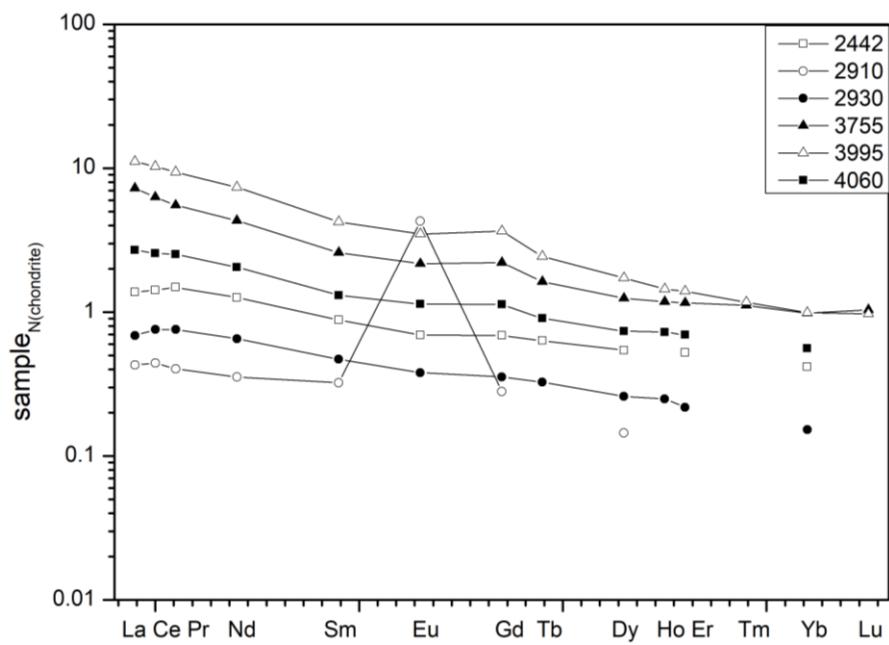
3755 and 3995 are the most enriched in total REE, amounting to 15271 ppm and 24447 ppm respectively. The results were normalized to chondrite (Evensen et. al, 1978) and used to analyze the ratios for REE fractionation and anomalies. All samples show a trend of enrichment in light REE and depletion of heavy ones. The fractionation value for both  $\text{La}_{\text{N}}/\text{Yb}_{\text{N}}$  and  $(\Sigma \text{LREE}_{\text{N}})/(\Sigma \text{HREE}_{\text{N}})$  ratios are quite positive indicating higher LREE concentration, especially for sample 2910. In the same sample there is a significant positive Eu anomaly (Fig. 6) given by the  $\text{Eu}_{\text{N}}/\text{Sm}_{\text{N}}\text{Gd}_{\text{N}}$  ratio with a value of 14.22. The other samples present negative Eu anomaly with values between 0.88-0.93.

**Table 3.** Rare Earth Element contents analyzed for 6 samples by ICP-MS.

REE	Samples #					
	2442	2910	2930	3755	3995	4060
La	1.375	0.430	0.688	7.252	11.126	2.703
Ce	1.418	0.442	0.757	6.300	10.278	2.567
Pr	1.488	0.404	0.758	5.535	9.398	2.526
Nd	1.265	0.354	0.654	4.326	7.374	2.056
Sm	0.883	0.323	0.470	2.597	4.238	1.311
Eu	0.692	4.291	0.380	2.170	3.493	1.137
Gd	0.688	0.280	0.355	2.209	3.654	1.131
Tb	0.634	0.000	0.325	1.628	2.440	0.906
Dy	0.544	0.145	0.260	1.247	1.729	0.738
Ho	0.000	0.000	0.250	1.181	1.445	0.726
Er	0.524	0.000	0.218	1.162	1.398	0.695
Tm	0.000	0.000	0.000	1.112	1.173	0.000
Yb	0.418	0.000	0.152	0.982	0.992	0.561
Lu	0.000	0.000	0.000	1.039	0.974	0.000
Total	9.929	6.669	5.267	38.739	59.713	17.055

Values obtained normalized to Evensen chondrite (1978).

Studies on primary minerals (Condie et al., 1995; Walter, 1991) indicate that feldspars contain a low REE content except for Eu, which shows a systematic positive anomaly. This is due to the ease of replacement of  $\text{Eu}^{2+}$  by  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  in the mineral structure (Panahi et al., 2000). Thus, the dissolution of feldspars in the sampled rocks can generate an availability of  $\text{Eu}^{2+}$  in the system. By adsorption mechanisms the clay minerals can then incorporate the Eu ratios and record the dissolution event of the detrital constituents.

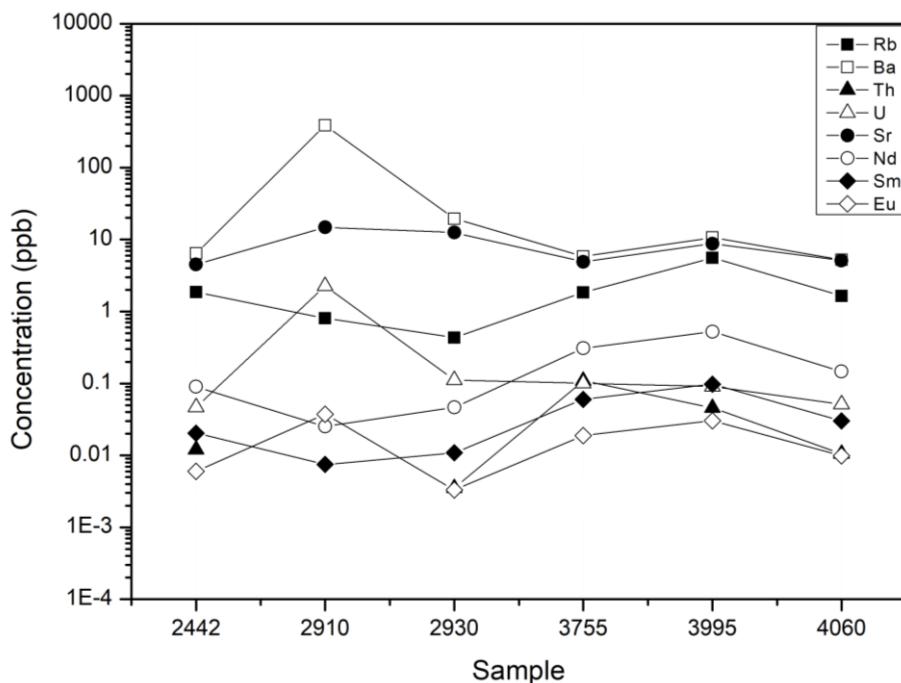


**Figure 6.** Distribution of Rare Earth Element concentrations in samples arranged in log (10). Normalized values for Evensen chondrite (1978). Sample 2910 with high positive for Eu anomaly.

according to several authors (Spirn, 1966; Balashov & Girin, 1969; Roaldset, 1973) the main way of REE retention by clay minerals tends to be by adsorption on the mineral surface. Balashov & Girin (1969) indicate that 20-95% of REE in clay sediments occur by this mechanism. LREE can also replace cations of similar ionic radius such as  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  which are common in the interlayer position ( $\text{M}^+$  site) or by other ions present in lower concentrations such as  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Rb}^+$ .

HREE depletion may indicate the formation and/or presence of inorganic, but mainly strong organic complexes that assimilate these elements to the detriment of LREE (Aagaard, 1974), as occurs in coals and peats (Schofield & Haskin, 1964).

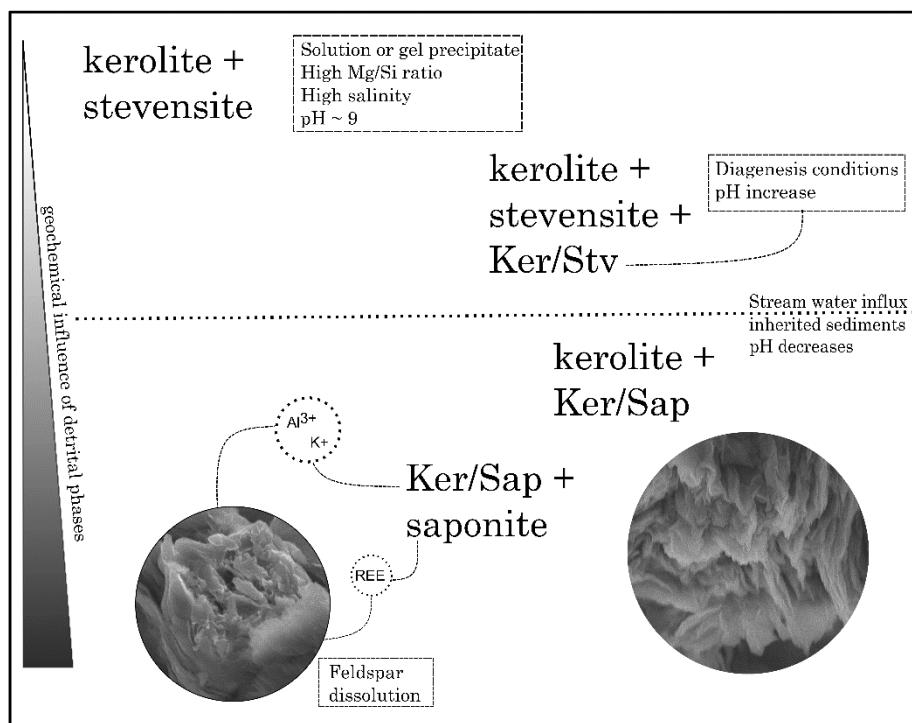
The trace elements analyzed were Ti, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Ba, Pb, U and their values are shown in Table 4. For the 6 samples the behavior of the trace elements is very similar except for the elements Rb, Sr and Ba. Samples 2910 and 2930 are the only ones to record a significant enrichment in Ba and Sr and a reduction in Rb content (Fig. 7). This enrichment may also be linked to the adsorption of these elements made available to the environment by the dissolution of other constituents such as Ba sulfate (baryte) among others.



**Figure 7.** Concentration distribution of the main Trace Elements and Medium Rare Earth Elements (Sm, Eu). Sample 2910 showing the same enrichment trend in Ba, Sr, U and Eu and depletion trend in Rb, Nd and Sm.

#### *Genesis and transformations modeling*

The majority occurrence of saponite indicates a probable fluvial influence of ionic input and sediments enriched in Al<sup>+3</sup>, K<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Ti<sup>4+</sup>, such as feldspars, to the alkaline lacustrine system that originated the rocks of the Barra Velha Formation in the study portion of the Santos Basin. The ionic input associated with the reduction of pH, the high Mg/Si ratio and the advance of diagenesis may have been responsible for the authigenesis of saponite, through gels enriched in Al<sup>3+</sup> and/or the transformation of stevensitic mineral phases into saponitic ones (Fig. 8). Feldspars, in this context, can be dissolved by lowering the pH of the medium and by the interaction of the mineral with organic H<sup>+</sup> coming from organic compounds. The fluid acts as a catalyst for the dissolution process, accelerating it (Yuan et al. 2019).



**Figure 8.** Sequence and geochemical conditions model for genesis and transformations of Santos Basin magnesian clay mineral associations in the study area.

In a few samples from the top of the drill core stevensite occurs as smectite phase. This occurrence may represent a period with less detrital influx influence in the basin. Another possibility is that those samples are located at the top of the drill core and the effect of the diagenesis fluids may have been less than in the deeper and older samples, making it unfeasible to transform stevensite into saponite.

## Conclusion

The most common association of magnesian clay minerals found among the samples studied for core sample S1 was saponite + two kerolite-smectite interstratifieds (R0 K(0.2)/S e R0 K(0.7-0.8)/S).

Da Silva et al. (2021), describes for a drill core also in the Santos Basin the majority occurrence of Al-free magnesian clay minerals, with stevensite-type smectite and kerolite-stevensite interstratified, in addition to an expressive amount of kerolite. Unlike the author, in the samples presented in this work, the magnesian clay mineral phases are predominantly the result of the excessive availability of Al<sup>3+</sup> generated by the dissolution of the detrital constituents, with smectites of types saponites I and II and interstratified composed of irregular stackings of kerolite and saponite in their majority. The occurrence of pure kerolite and stevensite are mineral phases restricted to few samples.

As expected, the clay minerals were high in REE, but showed positive fractionation, being enriched in LREE and depleted in HREE. All samples have negative europium anomaly, except for sample 2910, where the anomaly value is excessively high. The same sample has a high content of Ba and Sr. These values occur due to a favorable condition for the expressive dissolution of feldspars, and possibly baryte, enriched in these elements, which are adsorbed or incorporated in the interlayer position, mainly, by saponite.

### Acknowledgements

We are grateful to PETROBRAS for financing and enabling the execution of the study and for permitting its publication, as well as to the CPGQ of the Institute of Geosciences - UFRGS, for the laboratory support for the research. We also thank all the technicians of the laboratories who were disposed to contribute with the study.

### REFERENCES

- Yershov VM (1961). Rare earth elements in the coals of the Kizelovskii Coal Basin. *Geochemistry*, 3, 306-308.
- Spirn RV (1966). *Rare-earth distributions in the marine environment*. Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology, USA.
- Roaldset E. (1973). Rare earth elements in Quaternary clays of the Numedal area, southern Norway. *Lithos*, 6(4), 349-372.
- Aagaard P. (1974). Rare earth elements adsorption on clay minerals. *Bulletin du Groupe français des Argiles*, 26(2), 193-199.
- Reynolds RC, Jr. (1985) *NEWMOD®: A Computer Program for the Calculation of One-Dimensional Diffraction Patterns of Mixed-Layer Clays*; Reynolds, R.C., Jr., Ed.; 8 Brook Dr.: Hanover, NH, USA
- Walter AV (1991). *Caractérisation géochimique et minéralogique de l'altération de la carbonatite du complexe alcalin de Juquia (Brésil) - Comportement des terres rares dans les minéraux phosphates*. Thesis of the University of Aix-Marseille, AixMarseille, 247 pp
- ANP (2023). Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Home Page: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br).

- Schofield A. & Haskin L (1964). Rare-earth distribution patterns in eight terrestrial materials. *Geochimica et cosmochimica acta*, 28(4), 437-446.
- Balashov YA & Girin YP (1969). On the reserve of mobile rare earth elements in sedimentary rocks. *Geochem. Int*, 7, 649-659.
- Moore DM & Reynolds RC, Jr. (1997) X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals; Oxford University Press: New York, NY, USA, p. 378.
- 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, <https://doi.org/10.1180/000985599546316>.
- Pozo M. & Calvo J. (2018). An Overview of Authigenic Magnesian Clays. *Minerals*, 8, 520, <https://doi.org/10.3390/min8110520>.
- Panahi A., Young GM & Rainbird RH (2000). Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archaean granite near Ville Marie, Quebec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (13), 2199–2220.
- Christidis GE, Koutsopoulou E. (2013) A simple approach to the identification of trioctahedral smectites by X-ray diffraction. *Clay Miner*, 48, 687–696.
- Tosca NJ & Wright VP (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, <https://doi.org/10.1144/SP435.1>.
- Wright VP & Barnett AJ (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, <https://doi.org/10.1144/SP418.3>.
- Wright VP & Barnett AJ (2020). The textural evolution and ghost matrices of the Cretaceous Barra Velha Formation carbonates from the Santos Basin, offshore Brazil. *Facies*, 66, 7, <https://doi.org/10.1007/s10347-019-0591-2>.
- Lima BEM & De Ros LF (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, <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.01.006>.

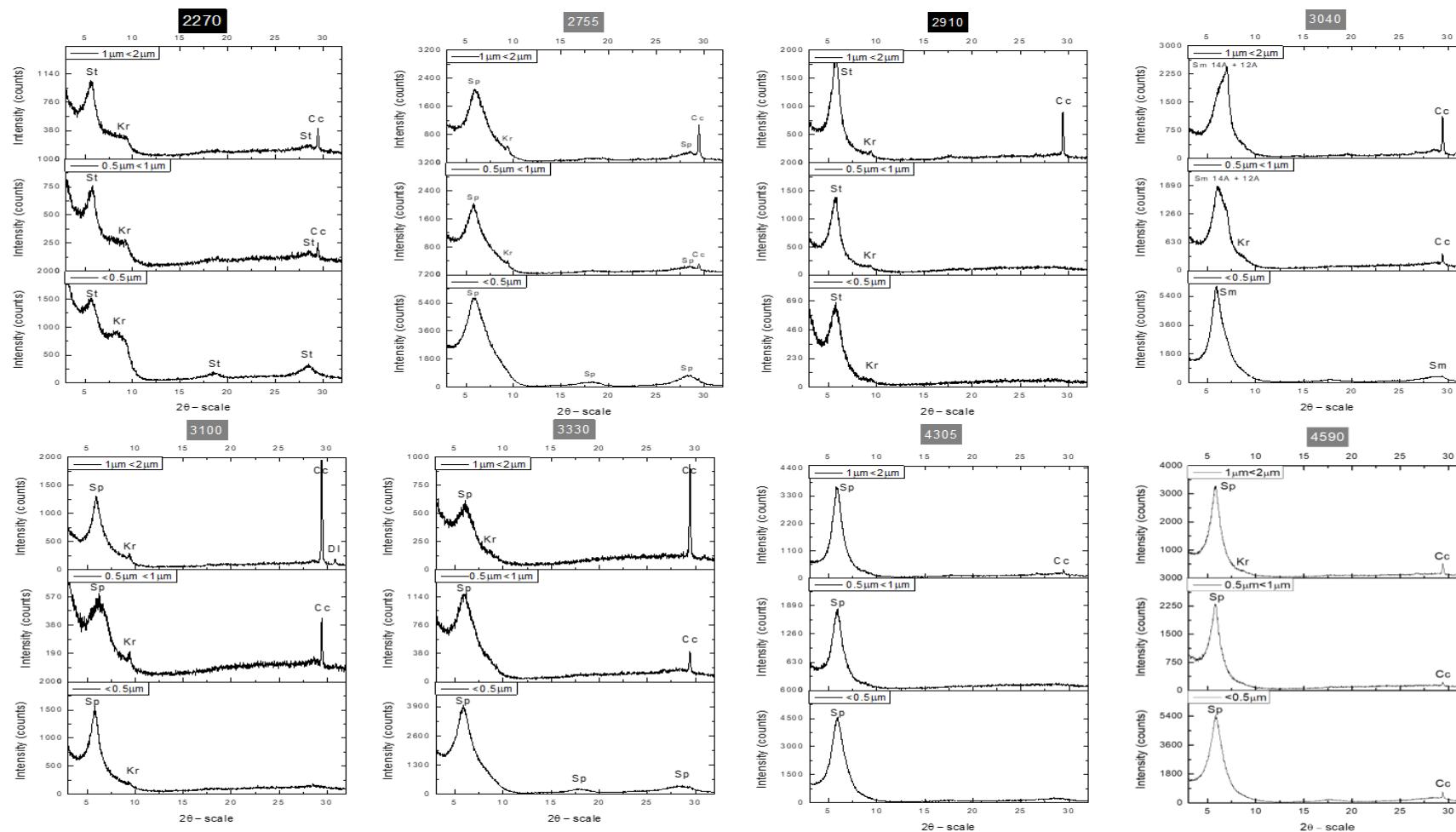
- De Ros LF & Oliveira DM (2023). An Operational Classification System for the South Atlantic Pre-salt Rocks. *Journal of Sedimentary Research*, in press.
- Brindley GW, Bish DL & Wan HM (1977). The nature of kerolite, its relation to talc and stevensite. *Mineralogical Magazine*, 41(320), 443-452.
- Evensen NM, Hamilton PJ & O'nions RK (1978). Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 42(8), 1199-1212.
- Eberl DD, Jones BF & Khouri HN (1982). Mixed-layer kerolite/stevensite from the Amargosa Desert, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, 30, 321-326.
- Meunier A., Inoue A. & Beaufort D. (1991) Smectite-to-chlorite conversion series from the Ohyu caldera, Japna. *Clays Clay Miner.* 39, 409–415.
- Condie KC, Dengate J. & Cullers RL (1995). Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (2), 279–294.
- Herlinger R., Zambonato EE & De Ros LF (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, <https://doi.org/10.2110/jsr.2017.70>.
- Rehim HAAA, Mizusaki AMP, Carvalho MD & Monteiro M. (1986). *Talco e Estevensita na Formação Lagoa Feia da Bacia de Campos—Possíveis implicações no ambiente deposicional*. In Proceedings of the Anais XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia, Goiânia, Brazil, 12 October 1986; pp. 416–424.
- Moreira JLP, Madeira CV, Gil JA & Machado MAP (2007). Bacia de Santos. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 15, 531.
- Dekov VM, Cuadros J., Shanks WC & Koski RA (2008). Deposition of talc—kerolite—smectite—smectite at seafloor hydrothermal vent fields: Evidence from mineralogical, geochemical and oxygen isotope studies. *Chemical Geology*, 247(1-2), 171-194.
- Farias F., Szatmari P., Bahniuk A. & França AB (2019). Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications. *Marine and Petroleum Geology*, 105, 251–272, <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.04.020>.
- Madrucci V., Araújo CC, Anjos CWD, Spadini AR (2019). *Depositional paleoenvironment of authigenic magnesium clays in pre-salt of Santos Basin—Brazil*. In

- Proceedings of the 16th International Meeting of Carbonate Sedimentologists, Bathurst Meeting Mallorca, Palma de Mallorca, Spain, 9–11 July 2019; p. 152.
- De Vidales JM, Pozo M., Alia JM, Garcia-Navarro F. & Rull F. (1991). Kerolite-stevensite mixed-layers from the Madrid Basin, Central Spain. *Clay Minerals*, 26(3), 329-342.
- Gomes JP, Bunevich RB, Tedeschi LR, Tucker ME & Whitaker FF (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, <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104176>.
- Carvalho AMA, Hamon Y., Olinto Jr GS, Carramal NG & Collard N. (2022). Facies and diagenesis distribution in an Aptian pre-salt carbonate reservoir of the Santos Basin, offshore Brazil: A comprehensive quantitative approach. *Marine and Petroleum Geology*, 141, 105708, <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2022.105708>.
- Steudel A., Friedrich F., Schuhmann R., Ruf F., Sohling U., & Emmerich K. (2017). Characterization of a fine-grained interstratification of turbostratic talc and saponite. *Minerals*, 7(1), 5.
- Netto PRA, Pozo M., da Silva MD, Mexias AS, Gomes MEB, Borghi L. & Rios-Netto AM (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, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106339>.
- Rossoni RB, Porcher CC, Koester E., Sobiesiak JS, Silva LAC, Mexias AS, Gomes MEB, Ramnani CW & De Ros LF (2023). *O papel da compactação na evolução diagenética em depósitos aptianos do Pré-sal na Bacia de Santos, Brasil*. Master's thesis, Federal University of Rio Grande do Sul, Brazil.
- Haubert TF, Dani N., Mexias AS, Gomes MEB, Da Silva MD, Remus MVD, Gomes LB, De Ros LF, Ramnani CW, Silva LAC & Driemeyer D. (2022). Mineralogical and Geochemical Patterns in a Pre-Salt Section with Magnesian Clays from the Barra Velha Formation of the Santos Basin, Brazil [preprint]. Available at SSRN: <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4255079>
- Da Silva MD, Gomes MEB, Mexias AS, Pozo M., Drago SM, Célia RS, Silva LAC, Netto P., Gomes LB, Porcher CC, Dani N., Driemeyer D., Ramnani CW &

- Santos JF (2021). Mineralogical Study of Levels with Magnesian Clay Minerals in the Santos Basin, Aptian Pre-Salt Brazil. *Minerals*, 11, 970, <https://doi.org/10.3390/min11090970>.
- Souza RS, Arienti LM, Viana SM, Falcao LC, Cuglieri MA, Silva RP, Leite CO, Oliveira VC, Oliveira DM, Anjos C., et al. (2018). *Petrology of the hydrothermal and evaporitic continental Cretaceous (Aptian) pre-salt carbonates and associated rocks, South Atlantic Santos basin, offshore Brazil*. In Proceedings of the AAPG/ACE Annual Convention & Exhibition, Salt Lake City, UT, USA, 19–22 May 2018.
- Yuan G., Cao Y., Schulz H. M., Hao F., Gluyas J., Liu K., et al. (2019). A review of feldspar alteration and its geological significance in sedimentary basins: From shallow aquifers to deep hydrocarbon reservoirs. *Earth-science reviews*, 191, 114-140.

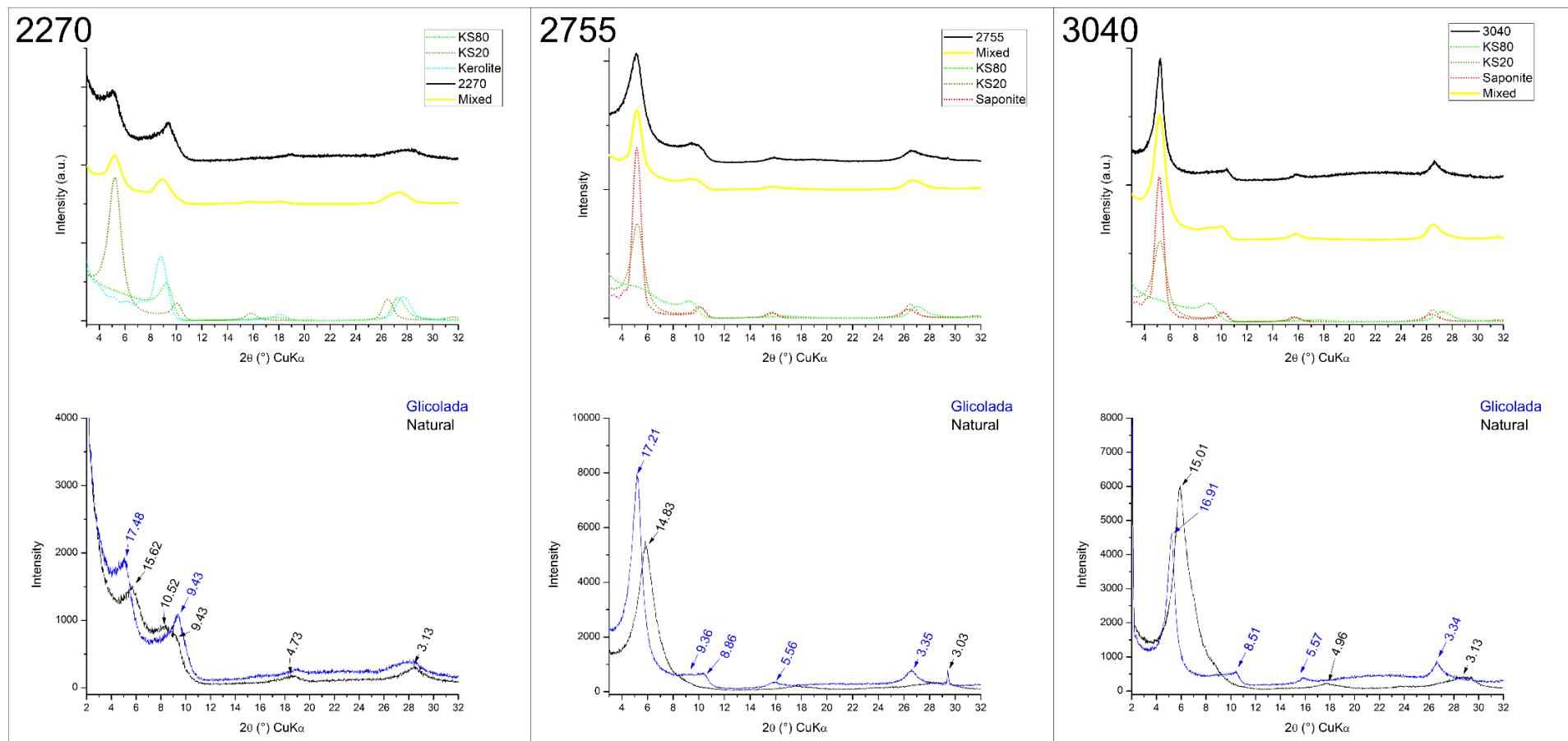
## 9. ANEXOS

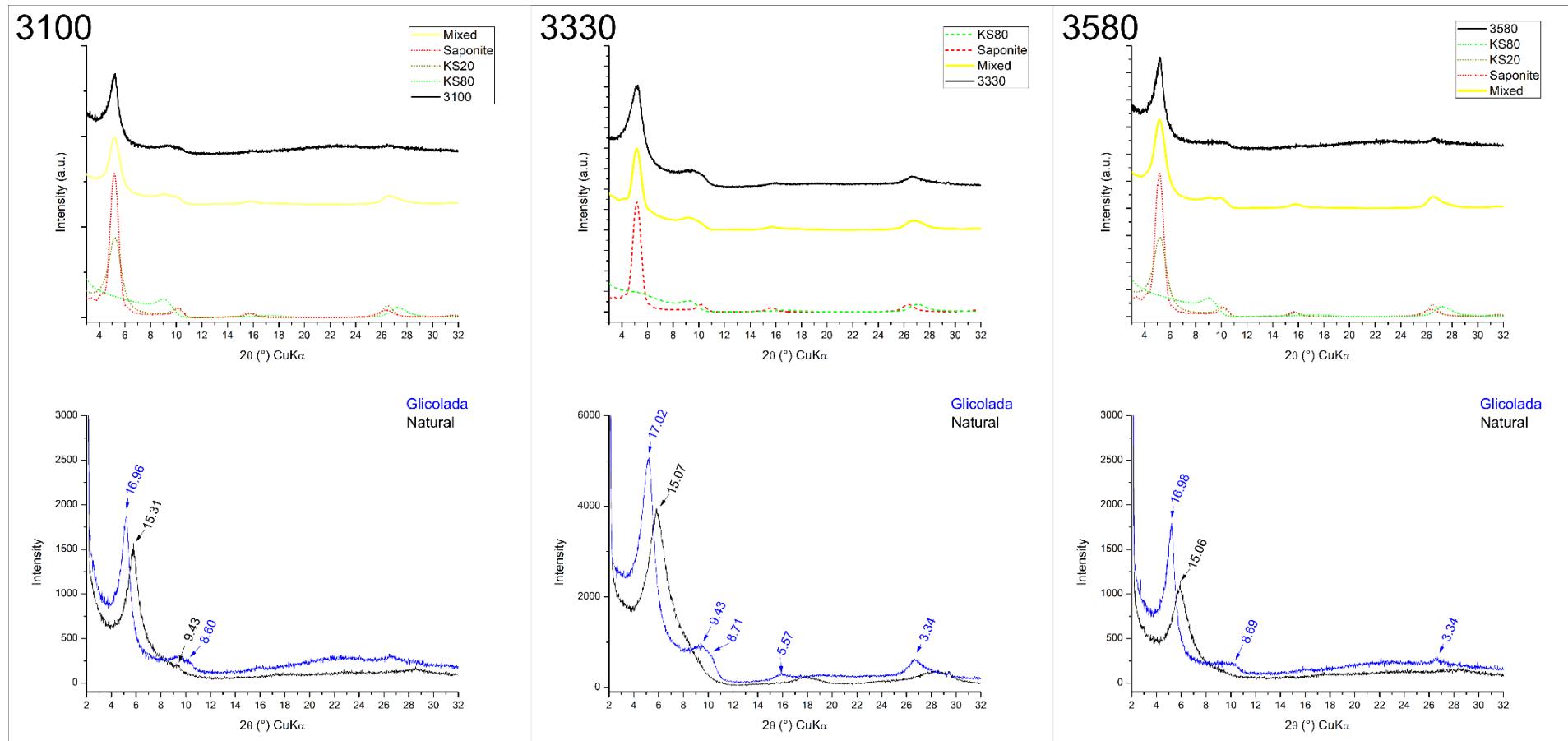
### 9.1. Análise de Difratometria de raios X para argilominerais em frações granulométricas até 0.5 µm (análises glicolada)

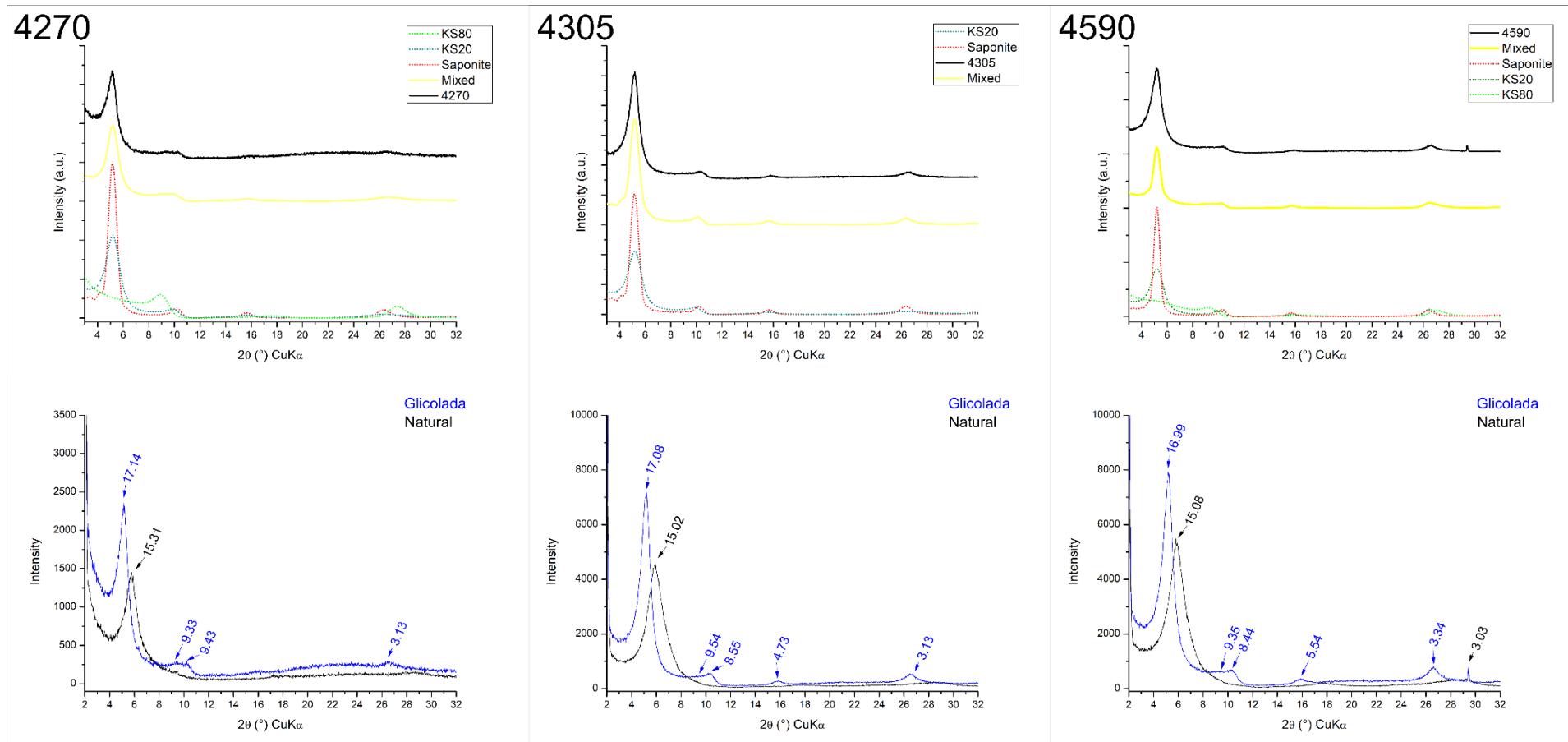


Cód	Argilomineral
Sm	Esmectita (espécie não conclusiva)
Sp	Saponita
St	Stevensita
Kr	Kerolita
Cc	Calcita
DI	Dolomita

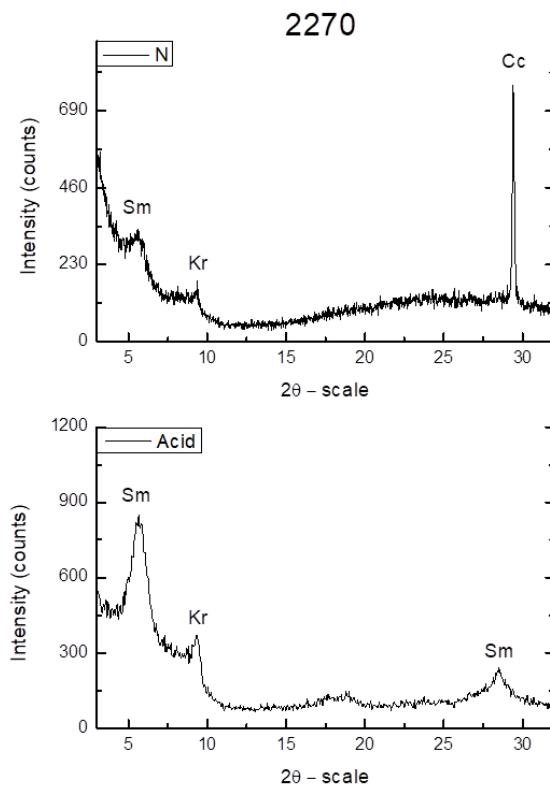
9.2. Difratogramas de raios X experimentais da fração menor que 0.5 µm com modelamento de curva teórica por NEWMOD2®







### 9.3. Dissolução de calcita para a análises de ETR e Elementos traços (ex.)



### 9.4. Tabela de Elementos traço – ICMP-MS

ppb	BLC	Analyte								blan c
		2442	2910	2930	3755	3995	4060			
Ti47	0.11	1465014.59	758831.47	1524453.67	2109275.10	3019556.68	1403835.51			0.20
Mn55	2.78	61355.53	68161.23	84891.23	68632.41	90613.87	57424.10			0.13
Ni60	0.14	5950.42	4259.05	6914.20	12302.40	14406.79	7848.43			0.00
Co59	0.03	2503.86	1747.87	3728.48	5511.72	6194.23	2935.44			0.02
Cu63	0.25	6251.28	15681.03	8707.64	10627.56	10787.70	9671.49			0.09
Zn66	1.07	23835.11	43143.57	34688.98	37759.83	43846.76	60562.68			0.09
As75	0.30	397.81	2336.94	2008.19	1492.12	716.86	441.86			0.09
Rb85	0.09	18553.27	8047.94	4342.02	18484.04	55981.34	16469.34			0.05
Sr84	3.42	44971.58	148152.09	125450.37	49143.40	87767.36	51064.43			1.59
Ba138	2.66	64254.75	3875613.63	195249.82	58143.31	106744.09	52498.47			0.27
Pb208	0.03	2851.52	22567.41	2270.12	2481.80	2992.72	2910.72			0.01
U238	0.00	468.01	22588.97	1120.90	1001.85	902.45	516.02			0.00

## 9.5. Tabela de ETR – ICPMS

REE# (ppb)	Samples					
	2442	2910	2930	3755	3995	4060
La	1.375	0.430	0.688	7.252	11.126	2.703
Ce	1.418	0.442	0.757	6.300	10.278	2.567
Pr	1.488	0.404	0.758	5.535	9.398	2.526
Nd	1.265	0.354	0.654	4.326	7.374	2.056
Sm	0.883	0.323	0.470	2.597	4.238	1.311
Eu	0.692	4.291	0.380	2.170	3.493	1.137
Gd	0.688	0.280	0.355	2.209	3.654	1.131
Tb	0.634	0.000	0.325	1.628	2.440	0.906
Dy	0.544	0.145	0.260	1.247	1.729	0.738
Ho	0.000	0.000	0.250	1.181	1.445	0.726
Er	0.524	0.000	0.218	1.162	1.398	0.695
Tm	0.000	0.000	0.000	1.112	1.173	0.000
Yb	0.418	0.000	0.152	0.982	0.992	0.561
Lu	0.000	0.000	0.000	1.039	0.974	0.000

## 9.6. Tabela de pontos de Microssonda Eletrônica para interestratificados kerolita/saponita

Ponto	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	Na2O	FeO	MnO	F	Total
16 / 1 .	28.75	1.89	52.20	0.24	0.81	0.03	0.16	0.35	0.01	0.25	84.58
17 / 1 .	28.64	1.89	48.09	0.24	0.85	0.12	0.14	0.33	0.00	0.23	80.43
18 / 1 .	26.51	3.06	50.45	1.19	0.81	0.32	0.12	1.82	0.02	0.44	84.55
22 / 1 .	24.86	1.09	56.93	0.37	0.38	0.03	0.28	0.45	0.00	0.49	84.68
23 / 1 .	24.03	1.08	56.38	0.32	0.38	0.07	0.19	0.41	0.04	0.53	83.20
24 / 1 .	24.99	1.16	56.03	0.34	0.42	0.05	0.29	0.43	0.06	0.59	84.11
25 / 1 .	26.26	1.26	56.87	0.41	0.33	0.04	0.46	0.44	0.00	0.34	86.28
26 / 1 .	27.17	1.03	56.77	0.33	0.34	0.05	0.33	0.43	0.01	0.73	86.88
27 / 1 .	27.17	1.09	57.58	0.36	0.38	0.05	0.43	0.41	0.04	0.40	87.75
28 / 1 .	26.49	1.79	55.91	0.47	0.44	0.06	0.44	0.54	0.02	0.66	86.56
55 / 1 .	26.89	1.35	57.19	0.37	0.67	0.04	0.25	0.47	0.00	0.53	87.53
56 / 1 .	26.44	1.45	55.86	0.35	0.70	0.06	0.17	0.47	0.00	0.67	85.88
57 / 1 .	26.75	1.51	56.69	0.41	0.70	0.02	0.28	0.49	0.03	0.38	87.11
63 / 1 .	22.96	2.64	52.36	0.43	0.95	0.02	0.21	0.59	0.00	0.19	80.28
68 / 1 .	25.73	1.43	54.10	0.36	0.69	0.04	0.20	0.55	0.02	0.28	83.29
69 / 1 .	24.99	1.68	54.52	0.36	0.76	0.03	0.23	0.63	0.01	0.48	83.49
70 / 1 .	26.69	1.23	57.09	0.31	0.73	0.06	0.21	0.49	0.01	0.62	87.17
71 / 1 .	27.06	1.21	57.79	0.32	0.74	0.04	0.29	0.47	0.04	0.67	88.36
72 / 1 .	25.28	1.64	55.13	0.48	0.80	0.04	0.16	0.51	0.06	0.75	84.55
74 / 1 .	23.40	2.21	53.41	0.29	0.84	0.04	0.14	0.64	0.05	0.49	81.31
88 / 1 .	26.85	1.54	56.99	0.46	0.82	0.04	0.15	0.60	0.03	0.51	87.77
89 / 1 .	26.11	1.61	56.17	0.54	0.76	0.04	0.25	0.60	0.02	0.45	86.37

92 / 1 .	24.18	1.05	53.75	0.28	0.57	0.05	0.12	0.38	0.02	0.44	80.66
93 / 1 .	25.28	1.12	52.97	0.34	0.52	0.05	0.30	0.42	0.01	0.50	81.30
103 / 1 .	25.61	1.51	54.22	0.36	0.61	0.03	0.32	0.45	0.02	0.51	83.41
104 / 1 .	24.52	1.89	53.42	0.57	0.80	0.04	0.29	0.59	0.01	0.47	82.41
106 / 1 .	23.36	1.83	55.36	0.45	0.79	0.03	0.24	0.58	0.05	0.44	82.95
107 / 1 .	27.64	1.80	57.60	0.44	0.75	0.03	0.28	0.57	0.00	0.34	89.31
1 / 1 .	25.35	0.78	56.49	0.21	0.44	0.05	0.36	0.27	0.02	0.60	84.32
2 / 1 .	27.55	0.90	61.19	0.27	0.43	0.05	0.44	0.28	0.00	0.86	91.61
3 / 1 .	27.78	0.80	61.61	0.25	0.41	0.05	0.42	0.28	0.00	0.68	91.99
4 / 1 .	26.89	0.84	61.45	0.24	0.38	0.01	0.39	0.29	0.00	0.80	90.95
5 / 1 .	27.43	0.81	61.34	0.24	0.37	0.04	0.44	0.34	0.01	0.49	91.30
6 / 1 .	27.07	0.88	61.68	0.25	0.36	0.04	0.42	0.28	0.03	0.57	91.34
7 / 1 .	27.41	0.82	59.89	0.21	0.36	0.03	0.39	0.27	0.03	0.52	89.71
8 / 1 .	27.53	0.89	60.96	0.28	0.41	0.03	0.37	0.27	0.01	0.61	91.10
9 / 1 .	24.96	0.81	61.23	0.24	0.49	0.03	0.31	0.30	0.01	0.59	88.72
10 / 1 .	24.31	0.83	61.84	0.25	0.49	0.05	0.33	0.29	0.01	0.60	88.75
11 / 1 .	25.78	0.77	62.35	0.24	0.47	0.07	0.39	0.29	0.00	0.65	90.74
12 / 1 .	25.81	0.77	62.32	0.24	0.39	0.06	0.34	0.25	0.02	0.46	90.47
13 / 1 .	25.79	0.72	62.00	0.26	0.39	0.03	0.42	0.27	0.00	0.71	90.29
14 / 1 .	27.17	0.87	60.05	0.26	0.46	0.03	0.44	0.23	0.00	0.53	89.82
15 / 1 .	26.08	0.76	62.49	0.26	0.42	0.05	0.43	0.26	0.00	0.41	90.99
16 / 1 .	27.67	0.86	60.44	0.24	0.28	0.08	0.39	0.27	0.03	0.57	90.59
18 / 1 .	23.64	1.53	56.58	0.19	0.72	0.01	0.63	0.34	0.00	0.57	83.97
20 / 1 .	23.68	1.49	55.44	0.19	0.67	0.04	0.70	0.33	0.00	0.73	82.96
21 / 1 .	23.67	1.54	57.32	0.21	0.74	0.05	0.60	0.37	0.00	1.00	85.08
24 / 1 .	23.29	1.24	56.37	0.20	0.62	0.03	0.54	0.25	0.01	0.80	83.01
25 / 1 .	24.60	1.49	56.73	0.18	0.67	0.01	0.46	0.34	0.00	0.45	84.74
26 / 1 .	23.03	1.44	55.05	0.20	0.70	0.03	0.63	0.33	0.00	0.56	81.73
38 / 1 .	23.38	1.88	56.20	0.22	0.88	0.03	0.51	0.33	0.00	0.61	83.78
40 / 1 .	23.81	1.34	57.49	0.19	0.74	0.03	0.46	0.30	0.01	0.91	84.90
53 / 1 .	26.52	0.79	59.69	0.25	0.46	0.04	0.33	0.26	0.02	0.62	88.72
54 / 1 .	26.98	0.85	59.44	0.27	0.43	0.05	0.36	0.27	0.00	0.65	89.03
56 / 1 .	26.89	0.84	58.81	0.26	0.45	0.03	0.36	0.23	0.00	0.69	88.27
57 / 1 .	26.97	0.82	58.97	0.25	0.47	0.01	0.28	0.25	0.02	0.65	88.42
58 / 1 .	26.40	0.79	59.71	0.27	0.47	0.03	0.36	0.27	0.03	0.53	88.64
59 / 1 .	26.22	0.79	59.74	0.28	0.50	0.04	0.36	0.27	0.00	0.76	88.64
62 / 1 .	24.74	0.85	57.23	0.24	0.35	0.03	0.33	0.24	0.01	0.68	84.41
63 / 1 .	25.15	0.82	58.00	0.25	0.36	0.03	0.34	0.28	0.05	0.95	85.83
109 / 1 .	26.67	1.56	56.58	0.33	0.85	0.05	0.19	0.39	0.00	0.34	86.82
110 / 1 .	24.87	1.74	55.09	0.33	0.90	0.04	0.20	0.41	0.03	0.52	83.91
111 / 1 .	26.72	1.56	55.61	0.28	0.75	0.03	0.26	0.41	0.00	0.85	86.09
112 / 1 .	26.74	1.64	57.04	0.32	0.72	0.05	0.22	0.40	0.00	0.60	87.48
113 / 1 .	26.46	1.34	55.57	0.34	0.67	0.03	0.21	0.36	0.00	0.56	85.28
117 / 1 .	26.20	1.65	55.44	0.39	0.80	0.06	0.19	0.37	0.01	0.62	85.46
134 / 1 .	25.31	1.59	55.64	0.29	0.82	0.04	0.09	0.36	0.03	0.69	84.57
135 / 1 .	26.72	1.44	56.70	0.37	0.75	0.05	0.14	0.36	0.00	0.66	86.90

138 / 1 .	26.09	1.42	57.17	0.33	0.74	0.04	0.08	0.35	0.03	0.65	86.64
139 / 1 .	25.41	1.77	54.37	0.37	0.76	0.05	0.19	0.37	0.01	0.46	83.56
140 / 1 .	24.52	1.77	54.02	0.37	0.84	0.02	0.17	0.41	0.00	0.44	82.39
163 / 1 .	26.53	1.33	57.33	0.34	0.85	0.05	0.19	0.37	0.00	0.50	87.28
167 / 1 .	25.80	1.55	55.27	0.35	0.98	0.03	0.18	0.36	0.00	0.65	84.89
168 / 1 .	25.79	1.58	56.93	0.35	0.86	0.15	0.13	0.37	0.00	0.65	86.55
169 / 1 .	26.84	1.28	56.64	0.29	0.75	0.00	0.22	0.38	0.01	0.64	86.78
170 / 1 .	26.11	1.81	56.84	0.44	0.98	0.04	0.15	0.37	0.02	0.65	87.13
171 / 1 .	26.84	1.43	56.91	0.38	0.74	0.04	0.24	0.32	0.05	0.67	87.34
172 / 1 .	25.42	1.62	54.91	0.33	0.84	0.04	0.16	0.38	0.00	0.59	84.03
173 / 1 .	26.69	1.40	57.33	0.34	0.78	0.03	0.22	0.34	0.00	0.28	87.29
174 / 1 .	26.27	1.56	56.13	0.42	0.88	0.06	0.20	0.37	0.03	0.60	86.27
175 / 1 .	26.29	1.32	57.00	0.32	0.81	0.05	0.19	0.37	0.06	0.72	86.82
176 / 1 .	25.71	1.72	58.12	0.44	0.80	0.04	0.17	0.62	0.00	0.68	88.01
177 / 1 .	27.10	1.26	57.70	0.33	0.80	0.05	0.21	0.35	0.00	0.66	88.18
178 / 1 .	26.01	1.29	57.54	0.36	0.77	0.04	0.08	0.35	0.00	0.68	86.84
179 / 1 .	25.95	1.44	56.02	0.38	0.82	0.04	0.17	0.41	0.01	0.34	85.44
180 / 1 .	24.18	1.75	54.60	0.37	1.17	0.00	0.17	0.36	0.00	0.47	82.87
181 / 1 .	25.96	1.66	56.43	0.39	1.06	0.01	0.21	0.39	0.00	0.51	86.41
185 / 1 .	26.96	1.45	57.29	0.40	1.24	0.02	0.26	0.36	0.02	0.53	88.30
186 / 1 .	24.90	1.62	56.13	0.39	1.37	0.05	0.15	0.33	0.01	0.27	85.10
190 / 1 .	25.39	1.40	56.14	0.34	1.22	0.03	0.17	0.33	0.00	0.60	85.35
192 / 1 .	26.43	1.33	59.17	0.30	0.90	0.05	0.12	0.41	0.02	0.69	89.11
193 / 1 .	25.84	1.84	55.80	0.63	1.04	0.06	0.21	0.56	0.00	0.56	86.29
194 / 1 .	24.78	1.36	54.02	0.29	0.86	0.02	0.13	0.31	0.01	0.79	82.25
195 / 1 .	26.46	1.60	56.32	0.37	1.07	0.05	0.19	0.33	0.01	0.84	86.89
202 / 1 .	26.25	0.88	56.16	0.25	0.80	0.05	0.15	0.30	0.07	0.44	85.16
206 / 1 .	25.43	1.72	55.40	0.35	1.05	0.05	0.09	0.43	0.02	0.53	84.83
211 / 1 .	25.43	1.46	54.91	0.36	1.24	0.02	0.21	0.38	0.01	0.81	84.49
213 / 1 .	26.56	1.39	57.63	0.32	0.84	0.05	0.21	0.33	0.03	0.73	87.78
214 / 1 .	24.90	1.72	55.50	0.35	0.93	0.00	0.14	0.33	0.00	0.59	84.23
215 / 1 .	26.86	1.35	57.25	0.33	0.80	0.03	0.17	0.33	0.02	0.37	87.36
216 / 1 .	26.15	1.39	57.78	0.32	1.00	0.02	0.16	0.38	0.00	0.66	87.57
217 / 1 .	26.20	1.38	57.72	0.35	0.95	0.03	0.13	0.36	0.00	0.53	87.42
218 / 1 .	26.46	1.32	58.23	0.34	1.06	0.00	0.13	0.37	0.00	0.75	88.36
219 / 1 .	26.33	1.49	56.98	0.37	1.04	0.01	0.19	0.36	0.00	0.60	87.13
220 / 1 .	23.91	1.69	54.14	0.42	1.39	0.03	0.19	0.35	0.02	0.66	82.53
221 / 1 .	26.27	1.37	57.57	0.43	1.12	0.02	0.23	0.34	0.01	0.63	87.73
222 / 1 .	24.88	1.26	54.70	0.56	0.75	0.04	0.17	0.34	0.00	0.27	82.87
223 / 1 .	26.56	1.25	55.70	0.40	0.86	0.28	0.28	0.38	0.00	0.47	85.97
224 / 1 .	23.10	1.74	54.77	0.47	1.18	0.02	0.18	0.34	0.03	0.68	82.23
225 / 1 .	23.36	1.72	55.11	0.43	1.15	0.00	0.14	0.41	0.00	0.69	82.71
226 / 1 .	25.12	1.61	55.25	0.35	1.19	0.04	0.21	0.32	0.05	0.37	84.37
227 / 1 .	26.71	1.60	56.22	0.37	1.02	0.04	0.20	0.40	0.01	0.66	86.96
228 / 1 .	23.32	1.71	54.62	0.35	1.22	0.03	0.18	0.35	0.03	0.50	82.11
229 / 1 .	26.34	1.55	55.94	0.36	0.93	0.04	0.21	0.36	0.00	0.72	86.15

230 / 1 .	25.42	1.54	55.80	0.35	0.99	0.05	0.15	0.33	0.00	0.65	85.00
231 / 1 .	27.91	0.96	58.50	0.25	0.87	0.01	0.15	0.35	0.04	0.69	89.43
232 / 1 .	25.34	1.52	55.15	0.26	1.25	0.02	0.16	0.33	0.02	0.53	84.36
233 / 1 .	27.09	1.28	59.34	0.29	1.44	0.03	0.20	0.33	0.00	0.74	90.44
235 / 1 .	25.28	1.06	54.84	0.29	1.13	0.02	0.21	0.35	0.00	0.68	83.58
236 / 1 .	24.30	1.41	55.65	0.31	0.85	0.05	0.10	0.35	0.01	1.03	83.63
237 / 1 .	24.91	1.55	54.87	0.39	0.90	0.04	0.20	0.36	0.05	0.57	83.62
238 / 1 .	25.03	1.46	55.72	0.29	0.89	0.06	0.14	0.33	0.00	0.49	84.20
239 / 1 .	25.11	1.42	55.31	0.31	0.89	0.06	0.26	0.33	0.00	0.54	84.01
240 / 1 .	24.70	1.70	53.58	0.47	0.86	0.05	0.12	0.44	0.03	0.50	82.23
243 / 1 .	27.16	1.12	57.63	0.36	0.67	0.03	0.22	0.33	0.00	0.59	87.85
244 / 1 .	26.15	1.19	56.04	0.27	0.88	0.04	0.19	0.35	0.02	0.57	85.46
246 / 1 .	24.26	1.31	55.13	0.30	0.75	0.03	0.13	0.35	0.00	0.65	82.64
247 / 1 .	27.17	1.49	57.32	0.32	0.82	0.12	0.23	0.32	0.00	0.59	88.13
248 / 1 .	25.54	1.24	56.64	0.24	0.64	0.05	0.08	0.30	0.04	0.46	85.03
249 / 1 .	26.85	1.34	56.66	0.30	0.71	0.04	0.21	0.30	0.00	0.56	86.74
250 / 1 .	26.04	1.15	57.17	0.31	0.70	0.03	0.13	0.36	0.03	0.78	86.35
251 / 1 .	26.24	1.14	56.66	0.32	0.61	0.02	0.23	0.30	0.00	0.46	85.78
252 / 1 .	24.84	1.25	53.98	0.41	0.67	0.05	0.16	0.34	0.05	0.57	82.09
253 / 1 .	25.70	1.13	54.49	0.35	0.61	0.01	0.17	0.28	0.00	0.44	82.99
254 / 1 .	25.28	1.55	55.64	0.39	0.69	0.02	0.16	0.32	0.00	0.60	84.40
255 / 1 .	26.50	1.22	56.87	0.32	0.64	0.04	0.20	0.26	0.01	0.47	86.33
256 / 1 .	24.45	1.25	57.35	0.26	0.64	0.04	0.08	0.30	0.01	0.46	84.65
257 / 1 .	26.04	1.22	55.31	0.40	1.16	0.04	0.28	0.33	0.00	0.53	85.11
258 / 1 .	25.47	1.26	56.21	0.38	1.15	0.05	0.23	0.31	0.01	0.71	85.49
259 / 1 .	26.04	1.28	56.40	0.42	1.12	0.03	0.24	0.30	0.00	0.87	86.34
260 / 1 .	24.92	1.49	55.32	0.64	1.23	0.31	0.21	0.42	0.02	0.97	85.12
263 / 1 .	25.51	1.16	54.58	0.47	1.15	0.02	0.25	0.31	0.00	0.63	83.83
267 / 1 .	26.52	1.69	56.35	0.40	1.06	0.03	0.21	0.37	0.03	0.70	87.06
271 / 1 .	26.39	1.21	57.27	0.37	0.71	0.05	0.21	0.29	0.00	0.57	86.83
272 / 1 .	26.42	1.14	57.14	0.27	0.68	0.06	0.15	0.35	0.00	0.79	86.65
273 / 1 .	26.90	1.29	56.47	0.30	0.80	0.04	0.19	0.53	0.00	0.50	86.81
276 / 1 .	27.29	1.01	59.28	0.36	0.49	0.04	0.15	0.33	0.00	0.75	89.40
277 / 1 .	27.84	0.97	58.68	0.35	0.43	0.07	0.25	0.32	0.00	0.67	89.30
278 / 1 .	26.33	1.14	57.49	0.38	0.59	0.04	0.18	0.29	0.03	0.89	86.97
280 / 1 .	26.33	1.06	57.96	0.29	0.57	0.05	0.15	0.31	0.03	0.69	87.15
281 / 1 .	27.29	1.17	58.24	0.34	0.54	0.06	0.21	0.27	0.00	0.59	88.46
289 / 1 .	26.26	1.33	56.91	0.38	0.88	0.03	0.18	0.38	0.00	0.68	86.75
290 / 1 .	25.24	1.45	56.33	0.40	0.88	0.05	0.13	0.31	0.00	0.47	85.07
291 / 1 .	25.79	1.38	56.86	0.66	0.69	0.07	0.27	0.99	0.00	0.63	87.08
292 / 1 .	25.62	1.33	56.74	0.46	0.92	0.03	0.17	0.36	0.00	0.66	86.01
296 / 1 .	25.77	1.39	56.40	0.32	1.20	0.04	0.12	0.34	0.02	0.77	86.05
297 / 1 .	25.72	1.68	55.81	0.51	1.22	0.06	0.26	0.46	0.00	0.53	86.03
300 / 1 .	24.63	1.81	55.70	0.45	1.29	0.02	0.12	0.35	0.00	0.65	84.75
302 / 1 .	25.23	1.49	53.45	0.34	1.01	0.03	0.13	0.31	0.01	0.87	82.51
303 / 1 .	25.84	1.69	55.68	0.40	1.10	0.02	0.27	0.32	0.00	0.97	85.89

3 / 1 .	24.04	1.45	53.75	0.35	1.39	0.07	0.32	0.48	0.00	0.48	82.13
7 / 1 .	25.27	1.80	56.51	0.39	1.08	0.03	0.34	0.60	0.01	0.98	86.60
23 / 1 .	24.62	1.14	54.06	0.52	0.68	0.04	0.44	0.55	0.00	0.54	82.36
58 / 1 .	23.09	2.11	56.52	0.25	0.48	0.03	0.74	0.67	0.00	0.80	84.35
64 / 1 .	23.59	1.65	55.68	0.60	0.60	0.06	0.71	0.53	0.00	0.71	83.83
66 / 1 .	25.31	1.54	56.51	0.51	0.55	0.05	0.72	0.52	0.00	0.78	86.16
76 / 1 .	24.32	1.08	52.19	0.44	0.51	0.07	0.86	0.46	0.01	0.61	80.29
102 / 1 .	25.17	1.31	53.98	0.52	1.49	0.04	0.43	0.51	0.08	0.49	83.81
103 / 1 .	24.82	1.35	53.18	0.53	0.77	0.08	0.40	0.53	0.00	0.40	81.89
113 / 1 .	25.47	0.99	56.22	0.50	0.72	0.04	0.59	0.54	0.00	0.89	85.59
114 / 1 .	25.55	0.99	55.11	0.50	0.55	0.12	0.53	0.49	0.00	0.74	84.27
115 / 1 .	25.58	1.04	52.14	0.44	0.57	0.05	0.55	0.48	0.01	0.81	81.33
118 / 1 .	25.34	1.56	54.32	0.56	1.12	0.06	0.47	0.54	0.05	0.66	84.40
123 / 1 .	25.81	1.73	53.78	0.78	1.32	0.07	0.56	0.65	0.00	0.77	85.15
124 / 1 .	25.53	1.75	53.84	0.61	1.29	0.06	0.50	0.52	0.03	0.72	84.55
83 / 1 .	27.74	2.45	54.09	0.18	0.53	0.04	0.42	0.67	0.04	0.52	86.46
88 / 1 .	26.77	1.81	52.60	0.19	0.42	0.04	0.49	0.62	0.00	0.20	83.06
90 / 1 .	26.05	2.40	53.48	0.27	0.45	0.05	0.59	0.68	0.01	0.28	84.14
107 / 1 .	27.30	2.90	53.20	0.18	0.54	0.04	0.55	0.75	0.01	0.68	85.86
110 / 1 .	27.29	3.07	53.39	0.19	0.56	0.03	0.60	0.76	0.00	0.33	86.08
116 / 1 .	26.22	3.79	53.37	0.35	0.62	0.09	0.58	0.92	0.00	0.52	86.24
119 / 1 .	26.48	3.73	50.07	0.20	0.61	0.04	0.66	0.78	0.01	0.47	82.85
132 / 1 .	27.02	3.73	50.89	0.18	0.66	0.03	0.67	0.70	0.02	0.51	84.20
133 / 1 .	24.05	2.98	52.46	0.17	0.54	0.03	0.68	0.70	0.01	0.52	81.92
134 / 1 .	23.77	2.75	52.47	0.18	0.57	0.05	0.73	0.70	0.02	0.52	81.54
135 / 1 .	23.72	2.79	53.98	0.18	0.55	0.05	0.71	0.75	0.00	0.74	83.16
136 / 1 .	23.60	3.87	54.81	0.34	0.53	0.07	0.60	0.98	0.03	0.70	85.24
137 / 1 .	25.11	3.41	54.02	0.14	0.53	0.03	0.55	0.82	0.01	0.59	84.96
138 / 1 .	24.86	2.27	54.78	0.16	0.47	0.05	0.49	0.62	0.00	0.64	84.07
142 / 1 .	25.14	3.42	52.84	0.15	0.54	0.02	0.48	0.84	0.01	0.41	83.68
143 / 1 .	25.28	3.78	53.87	0.14	0.57	0.05	0.54	0.93	0.00	0.52	85.46
144 / 1 .	25.71	3.77	49.19	0.15	0.53	0.03	0.52	0.83	0.02	0.61	81.10
145 / 1 .	25.41	3.91	50.91	0.14	0.60	0.05	0.57	0.94	0.02	0.66	82.93
146 / 1 .	22.77	4.63	52.28	0.78	0.58	0.13	0.53	1.26	0.05	0.55	83.33
147 / 1 .	25.00	2.32	55.60	0.18	0.48	0.04	0.44	0.63	0.02	0.58	85.05
148 / 1 .	23.22	2.78	51.50	0.18	0.52	0.04	0.59	0.70	0.03	0.71	79.97
24 / 1 .	26.11	2.47	51.86	0.48	0.68	0.05	0.28	0.58	0.01	0.43	82.77
25 / 1 .	26.18	2.19	50.83	0.44	0.57	0.03	0.23	0.55	0.00	0.35	81.22
29 / 1 .	25.49	2.52	49.80	0.55	0.65	0.03	0.30	0.57	0.02	0.20	80.05
36 / 1 .	25.07	2.31	51.62	0.54	0.69	0.05	0.35	0.62	0.02	0.27	81.43
46 / 1 .	26.00	2.49	50.81	0.42	0.82	0.04	0.27	0.51	0.01	0.50	81.66
47 / 1 .	25.22	2.66	49.86	0.41	0.84	0.04	0.25	0.60	0.02	0.70	80.31
56 / 1 .	25.05	3.42	48.86	0.56	0.93	0.02	0.44	0.78	0.00	0.56	80.38
59 / 1 .	24.48	2.58	52.19	0.52	0.79	0.05	0.41	0.78	0.00	0.34	82.00
60 / 1 .	25.41	2.72	51.89	0.52	0.83	0.02	0.37	0.67	0.03	0.37	82.67
61 / 1 .	25.13	2.80	51.91	0.52	0.79	0.05	0.41	0.71	0.02	0.48	82.62

78 / 1 .	24.64	3.23	49.45	0.60	0.68	0.03	0.42	0.73	0.01	0.54	80.10
81 / 1 .	25.64	3.54	50.27	0.60	0.73	0.04	0.43	0.81	0.01	0.40	82.30
87 / 1 .	25.50	3.38	51.17	0.56	0.62	0.06	0.46	0.77	0.00	0.50	82.81

## 9.7. Tabela de pontos de Microssonda Eletrônica para saponita

Ponto	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	Na2O	FeO	MnO	F	Total
1 / 1 .	27.54	0.98	56.49	0.36	0.42	0.04	0.45	0.38	0.08	0.64	87.10
2 / 1 .	26.36	1.03	57.17	0.35	0.40	0.01	0.29	0.40	0.03	0.50	86.33
3 / 1 .	27.80	1.09	57.19	0.33	0.40	0.02	0.46	0.38	0.04	0.70	88.13
4 / 1 .	26.75	1.07	56.87	0.29	0.39	0.04	0.24	0.43	0.00	0.59	86.42
5 / 1 .	26.92	1.23	57.18	0.42	0.42	0.03	0.46	0.44	0.03	0.53	87.44
6 / 1 .	26.04	1.44	55.92	0.40	0.38	0.03	0.31	0.50	0.05	0.53	85.39
15 / 1 .	27.09	4.24	53.45	0.63	0.77	0.03	0.68	0.77	0.01	0.38	87.90
17 / 1 .	26.80	1.67	57.32	0.49	0.35	0.02	0.51	0.44	0.00	0.51	87.89
18 / 1 .	26.29	1.58	56.48	0.47	0.38	0.01	0.51	0.52	0.04	0.60	86.63
19 / 1 .	25.48	1.72	55.06	0.52	0.43	0.05	0.50	0.52	0.05	0.46	84.60
20 / 1 .	25.82	1.67	55.71	0.44	0.42	0.02	0.37	0.51	0.07	0.31	85.21
21 / 1 .	26.86	1.45	57.61	0.46	0.43	0.04	0.45	0.54	0.01	0.43	88.10
29 / 1 .	24.93	5.14	48.68	0.88	1.28	0.03	0.63	0.89	0.00	0.25	82.60
31 / 1 .	26.28	4.46	50.91	0.64	1.31	0.07	0.44	0.79	0.02	0.50	85.23
32 / 1 .	23.57	4.35	50.76	0.63	1.25	0.04	0.31	0.85	0.01	0.32	81.95
33 / 1 .	24.29	4.11	50.53	0.92	1.16	0.18	0.46	0.86	0.01	0.38	82.74
34 / 1 .	24.14	4.28	51.65	0.71	1.54	0.05	0.32	0.90	0.02	0.46	83.87
36 / 1 .	24.65	5.11	48.18	0.77	1.39	0.02	0.43	0.86	0.00	0.29	81.58
37 / 1 .	25.41	4.10	51.87	0.90	1.31	0.05	0.47	0.84	0.03	0.82	85.46
38 / 1 .	24.66	4.25	50.92	0.70	1.27	0.04	0.34	0.76	0.02	0.60	83.31
39 / 1 .	26.07	4.10	52.06	0.82	1.10	0.03	0.43	0.78	0.02	0.53	85.71
40 / 1 .	23.45	4.15	49.98	0.61	1.46	0.04	0.32	0.78	0.01	0.19	80.91
41 / 1 .	25.06	4.09	49.54	0.63	1.35	0.03	0.42	0.75	0.00	0.61	82.23
50 / 1 .	24.63	3.82	51.66	0.49	1.27	0.02	0.32	0.82	0.01	0.64	83.41
51 / 1 .	23.21	3.97	50.02	0.52	1.37	0.04	0.34	0.78	0.03	0.34	80.47
52 / 1 .	24.04	3.05	52.27	0.42	1.14	0.03	0.21	0.70	0.01	0.54	82.18
53 / 1 .	24.20	2.95	51.74	0.40	1.12	0.04	0.32	0.69	0.01	0.38	81.70
54 / 1 .	24.75	2.73	52.91	0.41	1.04	0.05	0.16	0.65	0.01	0.62	83.06
59 / 1 .	24.16	3.53	51.94	0.47	1.24	0.03	0.30	0.74	0.03	0.51	82.73
61 / 1 .	26.14	2.76	53.91	0.43	1.17	0.03	0.29	0.72	0.05	0.13	85.56
62 / 1 .	24.48	3.31	52.59	0.43	1.52	0.01	0.19	0.71	0.01	0.27	83.43
64 / 1 .	23.05	3.58	50.89	0.41	1.16	0.03	0.25	0.75	0.00	0.44	80.38
66 / 1 .	26.88	1.47	55.34	0.33	0.71	0.06	0.20	0.53	0.00	0.67	85.90
67 / 1 .	27.41	1.32	56.35	0.37	0.72	0.02	0.27	0.50	0.02	0.67	87.37
73 / 1 .	26.55	1.56	54.81	0.53	0.84	0.05	0.33	0.54	0.00	0.37	85.43
75 / 1 .	24.33	2.52	52.78	0.42	0.93	0.05	0.25	0.65	0.03	0.43	82.22
77 / 1 .	23.86	3.31	49.79	0.64	1.17	0.03	0.32	0.81	0.01	0.41	80.18
78 / 1 .	24.07	3.51	51.54	0.65	1.17	0.04	0.19	0.73	0.04	0.43	82.21
80 / 1 .	24.52	3.39	49.32	0.66	1.24	0.03	0.21	0.75	0.00	0.63	80.48

81 / 1 .	27.43	4.84	50.10	0.75	1.18	0.03	0.29	0.89	0.00	0.54	85.83
82 / 1 .	25.58	4.91	50.22	0.64	1.41	0.02	0.27	0.92	0.01	0.90	84.51
84 / 1 .	21.06	5.15	49.98	1.15	1.27	0.18	0.19	0.96	0.05	0.21	80.11
85 / 1 .	25.31	3.73	49.38	0.57	1.31	0.04	0.30	0.80	0.00	0.61	81.80
86 / 1 .	25.10	4.26	50.90	0.56	1.40	0.04	0.19	0.85	0.03	0.50	83.61
17 / 1 .	24.43	1.50	55.52	0.18	0.69	0.03	0.59	0.29	0.00	0.71	83.64
19 / 1 .	25.36	1.62	56.21	0.19	0.75	0.03	0.56	0.31	0.02	0.94	85.59
22 / 1 .	23.51	1.72	53.95	0.20	0.81	0.04	0.72	0.36	0.03	1.02	81.93
23 / 1 .	24.60	1.74	54.87	0.20	0.77	0.04	0.61	0.31	0.01	0.95	83.70
27 / 1 .	25.16	1.96	52.17	0.26	0.79	0.10	0.58	0.41	0.05	0.75	81.91
28 / 1 .	25.61	1.79	54.50	0.21	0.78	0.01	0.57	0.32	0.04	0.78	84.28
29 / 1 .	26.08	1.75	53.39	0.22	0.75	0.01	0.57	0.32	0.00	0.71	83.50
31 / 1 .	24.73	1.78	53.18	0.17	0.78	0.05	0.52	0.35	0.03	0.47	81.86
32 / 1 .	27.20	1.69	54.43	0.17	0.73	0.02	0.39	0.29	0.02	0.39	85.17
34 / 1 .	26.04	1.59	56.36	0.19	0.74	0.04	0.34	0.35	0.05	0.45	85.96
35 / 1 .	24.00	1.55	52.58	0.18	0.70	0.03	0.37	0.32	0.02	0.59	80.09
36 / 1 .	27.05	1.72	54.86	0.20	0.72	0.04	0.37	0.35	0.01	0.48	85.60
37 / 1 .	26.93	1.58	54.10	0.18	0.72	0.04	0.34	0.33	0.03	0.72	84.67
39 / 1 .	24.23	1.82	56.85	0.20	0.87	0.04	0.64	0.35	0.04	0.81	85.51
52 / 1 .	27.41	0.80	58.95	0.25	0.42	0.02	0.33	0.26	0.00	0.63	88.80
114 / 1 .	23.75	2.27	52.10	0.51	0.93	0.06	0.19	0.52	0.00	0.49	80.61
115 / 1 .	23.87	2.25	51.82	0.47	1.22	0.04	0.19	0.47	0.03	0.63	80.73
116 / 1 .	23.97	2.03	53.01	0.48	0.88	0.02	0.16	0.37	0.00	0.50	81.21
118 / 1 .	24.53	2.65	51.83	0.37	1.23	0.04	0.17	0.39	0.00	0.57	81.56
119 / 1 .	26.31	2.25	54.19	0.40	1.15	0.02	0.19	0.39	0.05	0.82	85.42
120 / 1 .	24.99	2.20	54.73	0.36	1.10	0.03	0.11	0.42	0.00	0.52	84.24
122 / 1 .	25.97	2.36	55.57	0.43	1.10	0.03	0.19	0.38	0.02	0.84	86.52
123 / 1 .	23.77	2.22	51.76	0.63	1.07	0.07	0.24	0.54	0.01	0.70	80.71
133 / 1 .	24.80	3.38	50.84	0.50	1.52	0.06	0.23	0.48	0.00	0.64	82.19
142 / 1 .	24.15	2.68	52.93	0.38	1.04	0.02	0.17	0.45	0.01	0.50	82.13
143 / 1 .	23.47	2.54	52.14	0.41	0.98	0.03	0.11	0.41	0.00	0.44	80.34
144 / 1 .	23.56	2.23	53.95	0.31	0.96	0.02	0.13	0.39	0.03	0.69	81.98
145 / 1 .	25.24	2.54	53.92	0.50	0.95	0.02	0.22	0.47	0.00	0.70	84.27
146 / 1 .	24.30	2.82	56.30	0.45	0.99	0.08	0.13	0.54	0.00	1.07	86.23
147 / 1 .	25.55	2.71	52.08	0.53	1.21	0.01	0.33	0.47	0.00	0.41	83.13
149 / 1 .	25.37	2.04	55.57	0.37	1.30	0.03	0.24	0.44	0.00	0.79	85.83
150 / 1 .	25.35	2.50	53.69	0.43	1.20	0.01	0.23	0.38	0.00	0.63	84.16
151 / 1 .	26.46	2.15	54.69	0.38	1.30	0.03	0.23	0.43	0.00	0.76	86.11
152 / 1 .	26.84	2.27	54.66	0.42	1.40	0.01	0.19	0.40	0.01	0.66	86.59
153 / 1 .	24.00	2.87	53.73	0.97	1.77	0.02	0.29	0.67	0.00	0.84	84.80
154 / 1 .	24.34	2.47	54.48	0.39	1.56	0.03	0.17	0.36	0.01	0.66	84.20
155 / 1 .	24.68	2.54	53.96	0.41	1.72	0.00	0.24	0.43	0.02	0.85	84.50
156 / 1 .	23.85	2.27	53.62	0.31	1.55	0.03	0.15	0.41	0.05	0.78	82.69
157 / 1 .	24.27	2.59	52.39	0.50	1.79	0.02	0.30	0.43	0.02	0.43	82.55
158 / 1 .	23.47	2.22	51.94	0.43	1.75	0.02	0.26	0.43	0.00	0.75	80.96
159 / 1 .	25.89	2.26	54.18	0.37	1.42	0.01	0.23	0.41	0.00	1.07	85.39

160 / 1 .	24.37	2.88	53.57	0.49	1.81	0.02	0.19	0.40	0.02	1.07	84.37
161 / 1 .	24.74	2.60	52.60	0.54	1.66	0.00	0.32	0.44	0.03	0.63	83.31
164 / 1 .	23.76	2.22	53.52	0.52	1.29	0.05	0.15	0.46	0.00	0.71	82.39
165 / 1 .	25.48	2.14	54.04	0.49	1.56	0.03	0.26	0.40	0.00	0.60	84.74
166 / 1 .	25.36	2.10	53.73	0.43	1.52	0.04	0.19	0.37	0.00	0.50	84.03
182 / 1 .	24.81	1.90	53.91	0.48	1.43	0.02	0.29	0.35	0.00	0.68	83.58
183 / 1 .	26.62	1.52	55.61	0.34	1.19	0.03	0.25	0.34	0.00	0.73	86.33
184 / 1 .	24.00	1.89	54.42	0.42	1.65	0.02	0.19	0.33	0.00	1.06	83.54
191 / 1 .	25.34	2.42	55.04	0.85	1.07	0.04	0.17	0.49	0.02	0.54	85.76
196 / 1 .	24.92	2.36	52.32	0.47	1.31	0.03	0.16	0.44	0.00	0.86	82.52
198 / 1 .	23.45	3.08	51.13	0.49	1.82	0.00	0.16	0.42	0.00	0.31	80.74
199 / 1 .	25.28	2.40	53.96	0.47	1.33	0.03	0.14	0.44	0.00	0.54	84.36
200 / 1 .	23.48	2.33	52.53	0.44	1.28	0.02	0.17	0.42	0.00	0.50	80.95
201 / 1 .	23.80	2.48	53.60	0.65	1.46	0.04	0.16	0.53	0.03	0.46	83.01
203 / 1 .	25.43	2.46	53.59	0.47	1.42	0.08	0.10	0.53	0.00	0.47	84.35
207 / 1 .	25.41	2.53	52.31	0.47	1.69	0.04	0.16	0.40	0.02	0.53	83.34
208 / 1 .	24.37	2.67	51.92	0.46	1.59	0.03	0.10	0.48	0.00	0.78	82.07
209 / 1 .	24.52	2.42	50.69	0.47	1.73	0.02	0.15	0.37	0.02	0.78	80.83
210 / 1 .	23.63	2.21	53.89	0.47	1.83	0.01	0.20	0.41	0.00	0.84	83.14
261 / 1 .	26.59	3.69	58.14	0.86	1.52	0.22	0.12	0.82	0.00	0.79	92.41
262 / 1 .	26.26	1.28	55.03	0.81	1.41	0.02	0.23	0.28	0.01	0.77	85.79
264 / 1 .	25.49	1.26	52.21	0.53	1.18	0.03	0.21	0.34	0.01	0.62	81.62
283 / 1 .	26.51	1.78	55.43	0.44	1.51	0.04	0.19	0.37	0.00	0.66	86.66
284 / 1 .	26.04	1.74	55.78	0.41	1.45	0.02	0.17	0.39	0.00	0.63	86.36
285 / 1 .	26.05	1.71	55.64	0.45	1.45	0.05	0.15	0.38	0.00	0.79	86.33
287 / 1 .	24.97	1.88	50.60	0.48	1.64	0.03	0.28	0.36	0.00	0.70	80.64
299 / 1 .	26.43	1.78	54.69	0.43	1.36	0.02	0.27	0.37	0.06	0.60	85.76
301 / 1 .	25.44	1.97	54.70	0.52	1.25	0.04	0.23	0.37	0.02	0.59	84.87
85 / 1 .	23.49	2.54	52.83	0.50	1.73	0.04	0.73	0.69	0.00	0.48	82.83
92 / 1 .	23.18	3.02	52.98	0.30	1.41	0.29	0.40	0.78	0.03	0.69	82.79
56 / 1 .	25.50	3.19	49.58	0.25	0.75	0.04	0.81	0.71	0.00	0.40	81.06
57 / 1 .	24.10	2.95	49.85	0.24	1.06	0.11	0.55	0.73	0.01	0.63	79.96
59 / 1 .	23.44	1.43	50.06	0.56	2.72	0.11	0.63	0.66	0.00	0.56	79.93
63 / 1 .	22.08	1.87	50.24	1.05	1.54	0.30	0.67	0.85	0.01	0.81	79.08
68 / 1 .	22.19	3.95	54.36	1.40	0.56	0.16	0.67	0.88	0.00	0.63	84.53
79 / 1 .	22.35	4.89	50.74	0.96	1.84	0.13	0.67	0.82	0.00	0.89	82.92
73 / 1 .	27.48	3.83	50.83	0.23	0.43	0.06	0.72	0.87	0.01	0.61	84.81
76 / 1 .	27.10	3.50	47.53	0.17	0.72	0.05	0.52	0.80	0.01	0.43	80.65
78 / 1 .	28.65	3.08	51.21	0.20	0.48	0.03	0.57	0.75	0.04	0.63	85.37
79 / 1 .	28.81	3.24	51.56	0.19	0.47	0.02	0.58	0.81	0.00	0.52	85.98
80 / 1 .	27.77	3.11	48.20	0.20	0.44	0.04	0.47	0.76	0.00	0.51	81.29
82 / 1 .	27.16	4.16	49.29	0.18	0.73	0.04	0.73	0.91	0.00	0.35	83.40
91 / 1 .	27.77	3.51	50.19	0.21	0.45	0.05	0.66	0.74	0.02	0.41	83.84
92 / 1 .	28.31	3.52	50.89	0.35	0.47	0.04	0.59	0.82	0.03	0.33	85.21
93 / 1 .	27.59	2.69	51.48	0.18	0.52	0.06	0.50	0.67	0.01	0.41	83.94
94 / 1 .	28.61	3.43	50.22	0.20	0.43	0.06	0.63	0.70	0.00	0.40	84.51

95 / 1 .	26.87	2.98	49.94	0.15	0.53	0.03	0.55	0.66	0.00	0.47	81.98
96 / 1 .	29.90	1.80	53.28	0.12	0.46	0.03	0.45	0.52	0.01	0.49	86.85
97 / 1 .	29.40	1.71	52.99	0.18	0.49	0.03	0.39	0.56	0.01	0.46	86.03
98 / 1 .	30.05	2.08	50.38	0.14	0.45	0.05	0.40	0.56	0.00	0.45	84.37
106 / 1 .	28.33	3.10	47.85	0.18	0.55	0.05	0.57	0.64	0.02	0.31	81.47
109 / 1 .	27.84	3.22	49.85	0.17	0.58	0.05	0.43	0.77	0.00	0.36	83.12
111 / 1 .	28.67	3.55	50.11	0.24	0.58	0.06	0.60	0.78	0.01	0.40	84.83
112 / 1 .	28.05	3.58	49.45	0.20	0.63	0.03	0.53	0.79	0.01	0.52	83.57
113 / 1 .	29.37	3.27	47.99	0.21	0.51	0.01	0.44	0.74	0.04	0.53	82.89
114 / 1 .	28.01	3.17	50.15	0.21	0.61	0.04	0.61	0.73	0.02	0.28	83.71
115 / 1 .	29.09	3.37	46.88	0.23	0.55	0.04	0.46	0.73	0.00	0.21	81.47
117 / 1 .	29.88	3.58	48.44	0.18	0.53	0.06	0.49	0.78	0.00	0.36	84.15
120 / 1 .	27.15	4.24	47.62	0.21	0.60	0.04	0.69	0.88	0.00	0.50	81.72
121 / 1 .	28.08	3.18	49.41	0.17	0.49	0.04	0.39	0.68	0.00	0.40	82.67
122 / 1 .	28.49	3.12	50.76	0.20	0.52	0.04	0.51	0.71	0.03	0.49	84.66
123 / 1 .	27.66	3.49	50.34	0.22	0.55	0.05	0.52	0.77	0.03	0.65	84.01
124 / 1 .	28.62	3.08	50.69	0.19	0.52	0.05	0.49	0.71	0.00	0.36	84.56
125 / 1 .	28.17	2.92	49.12	0.17	0.49	0.03	0.48	0.69	0.05	0.28	82.28
139 / 1 .	29.85	3.36	47.16	0.23	0.52	0.03	0.49	0.81	0.00	0.26	82.60
140 / 1 .	26.11	2.93	48.63	0.39	0.45	0.03	0.55	0.63	0.00	0.60	80.07
141 / 1 .	27.20	3.48	48.17	0.15	0.56	0.08	0.67	0.66	0.06	0.44	81.28
31 / 1 .	26.34	2.77	50.17	0.50	0.78	0.05	0.27	0.64	0.01	0.38	81.75
35 / 1 .	27.42	2.51	50.99	0.52	0.73	0.02	0.26	0.53	0.01	0.23	83.12
54 / 1 .	24.84	2.28	49.87	0.52	0.65	0.07	0.30	2.17	0.01	0.52	81.01
64 / 1 .	25.93	3.49	48.64	0.58	0.91	0.04	0.40	0.81	0.00	0.64	81.17
77 / 1 .	26.19	3.50	47.68	0.59	0.68	0.05	0.38	0.77	0.00	0.32	80.03
84 / 1 .	26.54	3.57	49.43	0.67	0.70	0.03	0.34	0.84	0.00	0.36	82.33

## 9.8. Tabela de Microssonda Eletrônica para kerolita

Ponto	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	Na2O	FeO	MnO	F	Total
1 / 1 .	28.81	0.41	60.52	0.26	0.11	0.00	0.28	0.23	0.00	0.33	90.81
2 / 1 .	29.11	0.43	60.90	0.31	0.11	0.01	0.28	0.18	0.02	0.34	91.55
3 / 1 .	29.40	0.38	61.02	0.26	0.09	0.04	0.28	0.22	0.00	0.25	91.83
4 / 1 .	29.15	0.37	61.13	0.24	0.13	0.01	0.32	0.19	0.00	0.36	91.75
5 / 1 .	28.95	0.42	61.21	0.25	0.12	0.02	0.29	0.19	0.05	0.46	91.77
6 / 1 .	29.26	0.47	60.62	0.30	0.16	0.03	0.27	0.18	0.03	0.41	91.56
7 / 1 .	28.75	0.49	60.35	0.28	0.21	0.04	0.33	0.22	0.00	0.45	90.93
8 / 1 .	28.56	0.49	60.39	0.31	0.21	0.09	0.28	0.22	0.01	0.43	90.81
9 / 1 .	28.33	0.52	60.65	0.36	0.22	0.02	0.29	0.21	0.00	0.47	90.87
10 / 1 .	29.00	0.57	59.43	0.40	0.22	0.02	0.30	0.22	0.00	0.66	90.54
12 / 1 .	28.91	0.48	60.06	0.31	0.25	0.03	0.25	0.22	0.02	0.77	90.98
13 / 1 .	28.16	0.62	60.44	0.46	0.27	0.00	0.24	0.28	0.05	0.56	90.84
14 / 1 .	29.08	0.44	60.78	0.30	0.22	0.03	0.23	0.20	0.00	0.51	91.58
15 / 1 .	28.67	0.51	59.60	0.37	0.17	0.00	0.35	0.24	0.00	0.32	90.10
88 / 1 .	28.17	0.43	58.92	0.35	0.16	0.00	0.29	0.24	0.00	0.62	88.92

89 / 1 .	28.35	0.52	59.10	0.37	0.20	0.34	0.39	0.18	0.00	0.49	89.73
90 / 1 .	28.70	0.42	59.97	0.31	0.13	0.03	0.30	0.23	0.01	0.52	90.40
91 / 1 .	28.77	0.47	59.63	0.30	0.13	0.01	0.35	0.18	0.04	0.50	90.17
92 / 1 .	28.51	0.43	58.96	0.27	0.27	0.02	0.28	0.25	0.00	0.45	89.25
93 / 1 .	28.22	0.49	59.02	0.30	0.31	0.04	0.29	0.20	0.01	0.39	89.11
94 / 1 .	26.79	0.44	57.21	0.26	0.33	0.00	0.31	1.47	0.01	0.46	87.09
95 / 1 .	28.18	0.46	59.20	0.31	0.19	0.04	0.25	0.17	0.01	0.44	89.06
96 / 1 .	28.49	0.47	58.72	0.29	0.22	0.04	0.27	0.20	0.00	0.46	88.97
97 / 1 .	27.81	0.46	58.83	0.30	0.19	0.03	0.29	0.22	0.00	0.39	88.36
98 / 1 .	28.55	0.46	59.43	0.31	0.18	0.01	0.29	0.24	0.00	0.44	89.72
99 / 1 .	28.82	0.42	59.32	0.33	0.17	0.03	0.28	0.22	0.01	0.40	89.83
100 / 1 .	28.80	0.40	59.70	0.29	0.13	0.04	0.29	0.19	0.00	0.38	90.06
101 / 1 .	28.64	0.46	58.74	0.34	0.11	0.02	0.34	0.18	0.00	0.66	89.21
102 / 1 .	28.58	0.44	59.33	0.34	0.17	0.01	0.25	0.24	0.00	0.82	89.83
118 / 1 .	28.99	0.38	60.49	0.24	0.12	0.03	0.21	0.20	0.02	0.51	90.98
119 / 1 .	28.66	0.51	59.75	0.26	0.21	0.02	0.22	0.23	0.00	0.30	90.03
120 / 1 .	27.92	0.57	58.26	0.36	0.28	0.02	0.21	0.27	0.02	0.44	88.16
121 / 1 .	28.55	0.61	59.46	0.30	0.28	0.02	0.28	0.24	0.00	0.37	89.95
122 / 1 .	28.61	0.45	59.92	0.29	0.17	0.03	0.26	0.24	0.02	0.41	90.23
123 / 1 .	28.76	0.39	60.53	0.29	0.11	0.04	0.34	0.22	0.00	0.37	90.89
124 / 1 .	29.01	0.30	60.84	0.23	0.11	0.03	0.33	0.21	0.05	0.60	91.46
125 / 1 .	29.17	0.37	60.30	0.24	0.12	0.02	0.37	0.20	0.00	0.55	91.11
126 / 1 .	28.94	0.40	60.96	0.30	0.11	0.25	0.37	0.25	0.05	0.57	91.96
127 / 1 .	29.36	0.43	60.61	0.25	0.10	0.02	0.35	0.21	0.00	0.70	91.74
128 / 1 .	29.15	0.39	60.77	0.26	0.09	0.02	0.33	0.17	0.00	0.42	91.42
129 / 1 .	28.05	0.37	59.92	0.28	0.14	0.04	0.45	0.25	0.00	0.39	89.73
130 / 1 .	29.03	0.35	60.47	0.23	0.09	0.01	0.29	0.20	0.00	0.33	90.86
131 / 1 .	28.90	0.40	60.17	0.27	0.11	0.05	0.39	0.18	0.00	0.28	90.63
132 / 1 .	29.12	0.38	60.38	0.27	0.08	0.02	0.30	0.20	0.01	0.68	91.15
133 / 1 .	29.17	0.32	61.12	0.21	0.10	0.01	0.28	0.19	0.01	0.39	91.64
134 / 1 .	28.78	0.42	60.64	0.25	0.09	0.04	0.31	0.17	0.02	0.45	90.98
135 / 1 .	28.64	0.43	60.44	0.28	0.12	0.00	0.35	0.27	0.00	0.52	90.83
136 / 1 .	27.66	0.55	61.33	0.36	0.13	0.05	0.30	0.26	0.00	0.43	90.89
137 / 1 .	28.26	0.39	59.68	0.28	0.16	0.00	0.33	0.25	0.00	0.62	89.71
138 / 1 .	29.17	0.35	59.39	0.26	0.15	0.05	0.34	0.22	0.00	0.37	90.14
139 / 1 .	29.14	0.37	61.02	0.27	0.11	0.01	0.40	0.24	0.01	0.47	91.84
140 / 1 .	28.84	0.38	60.40	0.27	0.11	0.03	0.37	0.25	0.02	0.47	90.94
141 / 1 .	28.71	0.36	60.42	0.27	0.10	0.02	0.42	0.23	0.03	0.38	90.78
142 / 1 .	28.87	0.37	60.70	0.26	0.11	0.03	0.38	0.23	0.00	0.49	91.23
143 / 1 .	28.94	0.40	60.02	0.30	0.12	0.02	0.37	0.19	0.01	0.57	90.70
144 / 1 .	28.73	0.39	60.22	0.25	0.15	0.03	0.39	0.21	0.03	0.46	90.67
145 / 1 .	28.95	0.35	60.39	0.26	0.11	0.01	0.34	0.17	0.00	0.34	90.78
146 / 1 .	28.96	0.39	60.20	0.26	0.10	0.02	0.31	0.26	0.00	0.52	90.80
147 / 1 .	29.27	0.37	60.36	0.27	0.15	0.04	0.36	0.21	0.00	0.38	91.25
148 / 1 .	28.86	0.43	60.04	0.27	0.15	0.05	0.38	0.23	0.03	0.67	90.83
149 / 1 .	28.67	0.39	60.35	0.28	0.13	0.04	0.38	0.24	0.05	0.64	90.90

150 / 1 .	28.94	0.39	60.31	0.26	0.13	0.03	0.35	0.17	0.00	0.61	90.93
151 / 1 .	29.52	0.16	62.18	0.12	0.07	0.02	0.20	0.19	0.00	0.46	92.73
152 / 1 .	28.72	0.08	61.84	0.08	0.10	0.02	0.15	0.20	0.02	0.61	91.56
153 / 1 .	30.09	0.08	62.70	0.09	0.10	0.04	0.22	0.27	0.02	0.72	94.03
154 / 1 .	29.57	0.23	61.30	0.15	0.07	0.02	0.22	0.21	0.03	0.62	92.16

**ANEXO I**

Título da Dissertação:

**"UMA ABORDAGEM PARA CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE ARGILOMINERAIS TRI-OCTAÉDRICOS E INTERESTRATIFICADOS BACIA DE SANTOS, FORMAÇÃO BARRA VELHA - PRÉ-SAL"**

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **Luis Adriano Carvalho da Silva**

Orientador: Prof. Dr. André Sampaio Mexias

Examinador: Dra. Rosália Barili da Cunha

Data: 04/08/2023

Conceito: A

**PARECER:****Comentários gerais:**

Os comentários e observações abaixo foram feitos com intuito de contribuir no desenvolvimento do trabalho, sem prejuízo ao estudo.

Texto de fácil leitura, bem escrito. Há necessidade de revisão gramatical e de formatação devido a questões menores observadas ao longo do documento recebido, mas que não comprometem a qualidade do trabalho.

Chama atenção poucas figuras presentes na primeira parte do documento.

A apresentação dos resultados e discussão no artigo é densa, dificultando um pouco a leitura.

De modo geral o trabalho está muito bom, e apresenta uma boa revisão e indicação dos argilominerais presentes no poço estudado, com indicação das possíveis causas da variação mineralógica observada ao longo do intervalo.

O estudo ocorre dentro de um projeto de pesquisa maior, cujas atividades de diferentes pesquisadores complementam-se. Neste sentido, senti falta de uma maior integração com resultados de petrografia e estratigrafia para corroborar as conclusões indicadas. Indico esta questão, pois, apesar de ser uma "abordagem para a caracterização" destes argilominerais, os resultados e conclusões fazem referência à geologia da bacia e aos processos que deram origem aos argilominerais presentes e sua alteração, e não apenas aos métodos analíticos

para caracterização dos argilominerais.

## **Parte 1- Texto integrador:**

### **Introdução**

Objeto de estudo e objetivos definidos.

Dúvida: Página 12, primeiro parágrafo - o testemunho contém apenas o intervalo do não-reservatório, ou as amostras foram retiradas apenas deste intervalo? Curioso a amostragem de um intervalo não-reservatório. Este intervalo foi definido assim após aquisição do testemunho, pela observação da presença dos argilominerais, ou foi coletado pensando na caracterização destes, especificamente?

### **Contexto geológico**

Pg. 12 – primeiro parágrafo: A bacia de Santos está contida na plataforma, não na região costeira. O termo remete ao litoral, e não porção marinha. Sugiro que no texto os limites da bacia sejam indicados entre os altos estruturais, e não ao litoral dos estados, na figura já fica claro que o limite se estende até a costa.

Pg. 13 – Caberia a inclusão da carta cronoestratigráfica da bacia com referência às fases de evolução, e indicação da Fm. Barra Velha.

### **Estado da arte**

Pg.14 – Caberia a inclusão de figuras mostrando a estrutura dos filossilicatos.

Pg. 18 – Onde é descrito a ocorrência de interestratificados? Apenas Pozo e Calvo (2018) descrevem isso? Incluir referência que cita as trocas e a possibilidade de substituição cátions de raio atômico similar aos ETR.

### **Materiais e métodos**

Pg. 19 – A primeira frase do segundo parágrafo ficou confusa. Poderia indicar que os elétrons são acelerados a partir do cátodo e ao colidirem com o ânodo e desacelerarem geram os raios-X característicos do espectro contínuo e do material do ânodo

Pg 19-20 – Poderia incluir imagens do preparo das amostras.

Pg. 20 – Penúltimo parágrafo. Problema de concordância, usar “se organizar”

Pg. 21 – Os parâmetros são ajustados ou extraídos?

O software se chama “tri-mica/tri-smectite” ou é um padrão de análise dentro do software? Não ficou claro

Pg. 22 – MEV: Apesar de o foco ser os argilominerais, o carbono do recobrimento não interferiu na análise de EDS, tendo em vista a possível presença de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) nas amostras do Pré-Sal?

Microssonda: quais os padrões utilizados: São materiais de referência certificados ou padrões internos?

ETR: Qual a referência para o tratamento aplicado para análise dos ETRs?

## **Parte 2 – Artigo submetido a revista Clay Minerals**

Apresenta breve revisão sobre o intervalo, com dados de produção e origem das formações de interesse. Discorre sobre a litologia da Fm. Barra Velha e sobre os argilominerais magnesianos.

Pg. 31 – Nas discussões há uma indicação de que não seria possível identificar as diferentes fases dos argilominerais em lâminas, mas no parágrafo desta página há indicação de que a variação entre alta e baixa birrefringência pode ser indicativo para diferenciação entre Kerolita e esmectita, mesmo que identificada por outro autor (Rossoni et al., 2023).

Pg.34 – Não comprehendi o motivo da tabela 1 apresentar ranges de porcentagem para uma mesma profundidade ao invés de indicar o mineral e a porcentagem observada por profundidade.

Pg.35 – O aumento da  $\text{pCO}_2$  estaria relacionada com o aumento da acidez do meio, e redução da alcalinidade? Não fica claro o que gera o aumento de porosidade nestes intervalos.

Pg. 39 – Figura 3 – Algumas imagens estão desfocadas.

Pg. 40 – Figura 4 – Indicar na figura o que é descrito no texto. O que é a biotita, o que é a smectita, etc.

Pg. 46 – Quais as evidências da presença de minerais que dissolvidos dão origem aos íons específicos onde ocorre enriquecimento? Há descrição destes em lâminas petrográficas próximas às profundidades onde ocorre a anomalia? Há indicação da presença destes minerais nos resultados de DRX em profundidades próximas? Estes minerais foram observados por outros autores na bacia? Se sim, indicar na discussão.

Pg. 47 – Quais as evidências de influência fluvial, não ficou claro. Há outras

referências que citam estas evidências? Foram descritos feldspatos ao longo do poço? A anomalia positiva de Eu ocorre em apenas uma profundidade (Figure 6) assim como o enriquecimento em Ba, Sr, U e Eu (Figure 7). Quais as evidências de que isto é realmente uma anomalia observada na bacia e relativa a entrada de material fluvial? Este comportamento geoquímico é observado por outros autores na bacia e no intervalo? Há relação com algum evento na bacia? Se sim, poderia citar e discutir?

Pg. 48 – Não houve apresentação do perfil de descrição do poço, logo o leitor não tem ideia da distribuição das fases minerais presentes nas amostras, apesar da descrição da porcentagem em tabelas. Sugiro incluir um perfil, indicando a % de porosidade e as proporções dos constituintes para evidenciar, de forma mais visual, o efeito da diagênese ao longo do intervalo.

#### Anexos

Pg. 55 a 57 – 9.2 difratogramas. A curva teórica é a amarela? Fica confuso o termo *mixed*.

9.5 a 9.7 – Tabela de dados da microssonda, fica confuso por não haver como referência uma imagem de onde os pontos foram feitos, ou a descrição do constituinte apesar de indicar no título do anexo que são dos interestratificados ou apenas kerolita. Foram todos os pontos na mesma amostra? Não há indicação de profundidade.

Assinatura:	Data:04/08/2023
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	

## **ANEXO I**

Título da Dissertação:

### **“UMA ABORDAGEM PARA CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE ARGILOMINERAIS TRI-OCTAÉDRICOS E INTERESTRATIFICADOS BACIA DE SANTOS, FORMAÇÃO BARRA VELHA - PRÉ-SAL”**

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **Luis Adriano Carvalho da Silva**

Orientador: Prof. Dr. André Sampaio Mexias

Examinador: Profa. Dra. Amanda Goulart Rodrigues

Data: 08/08/2023

Conceito: A

### **PARECER:**

A dissertação analisada cumpre todos os critérios para a obtenção do título de mestre pelo candidato. O tema da pesquisa é extremamente relevante e os resultados e discussões adicionam importantes informações sobre os depósitos do Pré-sal brasileiro, em especial sobre as condições geoquímicas necessárias para a gênese e transformações dos argilominerais. A literatura utilizada sobre os depósitos do Pré-sal é atual e completa. O texto tem boa redação, com poucos erros ortográficos que não dificultam o andamento da leitura. A seguir seguem algumas sugestões de melhoria para o texto integrador e para o artigo submetido.

#### Sobre o texto integrador:

- Título – “uma abordagem” poderia ser substituída por algo mais específico, como: Condições geoquímicas para gênese e transformação dos argilominerais...
- A finalidade do estudo necessita maior desenvolvimento no texto.
- Sugere-se separar os objetivos em: geral e específicos.
- Fig.1 – faltou incluir as coordenadas geográficas.
- Sugere-se a inclusão de trabalhos sobre os argilominerais do Pré-sal da Bacia de Campos e Bacia de Santos no Contexto Geológico.
- Sugere-se a inclusão de fotomicrografias dos principais depósitos do Pré-sal no Contexto Geológico, dando ênfase para as relações dos constituintes carbonáticos com os argilominerais.
- O estado da arte é bem construído, contendo uma ótima revisão sobre os argilominerais, especialmente os magnesianos.
- Especificar o porquê não foi divulgado o nome do poço no item Materiais e Métodos.
- Como foram identificadas as relações paragenéticas dos argilominerais singenéticos? Análise petrográfica? Seria interessante incluir dados petrográficos para embasar essas informações.
- Conclusões: Incluir as condições paleoambientais para a gênese dos argilominerais identificados.

Sobre o artigo submetido:

Introduction: O texto inicial se assemelha a um estado da arte/contexto geológico, sugiro sintetizar as informações da bacia e focar no problema geológico, especificando os objetivos a serem alcançados.

Materials and Methods: As 26 amostras analisadas quando classificadas segundo De Ros & Oliveira (2023) correspondem a quais litotipos? Seria interessante incluir uma figura da distribuição das amostras no poço estudado.

Results and discussions: Sugere-se a inclusão de dados petrográficos para embasar a discussão das relações paragenéticas entre os constituintes carbonáticos e os argilominerais. As imagens de MEV estão ótimas, sugere-se complementar as legendas com as relações observadas entre os carbonatos e os argilominerais.

Em quais litotipos (segundo a classificação De Ros & Oliveira, 2003) predominam a saponita ou a kerolita+estevensita? A dissolução dos carbonatos poderia prover elementos para adsorção nos argilominerais?

Por fim, parabenizo o Luis Adriano Silva e seu orientador André Mexias pela excelente pesquisa.

Assinatura:

*Amanda J. Rodrigues*

Data: 08/08/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

**ANEXO I**

Título da Dissertação:

**"UMA ABORDAGEM PARA CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE ARGILOMINERAIS TRI-OCTAÉDRICOS E INTERESTRATIFICADOS BACIA DE SANTOS, FORMAÇÃO BARRA VELHA - PRÉ-SAL"**

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **Luis Adriano Carvalho da Silva**

Orientador: Prof. Dr. André Sampaio Mexias

Examinador: Profa. Dra. Silvana Bressan Riffel

Data: 07/08/2023

Conceito: A

**PARECER:**

A dissertação apresentada pelo discente Luis Adriano Carvalho da Silva está devidamente organizada e formatada. Apresenta com clareza e através de uma excelente redação o contexto geológico, estado da arte, materiais e métodos, resultados e discussões, conclusões, bibliografia e em anexo consta o artigo submetido. O tema apresenta grande relevância para a exploração de recursos energéticos e contribui para a compreensão do ambiente geológico do Pré-sal brasileiro. O objetivo do trabalho é identificar os argilominerais magnesianos presentes em testemunhos da Formação Barra Velha na Bacia de Santos. O estado da arte apresenta os argilominerais e suas características de maneira muito satisfatória. A única contribuição que eu acrescentaria seria uma introdução sobre as condições geoquímicas (alcalinidade,  $P_{CO_2}$ , salinidade e pH) e a sua relação com a formação de argilominerais magnesianos. Porém, percebe-se que no artigo submetido essa discussão é apresentada. As técnicas analíticas utilizadas são adequadas e possibilitam a caracterização mineralógica de maneira a contribuir com a identificação das fases minerais. Os resultados e discussões são apresentados na forma de síntese uma vez que no artigo o autor apresenta em detalhe. O artigo submetido está coerente com o texto apresentado na dissertação e permite avaliar o avanço nas discussões de maneira que o discente demonstra compreensão da caracterização mineralógica realizada permitindo atribuir cenários geoquímicos e sedimentológicos aos dados. Com grande satisfação meu parecer é a atribuição do conceito "A".

Assinatura:

Data: 07/08/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

