



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Geociências

BRUNA HUSAK

ORIGEM E EVOLUÇÃO AMBIENTAL DOS ARGILOMINERAIS DA FORMAÇÃO
BARRA VELHA (BACIA DE SANTOS)

CAMPINAS
2024

BRUNA HUSAK

ORIGEM E EVOLUÇÃO AMBIENTAL DOS ARGILOMINERAIS DA FORMAÇÃO
BARRA VELHA (BACIA DE SANTOS)

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTO DE
GEOCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA
EM GEOCIÊNCIAS NA ÁREA DE GEOLOGIA E
RECURSOS NATURAIS

ORIENTADOR: PROF. DR. ALESSANDRO BATEZELLI

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA BRUNA
HUSAK E ORIENTADA PELO PROF. DR. ALESSANDRO
BATEZELLI

CAMPINAS

2024

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Biblioteca do Instituto de Geociências
Marta dos Santos - CRB 8/5892

H95o Husak, Bruna, 1995-
Origem e evolução ambiental dos argilominerais da Formação Barra Velha (Bacia de Santos) / Bruna Husak. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Alessandro Batezelli.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Geociências.

1. Análise espectral. 2. Reflectância. 3. Microanálise. 4. Caulinita. 5. Alteração hidrotermal. I. Batezelli, Alessandro, 1972-. II. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Geociências. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Genesis and environmental evolution of clay minerals from Barra Velha Formation (Santos Basin)

Palavras-chave em inglês:

Spectral analysis

Reflectance

Microanalysis

Kaolinite

Hydrothermal alteration

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestra em Geociências

Banca examinadora:

Alessandro Batezelli [Orientador]

Narelle Maia de Almeida

Taynah Buratto Rebelo

Data de defesa: 09-08-2024

Programa de Pós-Graduação: Geociências

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0009-0008-1677-3573>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5489902035603608>



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

AUTOR: Bruna Husak

**Origem e evolução ambiental dos argilominerais da Formação Barra Velha
(Bacia de Santos)**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Alessandro Batezelli

COORIENTADOR:

Aprovado em: 09 / 08 / 2024

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Alessandro Batezelli - Presidente

Prof^a. Dr^a. Taynah Buratto Rebelo

Prof^a. Dr^a. Narelle Maia de Almeida

A Ata de Defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora consta no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 09 de agosto de 2024.

BIOGRAFIA

Geóloga formada pelo Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas – IG – UNICAMP (2021). No mesmo ano, ingressou no mestrado pelo Programa de Pós-graduação em Geociências na mesma instituição, na linha de pesquisa de caracterização de reservatórios. No mestrado, participou do projeto “*Integrated Multi-Scale Analysis of Carbonate Rocks for the Characterization and Prediction of Reservoir Properties*”, vinculado à Shell e à FUNCAMP (Fundação de Desenvolvimento da UNICAMP). Durante a participação no projeto, aprimorou suas competências em caracterização mineralógica por métodos geoquímicos e mineralógicos, estratigrafia, geofísica de poço e avaliação da formação. Na graduação, desenvolveu duas iniciações científicas com bolsa PIBIC/CNPQ na área de sedimentologia, com ênfase na descrição macro e micromorfológica de rochas sedimentares e paleossolos, definição de litofácies, reconstrução paleoambiental e análise petrofísica da Formação Presidente Prudente na Bacia Bauru. Também realizou um estágio profissional na área de geologia ambiental, com atuação no gerenciamento de áreas contaminadas, auxiliando as etapas de avaliação, investigação e elaboração de planos de execução. Foi membro do grupo de pesquisa SPRG (Source-to-sink and Paleopedology Research Group) durante a graduação e concluiu o curso com o trabalho de conclusão de curso intitulado “Análise de fácies e distribuição da porosidade e permeabilidade em rochas carbonáticas da Formação Barra Velha nos campos de Mero e Búzios (Bacia de Santos)”, no qual gerou modelos de distribuição das litofácies e da porosidade para Formação Barra Velha, no contexto do Pré-Sal, com dados da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Também atuou como monitora em disciplinas para a graduação em Geologia, como Petrografia Sedimentar, Geologia Geral e Geologia de Campo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Ingrid e Marcos, por todo o apoio, cuidado e incentivo que me ofereceram durante este período, que me permitiram concluir o mestrado com dignidade. Vocês sempre me lembraram da minha capacidade e me proporcionaram a tranquilidade e a leveza de que mais precisei. Esta é uma conquista de vocês também!

Agradeço imensamente ao meu namorado, Matheus Cardoso, pelo seu amor e imenso apoio, que me deram inspiração, coragem e a persistência de que precisei em inúmeros momentos durante o processo de execução do mestrado. Obrigada por me apoiar de tantas formas, por sempre acreditar em mim e por tornar tudo mais leve e melhor. Agradeço muito também à sua família pelo cuidado, carinho e apoio que sempre me ofereceram.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alessandro Batezelli, por toda a orientação durante o mestrado, pelas inúmeras conversas que tivemos, pela paciência, incentivo e acolhimento ao longo dos vários anos em que trabalhamos juntos.

Aos meus colegas e amigos do projeto, em especial ao Daniel, Taynah, Henrique, Nathalia, Jadson e aos professores Alessandro, Emilson e Gelvam, meu muito obrigada pelas conversas, trocas de conhecimento, e por toda a ajuda com os softwares, apresentações e na pesquisa em geral.

Aos meus amigos Filipe Luiz, Gabriela Bueno e Eryck Almeida, eu agradeço por terem tornado esse processo mais leve e alegre. Sou muito grata por ter tido vocês ao meu lado nesse percurso! Agradeço ao Cassiano Dias pelo auxílio com o material de interpretação dos dados de espectroscopia de reflectância e por ter me encorajado.

À Dr^a Taynah Buratto Rebelo e ao Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba, eu agradeço pelas contribuições, correções e sugestões dadas em meu exame de qualificação. Agradeço muito a Prof. Dr^a Narelle Maia de Almeida e a Dr^a Taynah Buratto por toda a dedicação nas contribuições, correções e sugestões dadas na defesa do meu mestrado.

Sou muito grata à Érica Martini Tonetto pelo suporte na aquisição dos dados de MEV/EDS, que foram essenciais nesse trabalho. Também agradeço ao Dailto Silva por todo o auxílio no preparo das amostras e execução das análises de DRX. Agradeço muito à Dr^a Mônica Perrotta pela ajuda na realização e execução das análises de espectroscopia de reflectância no LABSERGEM do Serviço Geológico do Brasil (SGB). Agradeço muito ao Dr. Francisco Ferreira de Campos pela viabilização da execução das análises de FRX na SGB.

Esse trabalho foi realizado com o apoio da Shell em parceria com a FUNCAMP através do projeto “Integrated Multi-Scale Analysis of Carbonate Rocks for the Characterization and Prediction of Reservoir Properties”, de número CW266675. Agradeço às agências de fomento e à ANP pela disponibilidade dos dados utilizados.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste mestrado. Sou muito grata pelas experiências, oportunidades e conhecimento que adquiri ao longo desse processo.

RESUMO

A Formação Barra Velha contempla importantes rochas reservatório de hidrocarbonetos no sistema Pré-Sal da Bacia de Santos. As rochas carbonáticas dessa formação apresentam heterogeneidades texturais e complexidades mineralógicas significativas, que afetam as propriedades petrofísicas e tornam a caracterização do reservatório desafiadora. A identificação e a estimativa da distribuição e do volume de argilominerais são etapas fundamentais na caracterização de reservatórios. Entretanto, a composição altamente magnesiânica atribuída aos argilominerais da Formação Barra Velha limita a aplicação de técnicas convencionais nessas etapas. Além disso, são escassos os estudos que detalham a diversidade das espécies de argilominerais e investigam outras possibilidades de gênese e evolução mineralógica no contexto geológico da Bacia de Santos. Dessa forma, o presente estudo aplicou diversas técnicas para caracterizar a mineralogia e as microtexturas dos argilominerais das rochas da Formação Barra Velha. Foram realizadas análises de espectroscopia de reflectância, difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química por energia dispersiva de raios X (EDS) em 32 amostras de rocha de três poços da bacia. Essas análises permitiram a identificação de argilominerais como a Ilita, Caulinita, inter Ilita-Esmectita, Montmorilonita, Saponita, Talco e Corrensite, bem como suas associações em diferentes intervalos da formação. Evidências morfológicas e microtexturais sugerem que esses minerais indicam autigênese relacionada a processos pós deposicionais e hidrotermais, como potencial origem dos argilominerais aluminosos na Bacia de Santos.

Palavras-chave: Análise espectral; Reflectância; Microanálise; Caulinita; Alteração Hidrotermal

ABSTRACT

The Barra Velha Formation comprises significant hydrocarbon reservoir rocks within the Pre-Salt system of the Santos Basin. The carbonate rocks of this formation exhibit textural heterogeneities and mineralogical complexities, which affect petrophysical properties and make reservoir characterization a particular challenge. Identifying and estimating the distribution and volume of clay minerals are fundamental steps in reservoir characterization. However, the highly magnesian composition of the clay minerals in the Barra Velha Formation limits the application of conventional techniques in these processes. Additionally, there is a lack of studies that detail the diversity of clay mineral species and investigate other possibilities of genesis and mineralogical evolution in the geological context of the Santos Basin. Thus, this study applied several techniques for characterize the mineralogy and microtextures of the clay minerals from the rocks of Barra Velha Formation. Reflectance spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were performed on 32 rock samples from three wells in the basin. The analyses enabled the identification of minerals such as Illite, Kaolinite, inter Illite-Smectite, Montmorillonite, Saponite, Talc, and Corrensite, as well their associations in specific intervals of the formation. Morphological and microtextural evidence suggest that these minerals indicate authigenesis related to post-depositional and hydrothermal processes, potentially as the origin of the aluminous clay minerals in the Santos Basin.

Key words: Spectral analysis; Reflectance; Microanalysis; Kaolinite; Hydrothermal alteration

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. A. Localização da área de estudo na Bacia de Santos. B. Campo exploratório de Tupi com a localização dos três poços utilizados no estudo.....	17
Figura 2. Carta estratigráfica da Bacia de Santos com ênfase na Formação Barra Velha, foco do presente estudo (modificada de Moreira <i>et al.</i> (2007) e Gomes <i>et al.</i> (2020))......	19
Figura 3. Novo esquema de classificação das rochas da Formação Barra Velha, com inserção de fácies de alteração, proposto por Rebelo <i>et al.</i> (2023).....	21
Figura 4. Evolução deposicional e pós deposicional da estevensita e dos componentes carbonáticos (esferulitos e shrubs) e seus impactos na porosidade e permeabilidade proposto por Herlinger <i>et al.</i> (2017).....	23
Figura 5. A. Ilustração do tetraedro de sílico, base da camada tetraédrica. B. Ilustração do arranjo hexagonal da camada tetraéroc. C. Ilustração do octaedro, base da camada octaédrica. D. Ilustração do arranjo da camada octaédrica. (Modificado de Brigatti <i>et al.</i> (2006)).....	25
Figura 6. Representação do arranjo das camadas dos argilominerais como estruturas (1:1) e (2:1). (Modificado de Brigatti <i>et al.</i> (2006)).	25
Figura 7. Esquema evidenciando as relações entre as condições deposicionais e processos de formação de argilominerais para sua classificação (modificado de Pozo & Calvo (2018)).....	27
Figura 8. Esquema com as três trajetórias geoquímicas propostas para a formação de argilominerais magnesianos em ambientes lacustres salinos referentes ao estudo da Bacia de Madrid realizado por Pozo & Calvo (2015).	30
Figura 9. Modelos propostos para a formação de argilominerais magnesianos autigênicos. A. Ambiente de formação da Palygorskita e Saponita por transformação de materiais detríticos. B. Ambiente de formação da Kerolita e da sepiolita por neoformação e ambiente de formação da Sepiolita por transformação.....	31
Figura 10. Espectros de reflectância para minerais do grupo dos filossilicatos como a Montmorilonita, Caulinita, Antigorita, Clorita e Talco verde (modificado de Meneses & Almeida, (2019)).	34
Figura 11. Descrição e exemplos das quatro feições macroscópicas de interesse nas amostras relacionadas à presença de argilominerais.....	37
Figura 12. Fluxograma do estudo com as etapas de aquisição de dados, análises laboratoriais, interpretação e integração dos resultados para caracterização mineralógica e elaboração proposta de gênese dos argilominerais.	38
Figura 13. Correlação dos espectros de reflectância laboratoriais das amostras com os espectros de referência de minerais presentes na biblioteca espectral da USGS.	44
Figura 14. Espectros de reflectância das amostras com identificação da Calcita e da Dolomita. A.B. Espectros com grande feição de absorção em torno de 2315 a 2321nm, associada à Dolomita. C.D. Espectros com grande feição de absorção em torno de 2332 a 2336, associada à Calcita.	45
Figura 15. Espectros de reflectância das amostras com identificação da Caulinita através da feição de absorção de hidroxila em torno de 1414nm e pela dupla feição de absorção do hidróxido de alumínio em 2162nm e 2210nm.....	46
Figura 16. Espectros de reflectância das amostras com identificação de Saponita e Montmorilonita. A.B. Espectros com feições de absorção por hidroxila em torno de 1414nm, por hidróxido de magnésio em 2310 e sua feição secundária em 2388nm, associada à Saponita. C. Espectro com feição individual por hidróxido de alumínio em 2210nm, associada à Montmorilonita.....	46
Figura 17. Espectros de reflectância das amostras com identificação de Gipso e Talco. A. B. Espectros com três feições de absorção por hidroxila em 1449nm, 1490nm e 1553nm e com feição de absorção por sulfato em 1750nm, associada ao Gipso. C. Espectro com feição de	

absorção por hidroxila em 1395nm e com dupla feição de absorção por hidróxido de magnésio em 2292nm e 2312nm, associada ao Talco.	47
Figura 18. Espectros das amostras com identificação da Ilita através da feição de absorção individual em torno de 2205nm e feições de absorções próximas a 2347nm.	48
Figura 19. Espectros de reflectância das amostras com identificação da Corrensite por suas absorções de baixa intensidade por íons de ferro em torno de 700nm, 950nm e 1100nm, além da profunda feição de absorção por água em torno de 1915nm.	48
Figura 20. Imagens de alta resolução da matriz de amostras de Mudstone, Grainstone e Muddy Spherulitestone/Spherulitstone. A. Matriz com aspecto maciço composta por argilominerais magnesianos (seta verde e cinza). B. Matriz caracterizada por laminações deformadas. C. Morfologia esmectítica dos argilominerais que compõem a matriz de aspecto maciço da amostra de Mudstone. D. Morfologia esmectítica dos argilominerais que compõem a matriz do Muddy Spherulitestone/Spherulitstone.	50
Figura 21. Imagens de alta resolução da matriz de amostras de Mudstone e Muddy Spherulitestone. A. Matriz composta por argilominerais interestratificados Ilita-Esmectita (I/S) (seta amarela), associada à Pirita octaédrica microcristalina. B. Detalhamento da morfologia dos argilominerais interestratificados Ilita-Esmectita. C. Matriz composta por argilominerais aluminosos (seta amarela), associada à Pirita octaédrica microcristalina. D. Nanopartículas de óxido de titânio (seta rosa), envoltos por argilominerais interestratificados Ilita-Esmectita (seta amarela). D. Argilominerais com a morfologia típica da Caulinita/Dickita (seta amarela).	51
Figura 22. Imagens de alta resolução das amostras de Spherulitestone e Mudstone. A. Grãos de Calcita (setas vermelhas) intensamente dissolvidos, com evidência de porosidade móldica e preenchimento por argilominerais ricos em alumínio (setas amarelas), que também recobrem os grãos. B. Grãos romboédricos de Dolomita (setas vermelhas) recobertos por argilominerais ricos em alumínio e de morfologia esmectítica (setas amarelas), que também preenchem a porosidade.	52
Figura 23. Imagens de alta resolução dos argilominerais interestratificados do tipo Corrensite em uma amostra de Mudstone. A. Argilominerais (seta rosa) como preenchimento do poro entre estruturas carbonáticas longitudinais (setas vermelhas). B. Detalhamento da morfologia dos argilominerais, caracterizada por um arranjo de cristais com textura escamosa e bordas regulares, semelhante à do argilomineral Corrensite. C. Detalhamento da morfologia dos argilominerais com bordas menos definidas.	53
Figura 24. Imagens de alta resolução dos grãos de Calcita e suas feições associadas em uma amostra de Mudstone. A. Visão Geral dos grãos escalenoédricos de Calcita cimentados por óxido de ferro. B. Detalhe dos grãos de Calcita com película de óxido de ferro, feições de dissolução e porosidade intragranular. C. Morfologias de precipitação de óxido de ferro com aspectos botrioidal e cilíndrico/filamentoso. D. Diferentes estágios de alteração dos grãos de Calcita.	54
Figura 25. Imagens de alta resolução de grãos de Calcita e sílica microcristalina em uma amostra de Spherulitic Mudstone. A. Conjunto de grãos escalenoédricos de calcita alterados. B. Detalhe dos grãos escalenoédricos de calcita com feições de dissolução, aspecto corroído e porosidade intragranular. C. Silicificação na amostra, evidenciada pelo contato entre minerais de composição calcítica e sílica microcristalina.	55
Figura 26. Imagens de alta resolução evidenciando silicificação e presença de grãos de Barita em amostras de Mudstone. A. Associação de sílica microcristalina com grãos romboédricos de Calcita. B. Grãos microcristalinos de Barita sobre mineral carbonático.	55
Figura 27. Difrátograma da amostra de Mudstone A2 com identificação do argilomineral Ilita, a partir das curvas da amostra seca naturalmente (AD), tratada com etilenoglicol (EG), aquecida a 400°C e aquecida a 550°C.	57

Figura 28. Difratoograma da amostra de Spherulitic Mudstone B1 com identificação dos argilominerais inter Ilita-Esmectita e Caulinita, a partir das curvas da amostra seca naturalmente (AD), tratada com etilenoglicol (EG), aquecida a 400°C e aquecida a 550°C.....	57
Figura 29. Difratoograma da amostra de Mudstone B2 com identificação dos argilominerais Ilita e Caulinita, a partir das curvas da amostra seca naturalmente (AD), tratada com etilenoglicol (EG), aquecida a 400°C e aquecida a 550°C.....	58
Figura 30. Difratoograma da amostra de Mudstone A1 com ausência de picos relacionados à presença de argilominerais, a partir das curvas da amostra seca naturalmente (AD), tratada com etilenoglicol (EG), aquecida a 400°C e aquecida a 550°C.....	58
Figura 31. Esquema do perfil do poço A, com as assembleias de argilominerais, em associação com os perfis geofísicos de Calíper (CALI) e de Raios Gama (GR), dados de litofácies, dados mineralógicos de difração de raios X (DRX), dados de óxidos obtidos por fluorescência de raios X (FRX) e as curvas de Volume de Argila (VSH) e Volume não reservatório (VNR).	61
Figura 32. Esquema do perfil do poço B, com as assembleias de argilominerais, em associação com os perfis geofísicos de Calíper (CALI) e de Raios Gama (GR), dados de litofácies, dados de óxidos obtidos por fluorescência de raios X (FRX) e as curvas de Volume de Argila (VSH) e Volume não reservatório (VNR).....	62
Figura 33. Esquema do perfil do poço C, com as assembleias de argilominerais, em associação com os perfis geofísicos de Calíper (CALI) e de Raios Gama (GR), dados de litofácies, dados de óxidos obtidos por fluorescência de raios X (FRX) e as curvas de Volume de Argila (VSH) e Volume não reservatório (VNR).....	63
Figura 34. A. Morfologia do argilomineral Hectorita (<i>Fonte: Laura-Jane Strachan, James Hutton Institute</i>). B. Morfologia do argilomineral Hectorita da Formação Barra Velha. Amostra B7. C. Morfologia do argilomineral Nontronita. (<i>Fonte: Strachan and Delbos, James Hutton Institute</i>). D. Morfologia do argilomineral da Formação Barra Velha. Amostra B7. E. Morfologia do argilomineral Montmorilonita. (<i>Fonte: García-Romero et al., 2007</i>). F: Morfologia do argilomineral Montmorilonita da Formação Barra Velha. Amostra A13.	68
Figura 35. Imagem de alta resolução com textura de Pirita substituindo a matriz composta por argilominerais, associada aos resultados químicos elementares dos alvos m2 e c4.....	69
Figura 36. Diagrama de classificações de sistemas hidrotermais e zonas minerais associadas (Modificado de Meunier, 2005).	70
Figura 37. A. Correlação dos espectros de laboratório das amostras da Formação Barra Velha com o espectro mineral de referência para a Corrensite. B. Fotografias dos plugues com evidência da feição de matriz laminítica esverdeada.....	71
Figura 38. A. Ilustração do ambiente lacustre como origem dos argilominerais da Formação Barra Velha, com definição das zonas minerais. B. Ilustração do sistema hidrotermal que proporcionou a alteração hidrotermal das rochas da Formação Barra Velha e os argilominerais gerados (Modificado de Lima <i>et al.</i> , 2020). Símbolos: S: serpentinização do manto superior; G: embasamento granítico-gnáissico; B: rochas vulcânicas (Fm Piçarras); H: Dolomitização, silicificação e alteração hidrotermal; C: Carbonatos da seção rifte e pós rifte; R: Formações as seção rifte; M; rochas ígneas máficas intrusivas.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de argilominerais com estrutura 1:1 e 2:1. (Modificado de Bergaya <i>et al.</i> (2006)).	26
Tabela 2. Relação das amostras selecionadas, suas litofácies e análises de MEV/EDS (microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de raios X por energia dispersiva), FRX (fluorescência de raios X), ER (espectroscopia de reflectância) e DRX (difração de raios X).	35
Tabela 3. Associações mineralógicas obtidas para o poço A por espectroscopia de reflectância.	42
Tabela 4. Associações mineralógicas obtidas para o poço B por espectroscopia de reflectância.	42
Tabela 5. Associações mineralógicas obtidas para o poço C por espectroscopia de reflectância.	43
Tabela 6: Resultados mineralógicos de amostras dos poços A e B através da análise MEV/EDS.	49
Tabela 7. Argilominerais identificados nas amostras através das análises de espectroscopia de reflectância, MEV/EDS e DRX.	59

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Apresentação	15
1.2	Objetivos.....	16
1.3	Justificativa.....	16
1.4	Área de estudo	17
2.	CONTEXTO GEOLÓGICO	18
2.1	Formação Barra Velha.....	19
2.2	Argilominerais do Pré-Sal	21
3.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	24
3.1	Revisão sobre os argilominerais.....	24
3.1.1	Gênese dos argilominerais.....	26
3.1.2	Argilominerais magnesianos em ambientes lacustres	28
3.2	Espectroscopia de reflectância na identificação de minerais.....	32
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1	Materiais	35
4.2	Métodos	36
4.2.1	Espectroscopia de Reflectância	38
4.2.2	Fluorescência de raios X (FRX)	39
4.2.3	Microscópio eletrônico de varredura/Energia dispersiva de raios X (MEV/EDS) ..	39
4.2.4	Difração de raios X (DRX).....	40
5.	RESULTADOS	41
5.1	Associações mineralógicas por espectroscopia de reflectância.....	41
5.2	Associações mineralógicas e microtexturas por MEV/EDS	48
5.3	Mineralogia por Difração de Raios X.....	56
5.4	Assembleias de argilominerais	59
6.	DISCUSSÕES	64
6.1	Considerações sobre a mineralogia dos argilominerais.....	64
6.2	Processos de gênese dos argilominerais da Formação Barra Velha.....	65
6.3	Interpretação espectral.....	74
7.	CONCLUSÕES	76
8.	REFERÊNCIAS	77

1. INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

As rochas carbonáticas da Formação Barra Velha são compostas por shubs, esferulitos, lama e componentes retrabalhados e têm sua origem associada a um ambiente lacustre altamente salino e alcalino (Terra *et al.* 2010; Wright & Barnett 2015, 2017, Gomes *et al.* 2020).

Por conter reservatórios prolíferos na exploração de hidrocarbonetos do sistema Pré-Sal, a Formação Barra Velha tem sido um alvo frequente de estudos que buscam compreender melhor a condição do seu reservatório e dos processos sedimentares e diagenéticos envolvidos na sua gênese (Wright & Tosca 2015, Herlinger *et al.* 2017, Lima & De Ros 2019, Gomes *et al.* 2020, Rebelo *et al.* 2023). No entanto, essas rochas possuem uma alta heterogeneidade na distribuição de suas litofácies, que combinada aos processos pós deposicionais culmina em complexas texturas e mineralogia.

A mineralogia da Formação Barra Velha é composta majoritariamente por minerais carbonáticos como Calcita e Dolomita, Quartzo e argilominerais. Os argilominerais são constituídos por minerais altamente magnesianos, referidos como Estevensíticos-Kerolíticos, gerados por precipitação direta no ambiente lacustre altamente salino e alcalino (Wright & Barnett 2014, Wright & Barnett 2015, Tosca & Wright, 2015, Herlinger *et al.* 2017, Lima & De Ros 2019, Gomes *et al.* 2020).

Esses argilominerais são constituintes das rochas dos reservatórios do Pré-Sal e têm sido objeto de estudos que buscam compreender a sua distribuição espacial na formação (Da Silva *et al.* 2021, Netto *et al.* 2022), a sua relação com os componentes carbonáticos (Wright & Barnett 2015, Tosca & Wright 2018, Lima & De Ros 2019) e suas implicações petrofísicas (Herlinger *et al.* 2017, Lima & De Ros 2019, Valle *et al.* 2023).

No entanto, são escassos os estudos que detalham a mineralogia dos argilominerais do sistema Pré-Sal, a qual é frequentemente atribuída apenas como magnesiana e constituinte da matriz singenética residual dos componentes carbonáticos (Wright & Barnett 2015, Herlinger *et al.* 2017, Gomes *et al.* 2020).

A identificação das associações de argilominerais tem relevância ao permitir maior detalhamento dos processos geoquímicos deposicionais e pós deposicionais da Formação. A avaliação desses processos pode auxiliar a compreensão da condição do reservatório em zonas dominadas por argilominerais, que é essencial em uma caracterização de reservatórios efetiva.

Uma vez que os argilominerais têm a capacidade de reduzir consideravelmente a porosidade e a permeabilidade e, portanto, a qualidade do reservatório para a exploração de hidrocarbonetos.

Além disso, a identificação das diferentes espécies de argilominerais pode contribuir nas avaliações quantitativas de Volume de Argila para a Formação Barra Velha através da obtenção de uma mineralogia mais completa que permite identificar as espécies minerais representativas.

Para suprir essa lacuna, o presente estudo aplicou análises geoquímicas e de espectroscopia e reflectância fim de identificar qualitativamente as espécies minerais que constituem os argilominerais da Formação Barra Velha e compreender como os minerais estão associados para uma correlação efetiva dos seus processos genéticos.

1.2 Objetivos

O principal objetivo da presente dissertação foi identificar as assembleias de argilominerais da Formação Barra Velha e correlacioná-las com os processos envolvidos em sua gênese.

Para isso, houve uma série de metas realizadas:

- i) Identificação das espécies minerais e definição da mineralogia através de análises geoquímicas e de espectroscopia de reflectância remoto para amostras de litofácies dominadas por argilominerais na Formação Barra Velha.
- ii) Integração das associações mineralógicas obtidas pelos métodos de geoquímica e de espectroscopia de reflectância.
- iii) Associação das espécies minerais com processos geológicos através da interpretação do significado genético associado aos argilominerais presentes.
- iv) Proposta para a gênese e evolução dos argilominerais no reservatório da Formação Barra Velha da Bacia de Santos.

1.3 Justificativa

A Formação Barra Velha contempla rochas carbonáticas que atuam como reservatórios prolíferos na exploração de hidrocarbonetos na Bacia de Santos. A obtenção de amostras físicas para estudos e realização de análises destrutivas é restrita, devido a importância econômica dos reservatórios e da regulamentação vigente. Dessa forma, a aplicação da técnica não convencional e não destrutiva de espectroscopia de reflectância, associada com a técnica de MEV/EDS se configura como promissora no detalhamento da mineralogia do reservatório carbonático. Visto que a identificação dos argilominerais e das microtexturas, possibilitada por

ambas as técnicas, é uma contribuição significativa na caracterização de reservatórios e na compreensão dos processos deposicionais e diagenéticos da Formação Barra Velha.

1.4 Área de estudo

A Bacia de Santos está localizada na região sudeste da margem continental brasileira, entre os paralelos 23° e 28°, que abrange áreas em frente aos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina. A bacia possui tem seu limite ao norte com a Bacia de Campos, pelo Alto de Cabo Frio e, ao sul com a Bacia de Pelotas, pela Plataforma de Florianópolis. Com uma área estimada de 352.000 km², a bacia apresenta espessuras sedimentares superiores a 10km nos principais depocentros (Moreira *et al.* 2007, Chang *et al.* 2008).

Os dados utilizados nessa pesquisa pertencem a três poços do campo exploratório de Tupi, na Bacia de Santos (**Figura 1.A.B**). O campo de Tupi está localizado na porção sul da bacia e possui uma área estimada em 1523.22 km². Esse campo foi pioneiro na produção petrolífera do Pré-Sal, com seu início no ano de 2009. Atualmente é considerado o campo exploratório com maior índice de produção de óleo e com a maior quantidade de poços perfurados, dentre os poços de produção, exploratórios e especiais (ANP, 2018).

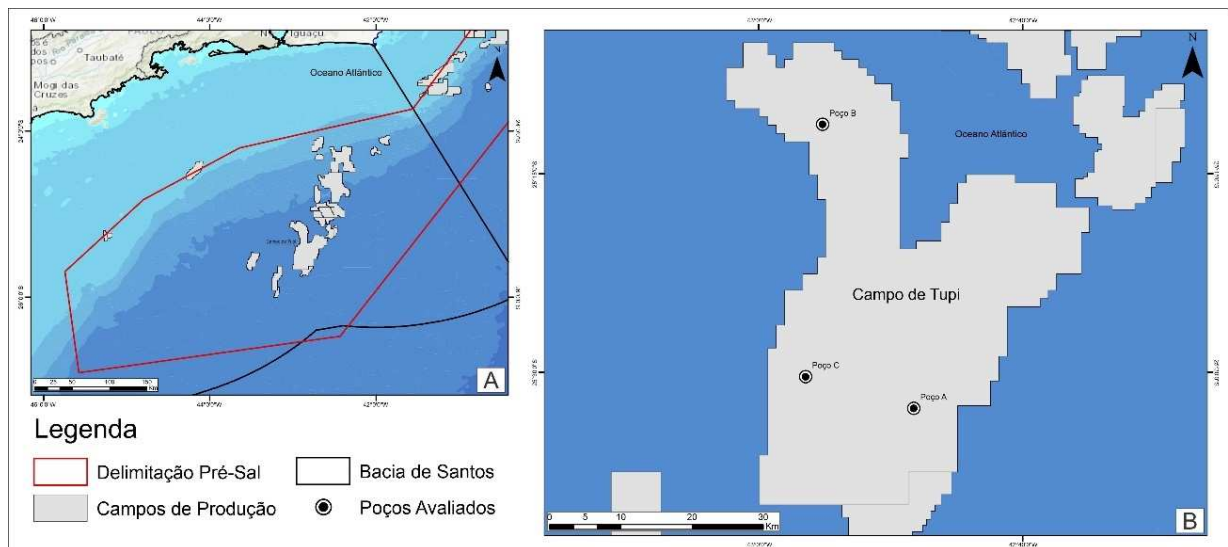


Figura 1. A. Localização da área de estudo na Bacia de Santos. **B.** Campo exploratório de Tupi com a localização dos três poços utilizados no estudo.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO

A Bacia de Santos é uma bacia sedimentar de margem continental passiva, gerada no Neocomiano (Cretáceo Inferior) durante os processos geotectônicos de ruptura do Gondwana e de abertura do Oceano Atlântico Sul, que permitiram a instalação de um sistema de riftes e processos deposicionais relacionados (Chang *et al.* 1992, Mio *et al.* 2005, Garcia *et al.* 2012).

O embasamento cristalino da Bacia de Santos é caracterizado por granitos e gnaisses de idade pré-cambriana pertencentes ao Complexo Costeiro e por metassedimentos da Faixa Ribeira (Moreira *et al.* 2007).

O arcabouço tectono-estratigráfico da Bacia de Santos pode ser subdivida em três Fases/Supersequências, são elas: a Rifte, Pós-Rifte e Drifte conforme a **Figura 2** (Moreira *et al.* 2007).

A Supersequência Rifte representa a evolução tectono-estratigráfica da bacia durante o processo de ruptura do Gondwana, sendo composta em sua base por derrames basálticos eocretáceos da Formação Camboriú, seguida de depósitos fluviais e lacustres da Formação Piçarras, a qual é sobreposta por coquinas e folhelhos ricos em matéria orgânica da Formação Itapema. A Supersequência Pós Rifte é definida por um ambiente transicional entre continental a marinho raso e marca o início da subsidência térmica na bacia. Essa fase é caracterizada em sua base pela Formação Barra Velha, composta por rochas carbonáticas intercaladas a folhelhos e, em sua porção superior pelos depósitos evaporíticos da Formação Ariri.

A Supersequência Drifte compreende os depósitos marinhos gerados por eventos regressivos e transgressivos até o presente, como uma plataforma rasa a um talude profundo (Moreira *et al.* 2007).

A Formação Barra Velha compreende algumas das principais rochas reservatório da seção Pré-sal da Bacia de Santos. Segundo Fernandez (2017), o sistema petrolífero Piçarras-Itapema/Barra Velha (!) teve sua geração em folhelhos lacustres com carbonatos intercalados da Formação Piçarras e acumulação nos reservatórios carbonáticos das formações Itapema e Barra Velha.

Também são identificados três eventos magmáticos na Bacia de Santos, que são definidos pelos derrames basálticos (130Ma) e os basaltos subaquosos intercalados na seção rifte (121-130Ma) e na porção pós-rifte (118Ma) (Mizusaki *et al.*, 1992, Moreira *et al.*, 2007).

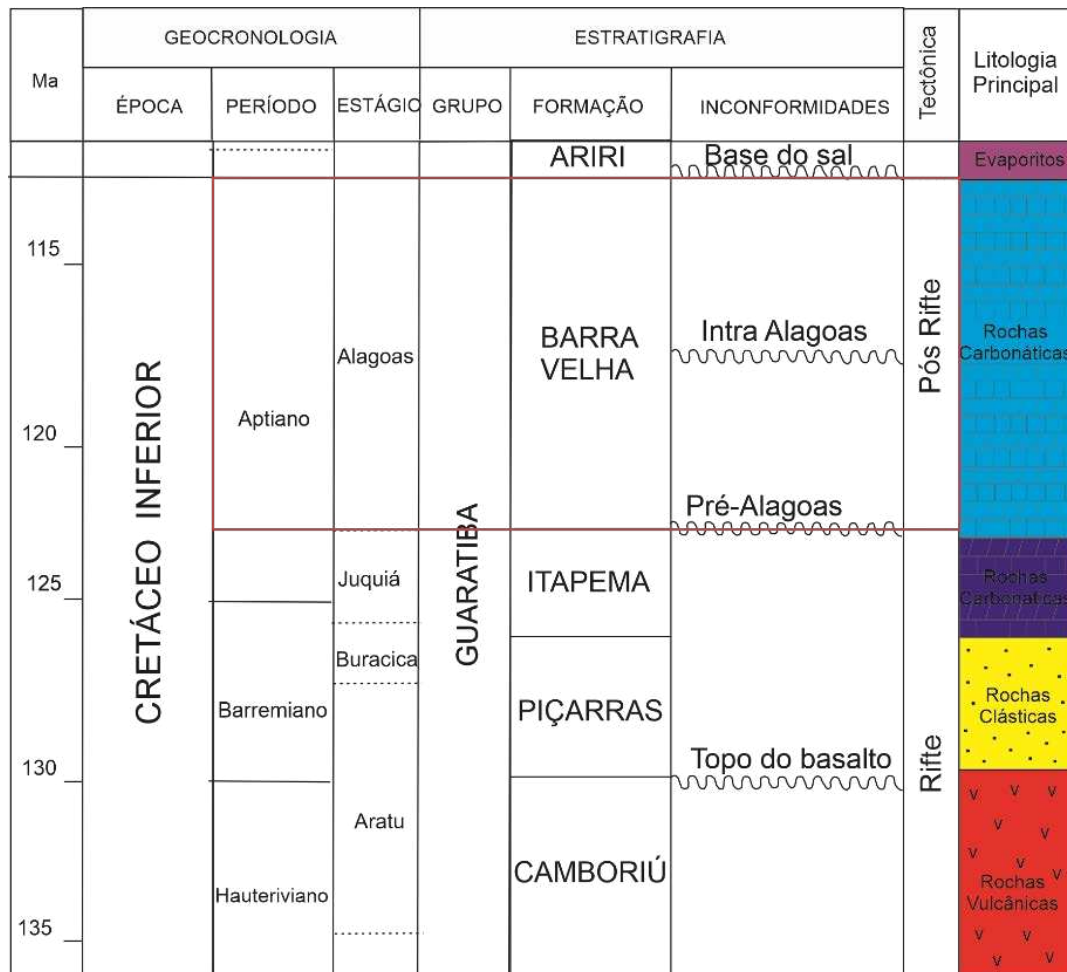


Figura 2. Carta estratigráfica da Bacia de Santos com ênfase na Formação Barra Velha, foco do presente estudo (modificada de Moreira *et al.* (2007) e Gomes *et al.* (2020)).

2.1 Formação Barra Velha

A Formação Barra Velha foi definida através da subdivisão da Formação Guaratiba por Moreira *et al.* (2007), seu paleoambiente é definido como um ambiente transicional, entre continental e marinho raso muito estressante por Moreira *et al.* (2007) e por um ambiente lacustre continental alcalino e altamente salino por Wright & Barnett (2015, 2017) e Gomes *et al.* (2020). Três grandes inconformidades são conhecidas para essa formação, são elas: a inconformidade basal do Pré-Alagoas (PAU), que delimita a porção basal da Formação Barra Velha com depósitos da Formação Itapema; uma inconformidade interna na própria formação, denominada Intra-Alagoas (IAU), a qual separa os depósitos da fase rifte dos depósitos da fase SAG e por fim, a inconformidade de Base de Sal (IBA), que limita a Formação Barra Velha dos depósitos evaporíticos da Formação Ariri (Moreira *et al.* 2007, Gomes *et al.* 2020).

O período deposicional da Formação Barra Velha ocorreu no Aptiano (123,1-113Ma) e seus depósitos são definidos majoritariamente por rochas carbonáticas compostas por três componentes *in situ* principais, como os esferulitos, os shrubs e a lama, associados aos

componentes retrabalhados. Os fragmentos de esferulitos, shruvs e material de lama, assim como raros fragmentos vulcânicos definem os componentes retrabalhados (Wright & Barnett, 2015, Gomes *et al.* 2020).

Os componentes *in situ* podem ser organizados em ciclos sedimentares que se repetem nas sucessões da Formação Barra Velha e são definidos, da base ao topo, por fácies dominadas pelo componente lama, seguida de fácies dominada por esferulitos e por fim, fácies dominada pelos shruvs (Wright & Barnett 2015, Herlinger *et al.* 2017, Lima & De Ros 2019, Gomes *et al.* 2020).

O componente lama ocorre como matriz entre os grãos carbonáticos e é composta por argilominerais magnesianos e grãos microcristalinos de Calcita, Dolomita e Quartzo. Os *shruvs* são estruturas únicas ou ramificadas, compostas por cristais de Calcita ótica fascicular. Os esferulitos são componentes esféricos ou sub esféricos compostos por Calcita com extinção radial. Esses componentes *in situ* apresentam frequentemente substituição por dolomita e sílica e/ou recristalização (Terra *et al.* 2010, Wright & Barnett 2015, Gomes *et al.* 2020).

Para a Formação Barra Velha, o trabalho de Gomes *et al.* (2020) propôs uma classificação de fácies *in situ* a partir da proporção dos três componentes principais (lama, esferulitos e shruvs) em rochas com menor porção de componentes retrabalhados. Conjuntamente foi proposta uma classificação para fácies retrabalhadas, baseada na classificação de Dunham (1962). Recentemente, a inserção de fácies de alteração por exposição aérea na classificação das rochas da Formação Barra Velha foi realizada por Rebelo *et al.* (2023). As classificações comentadas para as rochas carbonáticas da Formação Barra Velha podem ser visualizadas na **Figura 3**.

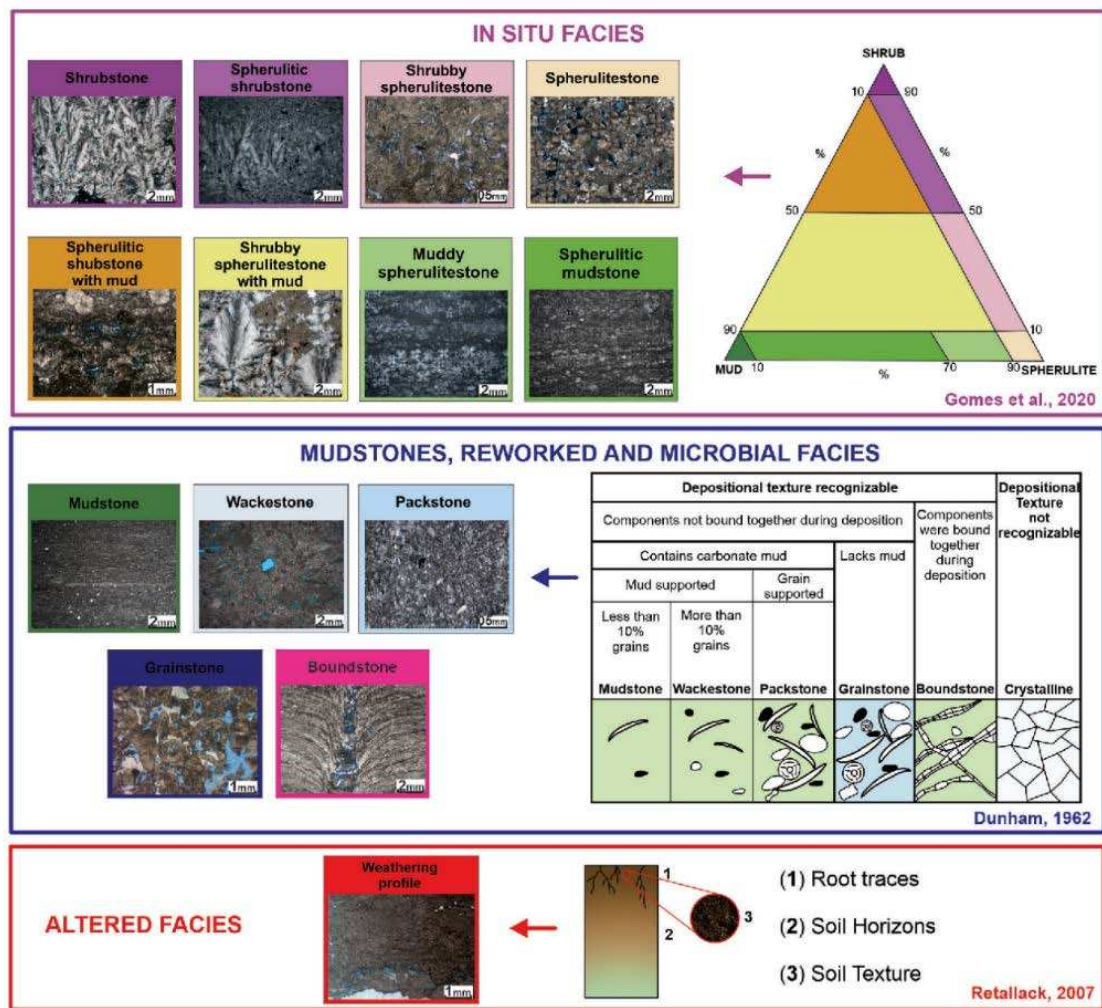


Figura 3. Novo esquema de classificação das rochas da Formação Barra Velha, com inserção de fácies de alteração, proposto por Rebelo *et al.* (2023).

2.2 Argilominerais do Pré-Sal

Os argilominerais do sistema Pré-Sal são definidos frequentemente como argilominerais magnesianos, gerados por precipitação mineral direta através de géis hidratados de silicatos de magnésio, sob condições evaporíticas em ambiente lacustre alcalino e altamente salino. Como argilominerais magnesianos, incluem-se a Estevensita, Kerolita, Talco, Sepiolita e fases minerais associadas (Wright & Barnett 2014, Wright & Barnett 2015, Tosca & Wright 2015, Herlinger *et al.* 2017, Lima & De Ros 2019, Gomes *et al.* 2020).

Os argilominerais magnesianos são considerados singenéticos e o substrato do paleoambiente lacustre, sob o qual os esferulitos e os shrubs de calcita foram quimicamente precipitados (Tosca & Wright 2015, Wright & Barnett 2015, Lima & De Ros 2019, Gomes *et al.* 2020) conforme ilustrado na **Figura 4**.

As análises petrográficas realizadas por Herlinger *et al.* (2017) e Lima & De Ros (2019) indicaram que a textura original das porções argilosas é comumente difícil de ser

reconhecida, pois há uma intensa substituição da matriz argilosa por Dolomita e sílica. Quando minimamente preservados, os argilominerais magnesianos ocorrem como laminações deformadas, agregados maciços, pelóides de tamanhos variados, pseudomatriz e como matriz singenética em algumas litofácies. Além disso, também foram identificados alguns argilominerais não magnesianos em menor proporção, como a Ilita, Caulinita e argilominerais interestratificados do tipo Ilita-Esmectita (I/S). No entanto, não há detalhamento sobre a ocorrência dessas fases minerais não magnesianas, nem os seus processos genéticos vinculados.

A dissolução parcial a completa dos argilominerais magnesianos nesse contexto geológico têm sua origem ligada a modificações no estado de saturação das soluções, diminuição do pH e maior circulação de gás carbônico (CO₂) no paleoambiente lacustre. Essas mudanças, aliadas às especificidades da área de superfície e da estrutura cristalina desses argilominerais, os tornam quimicamente sensíveis e suscetíveis à destruição por mínimas alterações nas condições ambientais (Saldi *et al.* 2007, Tosca & Wright 2015).

Os processos de dissolução dos argilominerais também são reconhecidos por promoverem porosidade secundária nos reservatórios carbonáticos do Pré-Sal, a qual foi posteriormente preenchida por processos de silicificação e dolomitização em estágios eodiagenéticos e/ou durante a diagênese de soterramento (Tosca & Wright 2015, Herlinger *et al.* 2017, Lima & De Ros 2019), como ilustrado na **Figura 4**.

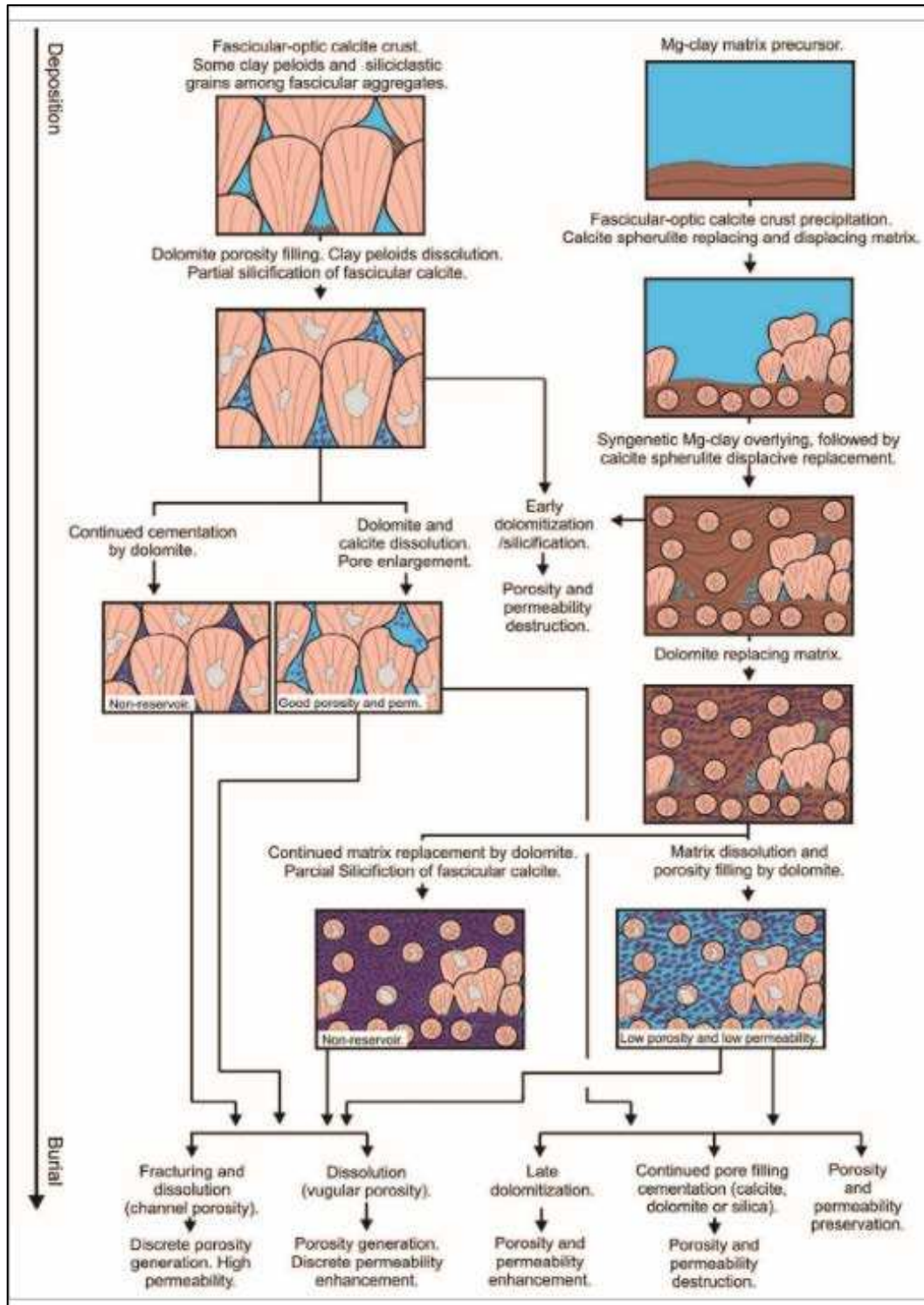


Figura 4. Evolução deposicional e pós deposicional da estevensita e dos componentes carbonáticos (esferulitos e shrubs) e seus impactos na porosidade e permeabilidade proposto por Herlinger *et al.* (2017).

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Revisão sobre os argilominerais

Os argilominerais são definidos por minerais silicatos com propriedades físicas e químicas específicas, como a organização da estrutura cristalina desses minerais em camadas e substituições iônicas frequentes nos minerais, as quais geram acúmulo de cargas elétricas superficiais e possibilitam os processos de adsorção, absorção, troca de íons e reatividade química (Velde 1992, Bergaya *et al.* 2006, Murray, 2007).

A gênese dos argilominerais ocorre tanto em condições subáreas (alteração) como subsuperficiais (diagênese, hidrotermalismo), sobretudo nas formações sedimentares (Chamley 1989, Millot 1970, Bergaya *et al.* 2006).

A estrutura atômica dos argilominerais é formada por duas unidades básicas, a camada tetraédrica e a camada octaédrica. O tetraedro de silício é o componente fundamental da camada tetraédrica e é definido por um átomo central de silício, ligado a quatro átomos de oxigênios ou hidroxilas (**Figura 5.A**) e, através do compartilhamento de átomos de oxigênio em ligações covalentes os tetraedros formam um arranjo hexagonal (**Figura 5.B**) (Velde 1992, Murray 2007). A camada octaédrica é baseada no octaedro composto por um átomo central de alumínio, magnésio ou ferro ligado a seis átomos de oxigênio ou hidroxila em coordenação octaédrica (**Figura 5.C**), em que os octaedros se ligam através do compartilhamento de ânions (**Figura 5.D**) (Velde 1992, Brigatti *et al.* 2006, Murray 2007).

A estrutura dos argilominerais é definida pela combinação desses tetraedros e octaedros, os quais podem ser dispostos em camadas de proporção 1:1 (T-O), com uma camada de tetraedro (T) para uma camada de octaedro (O) ou como proporção 2:1 (T-O-T), em que uma camada de octaedro (O) é envolvida por duas camadas de tetraedro (T) conforme a **Figura 6**.

Se todos os octaedros tiverem íons bivalentes como Mg^{2+} e Fe^{2+} em seu centro, a camada é chamada trioctaédrica. Se apenas dois octaedros da camada são ocupados por íons trivalentes, como Al^{3+} e Fe^{3+} e um octaedro estiver vazio, a camada é chamada dioctaédrica (Chamley, 1989). A **Tabela 1** exhibe alguns exemplos de argilominerais de acordo com suas camadas, grupos e subgrupos.

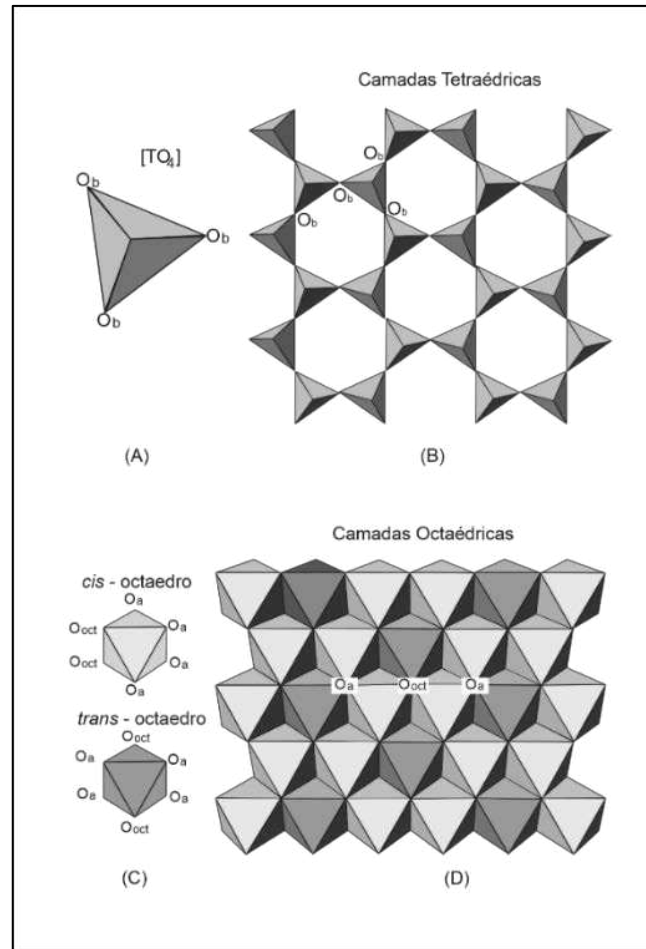


Figura 5. A. Ilustração do tetraedro de sílico, base da camada tetraédrica. B. Ilustração do arranjo hexagonal da camada tetraédroca. C. Ilustração do octaedro, base da camada octaédrica. D. Ilustração do arranjo da camada octaédrica. (Modificado de Brigatti *et al.* (2006)).

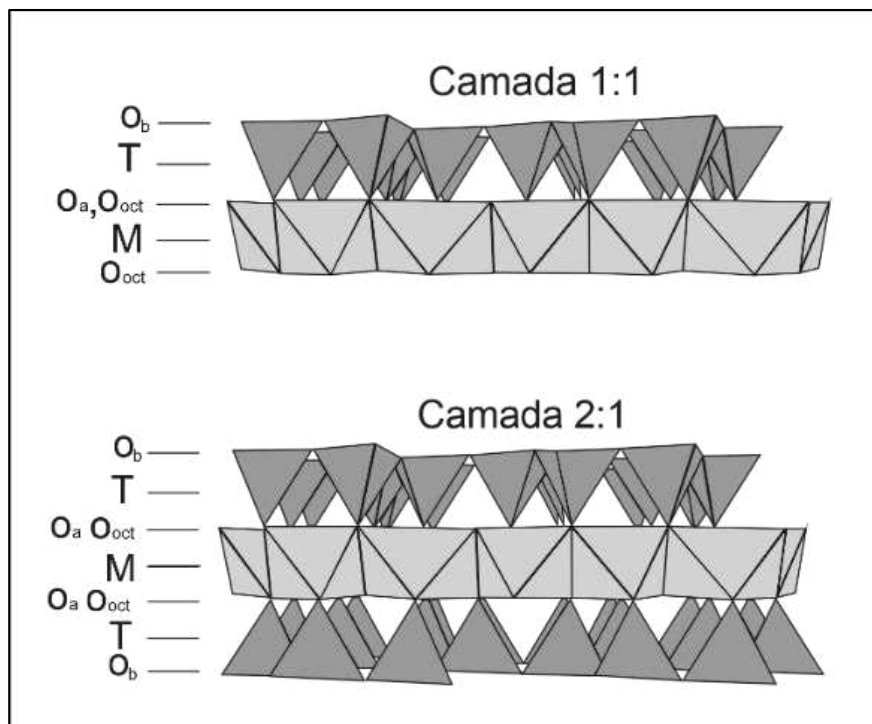


Figura 6. Representação do arranjo das camadas dos argilominerais como estruturas (1:1) e (2:1). (Modificado de Brigatti *et al.* (2006)).

Tabela 1. Classificação de argilominerais com estrutura 1:1 e 2:1. (Modificado de Bergaya *et al.*(2006)).

Camadas	Grupo	Subgrupo	Argilominerais
1:1	Caulinita - Serpentina	Dioctaédrica	Caulinita
	Talco - Pirrofilita	Trioctaédrica Dioctaédrica	Talco Pirrofilita
2:1	Esmectita	Trioctaédrica	Saponita Estevensita Hectorita Montmorilonita
		Dioctaédrica	Beidelita Nontronita

3.1.1 Gênese dos argilominerais

Os argilominerais podem ser formados em diversos ambientes geológicos, como em perfis de alteração, solos, sedimentos de ambientes continentais e marinhos, depósitos vulcânicos, regiões hidrotermais e até em rochas metamórficas de ultrabaixo grau (Gálan 2006). O teor e os tipos de argilominerais nos sedimentos e nas rochas sedimentares refletem as condições da área fonte, especificidades no transporte e na deposição, além das mudanças pós deposicionais ocasionadas por diagênese ou alterações hidrotermais (Velde 1992, Galán 2006).

Há três processos envolvidos na gênese dos argilominerais, são eles: a alteração, a transformação e a neoformação (Milot 1970, Velde 1995, Meunier 2005, Gálan 2006, Pozo & Calvo 2018). Os argilominerais detríticos são formados por alteração e os autigênicos por transformação e neoformação conforme a **Figura 7**.

A alteração ocorre em condição subárea ou subaquosa e gera argilominerais a partir da fragmentação física e decomposição química de minerais silicatos instáveis durante o intemperismo e em processos pedogenéticos (Gálan 2006, Velde & Meunier, 2008). Nesse contexto, a hidrólise é fundamental na dissolução parcial dos minerais, para liberação de íons e formação de minerais secundários como os argilominerais. A alteração ocorre principalmente em perfis de alteração e solos e, os argilominerais gerados possuem mineralogia compatível com a rocha parental, sendo classificados como herdados (Meunier 2005, Gálan 2006, Velde e Meunier 2008, Pozo & Calvo 2018).

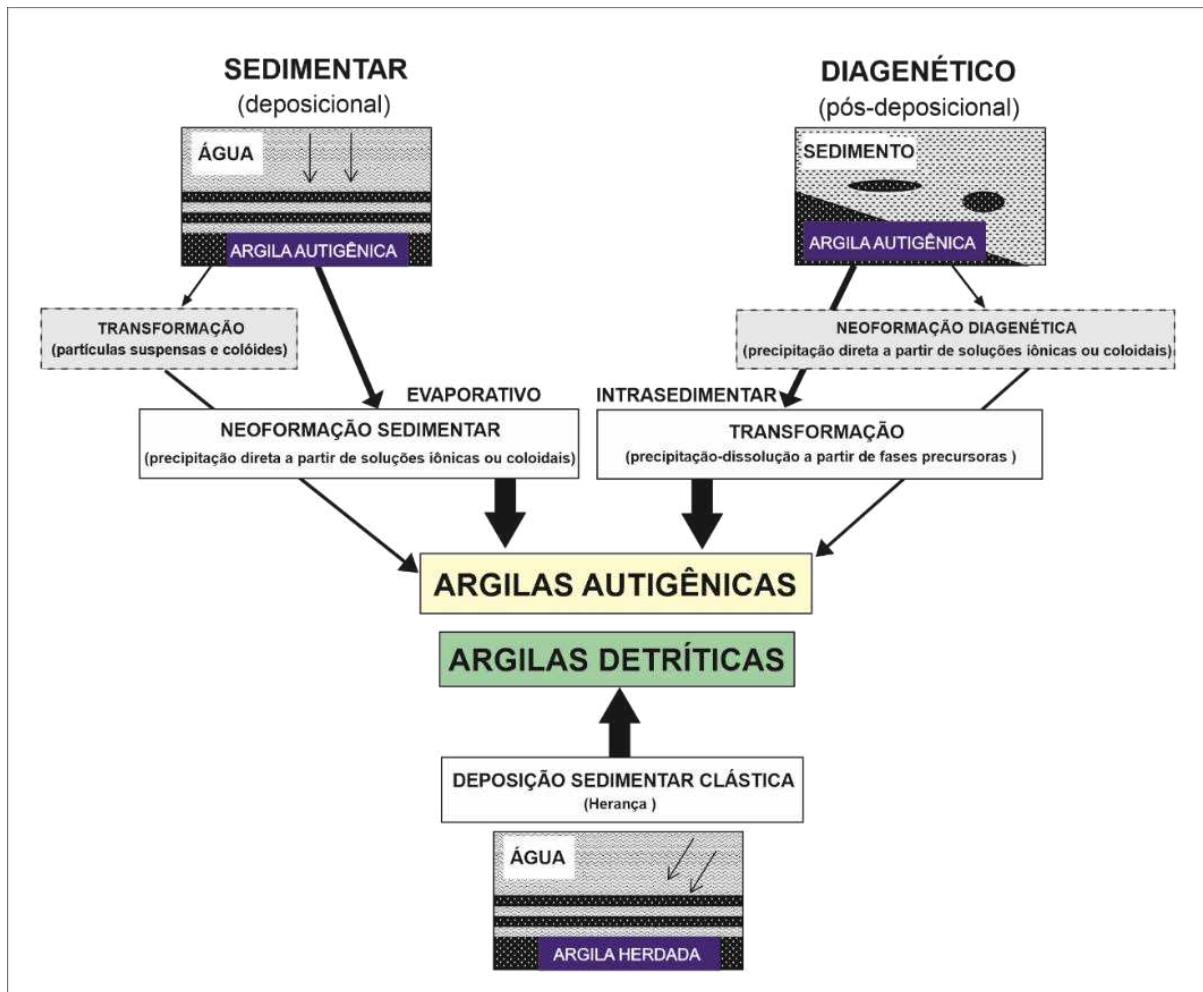


Figura 7. Esquema evidenciando as relações entre as condições deposicionais e processos de formação de argilominerais para sua classificação (modificado de Pozo & Calvo (2018)).

O tipo de argilomineral formado nessas condições depende principalmente da litologia da rocha alterada, da composição do fluido aquoso e da proporção de água que interage com a rocha (taxa água/rocha), além dos fatores que influenciam a intensidade dos processos químicos como o clima, taxa de tempo, atividade biológica e presença de matéria orgânica (Gálan 2006).

Após a gênese dos argilominerais por alteração, os argilominerais detríticos são transportados por fluxos aquosos e são depositados nas desembocaduras de rios, lagos, mares e oceanos (Gálan 2006, Pozo & Calvo 2018). Na fonte dos argilominerais detríticos e em seu local de deposição sedimentar, os processos de transformação e neoformação também podem ocorrer, uma vez que as condições ambientais tornam os argilominerais instáveis e/ou a formação sedimentar contém fluidos supersaturados que promovem a precipitação mineral (Galán 2006).

Os argilominerais autigênicos são formados in situ pelos processos de transformação e neoformação (Merriman 2005, Galán & Ferrel 2013, Pozo & Calvo, 2018). A

neoformação é a formação de argilominerais por precipitação e cristalização mineral direta a partir de uma solução concentrada em íons dissolvidos (Galán 2006, Galán & Ferrel 2013).

O processo de transformação gera novos argilominerais a partir alterações na estrutura cristalina e/ou na composição química de argilominerais precursores. Tal processo ocorre devido a mudanças de propriedades físico-químicas no ambiente, como modificações na pressão, temperatura, pH, salinidade e potencial de oxirredução (Galán 2006, Pozo & Calvo 2015).

3.1.2 Argilominerais magnesianos em ambientes lacustres

Os argilominerais magnesianos incluem filossilicatos ricos em magnésio, como os argilominerais Talco e Kerolita, as Esmectitas Saponita, Montmorilonita, Estevensita e argilominerais fibrosos como a Sepiolita e a Palygorskita, além dos argilominerais interestratificados como a Corrensita (Clorita/Esmectita) e Ilita-Esmectita.

A gênese desses argilominerais têm sido alvo de estudos que buscam compreender as condições favoráveis para a sua formação, assim como a sua correlação com aspectos paleoambientais e processos pós deposicionais em ambientes sedimentares. (Pozo & Casas 1999, Cuevas *et al.* 2003, Meunier 2005, Calvo & Pozo 2015, Pozo & Calvo 2015, Pozo & Calvo 2018).

Os ambientes lacustres evaporíticos, formados sob terrenos ígneos, foram considerados os mais relevantes na formação de argilominerais magnesianos por favorecerem as condições físico-químicas específicas para a sua gênese, como a disponibilidade de íons (Mg^{2+} , Al^{+}) e sílica ($Si(OH)_4$), alta salinidade, pH alcalino e baixo teor de gás carbônico (CO_2) dissolvido na água (Calvo *et al.* 1999, Calvo & Pozo 2015, Pozo & Calvo 2017, Pozo & Calvo 2018). Nesse ambiente, os processos autigênicos de neoformação e transformação são os principais responsáveis pela formação dos argilominerais magnesianos. Segundo Meunier (2005), a Palygorskita e a Saponita seriam formadas por transformação, a partir da reação entre minerais detríticos que disponibilizam alumínio e soluções ricas em sílica e magnésio. Enquanto a Sepiolita e a Estevensita seriam formadas por precipitação direta da solução através da neoformação.

Os argilominerais magnesianos são altamente reativos às mudanças nas condições físico-químicas do ambiente, portanto, a formação de diferentes espécies minerais desse grupo pode revelar aspectos paleoambientais, como intervalos de pH, salinidade e relação Si/Mg.

Na formação de Estevensita por neoformação, é necessária alta salinidade na solução, enquanto a Kerolita e a Sepiolita são formadas em condições menos salinas. Sob essas condições, a formação da Sepiolita em relação à Kerolita é favorecida por maiores taxas de

Si/Mg. Enquanto a formação de Kerolita necessita de pH mais alcalino e maior disponibilidade de magnésio (Pozo & Casas 1999, Pozo & Galán, 2015, Calvo & Pozo 2015, Pozo & Calvo, 2018).

Apesar da precipitação direta da Sepiolita por neoformação ser o processo mais aceito para a sua formação, o argilomineral também pode ser formado por transformação do tipo dissolução-precipitação, a partir de argilominerais precursores como a Saponita, Estevensita e Kerolita (Calvo & Pozo 2015, Pozo & Calvo, 2018).

A formação da Palygorskita ocorre em valores de pH inferiores aos da Sepiolita e o processo de formação mais aceito é o de transformação do tipo dissolução-precipitação, onde há fornecimento de alumínio através de minerais detríticos precursores, como a Montmorilonita. (Pozo & Calvo 2018).

Além disso, os argilominerais magnesianos são importantes constituintes de solos desenvolvidos em rochas ricas em minerais ferromagnesianos, principalmente sob ambientes áridos a semiáridos com percolação de soluções aquosas alcalinas. Nesse contexto, a Palygorskita, Esmeclitas ricas em ferro e alumínio e a Sepiolita são os argilominerais gerados predominantes (Pozo & Calvo 2018).

Em ambientes lacustres, as trajetórias geoquímicas envolvidas na formação de argilominerais magnesianos decorrem da interação da rocha da área fonte, que disponibiliza cátions de magnésio, alumínio e sílica com a hidroquímica do fluxo aquoso superficial, da água lacustre e de águas subterrâneas (Pozo & Calvo 2018).

A Bacia de Madrid, na Espanha, contém depósitos importantes de argilominerais magnesianos e o seu estudo permitiu a identificação de três trajetórias geoquímicas principais por Calvo & Pozo (2015), que auxiliam na compreensão da formação desses argilominerais em ambientes lacustres continentais. As três trajetórias geoquímicas definidas podem ser visualizadas na **Figura 8**, em que há correlação dos processos autigênicos (neoformação ou transformação) envolvidos na gênese dos argilominerais com as condições físico-químicas favoráveis (pH, taxas de Mg/Si), os minerais ou soluções/géis precursores e por fim, os argilominerais formados.

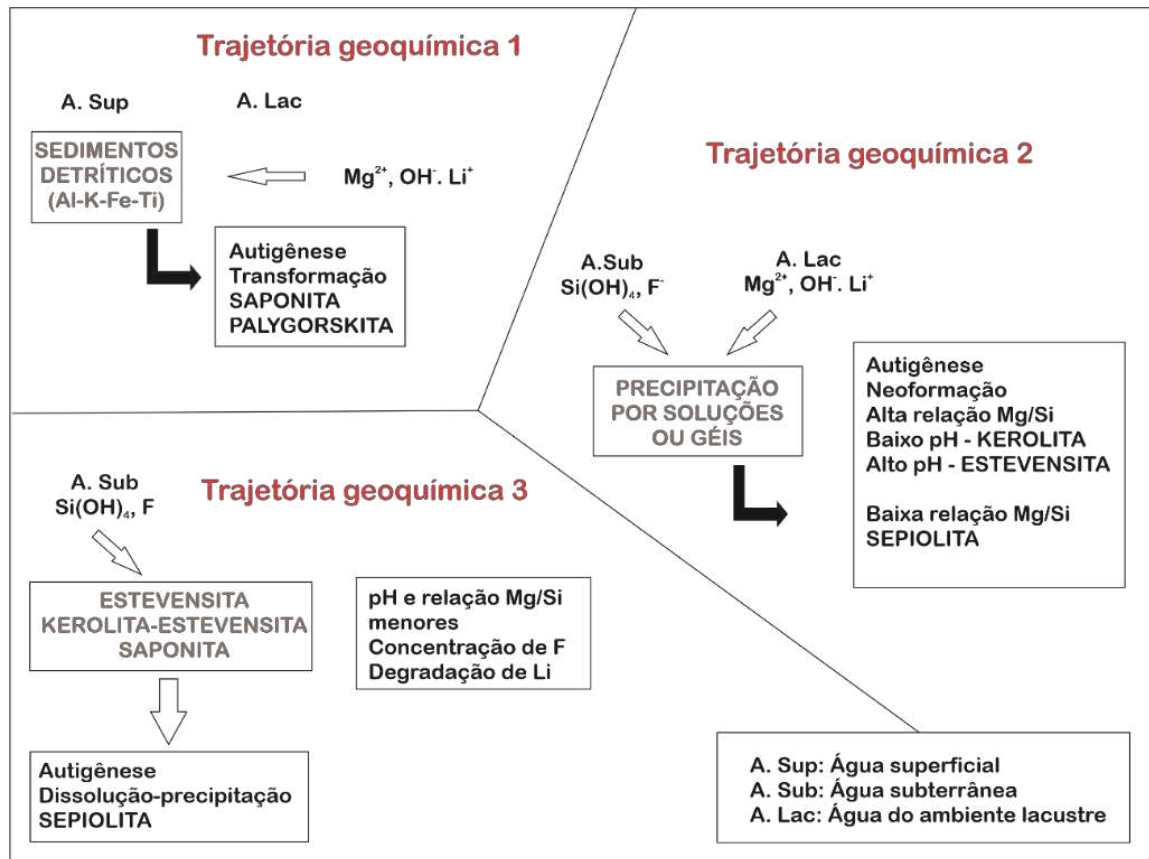


Figura 8. Esquema com as três trajetórias geoquímicas propostas para a formação de argilominerais magnesianos em ambientes lacustres salinos referentes ao estudo da Bacia de Madrid realizado por Pozo & Calvo (2015).

Os ambientes deposicionais continentais associados às trajetórias geoquímicas mencionadas podem ser visualizados na **Figura 9**, em que os principais fatores envolvidos nas trajetórias geoquímicas e nos diferentes ambientes deposicionais são a entrada detrítica e a hidroquímica do escoamento superficial, água do lago e das águas subterrâneas (Calvo & Pozo 2015, Pozo & Calvo 2018).

A formação de Palygorskita e a Saponita está relacionada a regiões próximas das bordas do lago (**Figura 9.A**), onde há entrada de terrígenos e processos de retrabalhamento que disponibilizam os minerais detríticos precursores, como as Esmectitas ricas em alumínio e a Ilita (Pozo & Galán 2015, Calvo & Pozo 2015). Dessa forma, a formação desses argilominerais sistema deposicional é correlacionado à trajetória geoquímica 1.

O modelo deposicional relacionado à gênese da Estevensita, Kerolita e Sepiolita contempla regiões mais próximas ao centro do lago (**Figura 9.B**), em que a Estevensita e a Kerolita são consideradas produtos da neoformação sob altos valores de pH e menor concentração Mg/Si, se comparados a neoformação da Sepiolita. Dessa forma, a gênese desses argilominerais está vinculada com a trajetória geoquímica 2.

A formação da Sepiolita por transformação de minerais precursores também pode ser verificada na **Figura 9.B**.

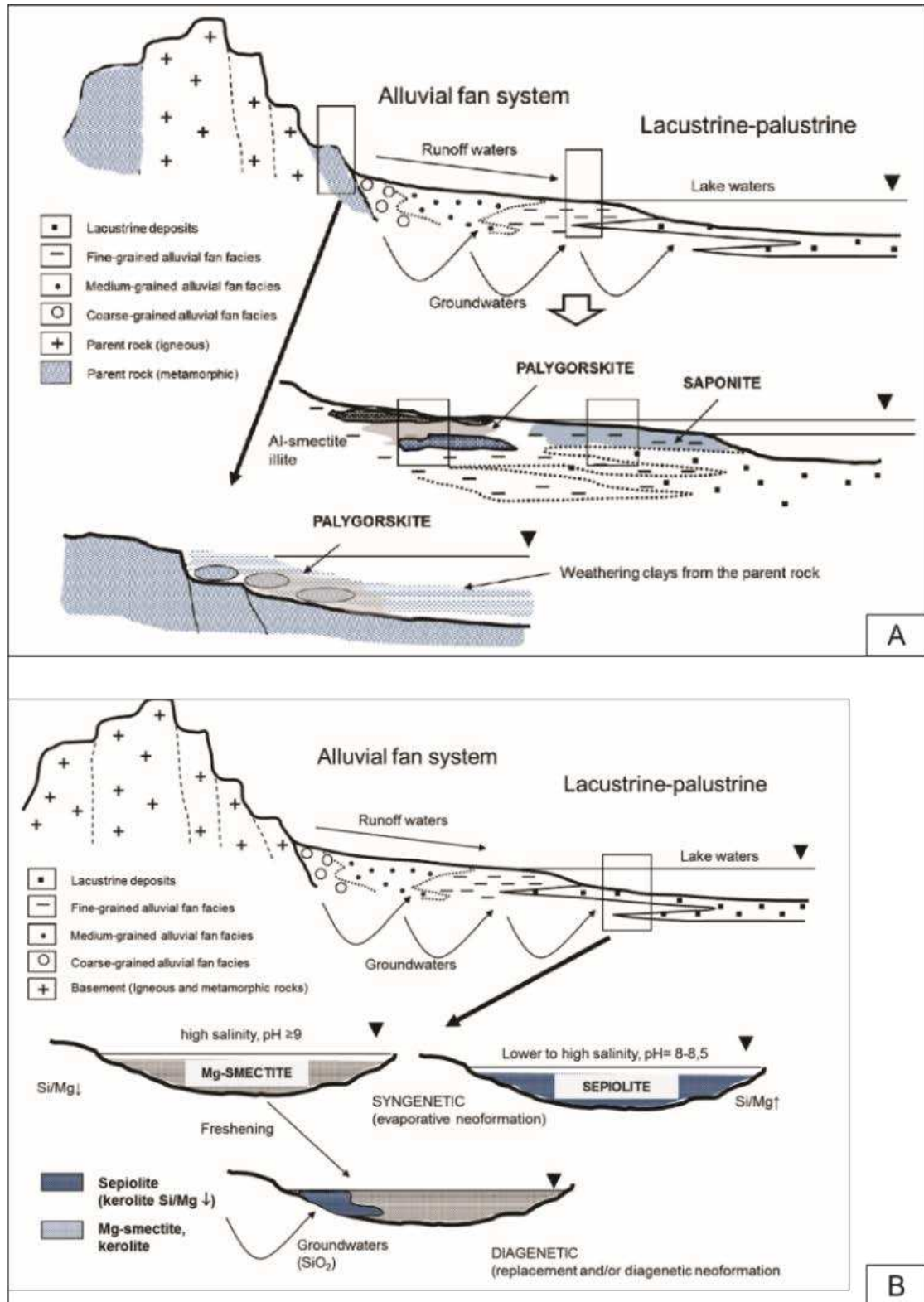


Figura 9. Modelos propostos para a formação de argilominerais magnesianos autigênicos. **A.** Ambiente de formação da Palygorskita e Saponita por transformação de materiais detríticos. **B.** Ambiente de formação da Kerolita e da sepiolita por neoformação e ambiente de formação da Sepiolita por transformação.

3.2 Espectroscopia de reflectância na identificação de minerais.

A espectroscopia de refletância é um método capaz de medir as propriedades espectrais de um determinado mineral quando uma radiação eletromagnética (luz) incide sobre o mesmo e os fótons refletidos pelo mineral são registrados por um sensor. A curva espectral é o resultado dessa interação e depende do intervalo espectral em que a fonte emite a radiação e das propriedades do mineral, como a composição das moléculas e dos íons inseridos na sua estrutura cristalina, os quais consequentemente irão definir como o mineral absorverá parte da radiação emitida (Clark *et al.* 1990, Mustard & Glotch 2019, Meneses & Almeida 2019).

A interação dos minerais com a radiação eletromagnética pode ser dividida em interações macroscópicas e interações microscópicas (Bishop 2019, Meneses & Almeida 2019, Mustard & Glotch 2019).

Nas interações macroscópicas, a radiação eletromagnética interage com as propriedades físicas dos materiais, como a rugosidade da superfície dos minerais, a granulometria e a esfericidade dos grãos. No entanto, essa interação é considerada secundária na espectroscopia de reflectância, pois o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente é muito menor do que essas feições nas rochas e minerais (Meneses & Almeida 2019, Mustard & Glotch 2019).

As interações microscópicas são caracterizadas pela interação da radiação eletromagnética com a energia dos átomos e moléculas do mineral. Nesse tipo de interação ocorrem os processos eletrônicos e vibracionais, responsáveis pelo comportamento espectral dos minerais e por suas feições de absorção diagnósticas no espectro (Bishop 2019, Meneses & Almeida, 2019).

Os processos eletrônicos ocorrem a nível eletrônico e são definidos por mudanças do nível de energia dos elétrons nos íons contidos nos minerais. Enquanto os processos vibracionais ocorrem a nível molecular e são definidos por movimentos vibracionais das ligações que unem os átomos das moléculas (Bishop 2019, Meneses & Almeida 2019).

As bandas de absorção dos processos eletrônicos são caracterizadas por feições largas, assimétricas e de fraca intensidade no intervalo espectral visível a infravermelho próximo (de 380nm a 1300nm). Essas bandas estão relacionadas às transições eletrônicas de transferência de carga e de campo cristalino de metais de transição (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn) que ocorrem em minerais da classe dos óxidos e em alguns silicatos (Mustard & Glotch 2019, Almeida & Meneses 2019).

As bandas de absorção derivadas dos processos vibracionais são muito mais numerosas e mais utilizadas na interpretação mineralógica pela espectroscopia de reflectância. Essas bandas ocorrem no intervalo espectral do infravermelho de ondas curtas (de 1300nm a 3000nm) e resultam dos movimentos vibracionais moleculares de estiramento e de dobramento molecular de moléculas como CO_3^{-2} , BO_3^{-2} , PO_4^3 e OH^- , H_2O , que são comuns em vários grupos minerais (Bishop 2019, Meneses & Almeida 2019).

Nos minerais silicatos, a maioria das feições de absorção no infravermelho de ondas curtas ocorrem pelos movimentos vibracionais das seguintes moléculas e com os seguintes intervalos de absorção segundo Meneses & Almeida (2019):

- **O-H:** aproximadamente 1400nm e em alguns minerais em 1550nm e entre 1750 e 1850nm.
- **H₂O:** entre 1400nm e 1900nm.
- **Al-OH:** entre 2160nm e 2220nm.
- **Mg-OH:** entre 2300 e 2360nm.
- **Fe-OH:** entre 2230nm e 2360nm.

Como exemplo, a maioria dos filossilicatos exibe feições de absorção entre 2000nm e 2500nm e a sobreposição das suas feições de absorção pode ser comum. No entanto, cada mineral tem sua composição e estrutura cristalina específica e possuem feições diagnósticas que podem auxiliar a interpretação de espectros de mistura, como no caso de uma rocha composta por vários minerais.

A **Figura 10** exibe um conjunto de curvas de reflectância espectral mineral associadas a cinco minerais do grupo dos filossilicatos. Dentre eles, é possível notar a curva espectral da Montmorilonita com bandas de absorção intensas de água em torno de 1400nm e 1900nm e suas morfologias, assim como a banda de absorção única por alumínio em torno de 2205nm. A curva espectral da Caulinita também é bem característica desse mineral, o qual apresenta feição de dupla absorção da hidroxila em torno de 1413nm e 1403nm (Meneses & Almeida 2019).

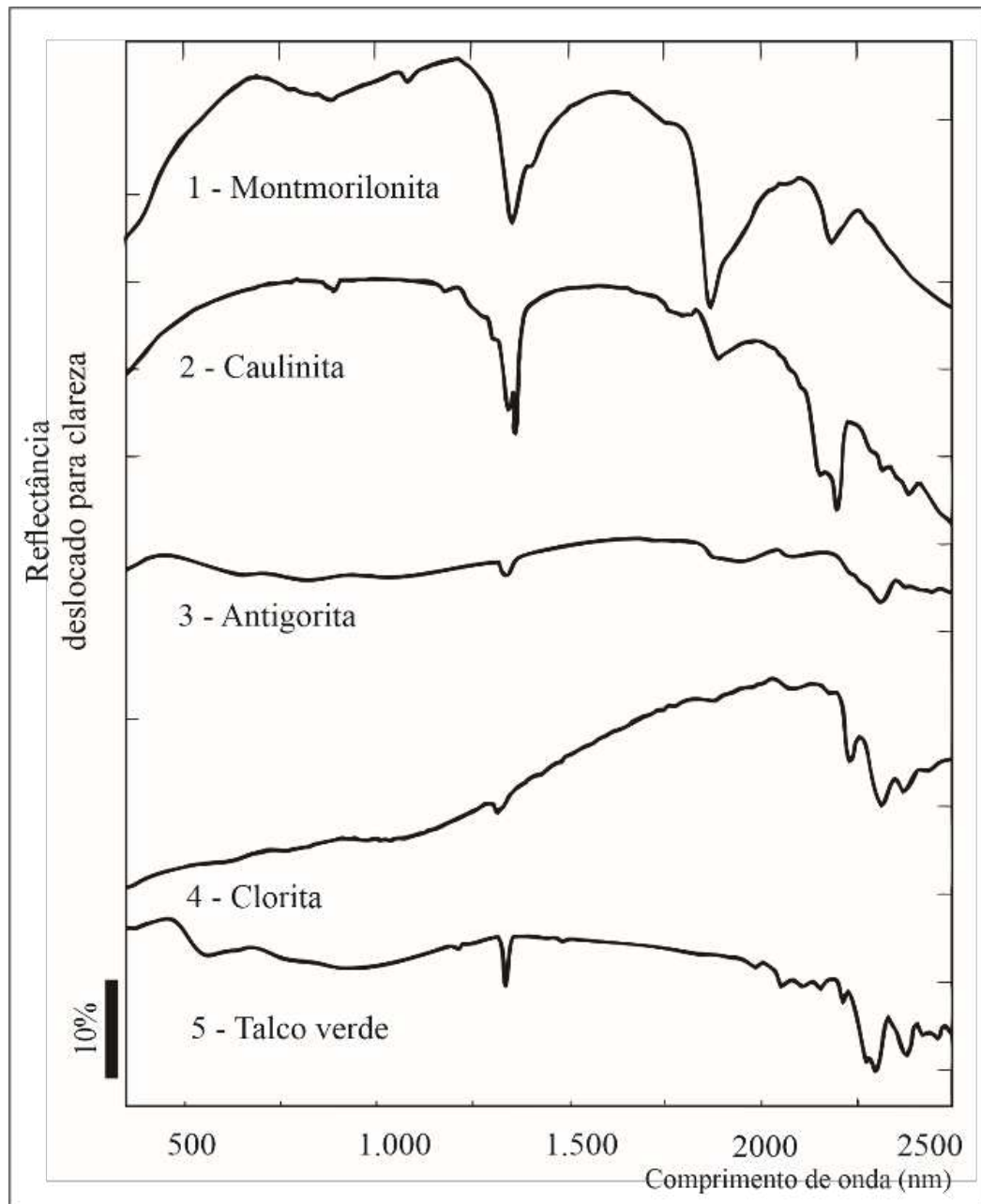


Figura 10. Espectros de reflectância para minerais do grupo dos filossilicatos como a Montmorilonita, Caulinita, Antigorita, Clorita e Talco verde (modificado de Meneses & Almeida, (2019)).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O presente estudo utilizou dados de três poços do campo de Tupi, na Bacia de Santos, incluindo amostras de plugues, perfis geofísicos e dados de difração de raios X (DRX), adquiridos junto à ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) por meio do projeto “*Integrated Multi-Scale Analysis of Carbonate Rocks for the Characterization and Prediction of Reservoir Properties*”, de número CW266675.

Foram selecionadas 32 amostras do tipo plugue em três poços para a realização de análises de espectroscopia de reflectância, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises geoquímicas de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX). A relação das amostras selecionadas, juntamente com a descrição de suas litofácies conforme Rebelo et al. (2023), e as análises realizadas podem ser verificadas na **Tabela 2**.

Tabela 2. Relação das amostras selecionadas, suas litofácies e análises de MEV/EDS (microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de raios X por energia dispersiva), FRX (fluorescência de raios X), ER (espectroscopia de reflectância) e DRX (difração de raios X).

Poço	Amostra	Profundidade (m)	Litofácies	Análises			
				MEV/EDS	FRX	ER	DRX
A	A1	4889,70	Mudstone				
	A2	4890,10	Mudstone				
	A3	4890,60	Spherulitestone/Muddy spherulitestone				
	A4	4890,80	Muddy spherulitestone				
	A5	4891,05	Mudstone				
	A6	4892,60	Muddy Spherulitestone				
	A7	4892,80	Muddy spherulitestone				
	A8	4892,85	Spherulitic Mudstone				
	A9	4894,95	Mudstone				
	A10	4899,30	Mudstone				
	A11	5007,10	Spherulitic shrubstone with mud				
	A12	5008,50	Grainstone				
	A13	5008,90	Grainstone				
	A14	5012,60	Grainstone				
B	B1	4790,25	Spherulitic mudstone				
	B2	4792,55	Mudstone				
	B3	4794,15	Mudstone				
	B4	4800,70	Muddy spherulitestone				
	B5	4803,30	Muddy spherulitestone				
	B6	4820,75	Spherulitic Mudstone				
	B7	4906,30	Muddy spherulitestone/ Spherulitestone				
	B8	5069,00	Muddy Spherulitestone				
	B9	5069,95	Muddy Spherulitestone				
	B10	5101,90	Shrubby spherulitestone with mud				

C	C1	5065,25	Muddy spherulitestone				
	C2	5065,50	Shrub spherulitestone with mud/Muddy spherulitestone				
	C3	5066,05	Muddy spherulitestone				
	C4	5067,00	Shrubby spherulitestone with mud				
	C5	5068,70	Spherulitic mudstone				
	C6	5069,30	Mudstone				
	C7	5097,70	Spherulitestone				

Os perfis geofísicos utilizados no estudo incluem os perfis de Raios Gama (GR), Calíper (CALI), Ressonância Magnética Nuclear (NMR). Os dados de difração de raios X (DRX) adquiridos são caracterizados por dados quantitativos mineralógicos de Calcita, Dolomita e Quartzo para o poço A.

As curvas de Volume de Argila (VSH) e de Volume Não Reservatório (VNR) dos poços A, B e C foram calculadas através das equações que incluíram os parâmetros dos perfis geofísicos de Raios Gama (GR) e de Ressonância Magnética Nuclear (NMR), respectivamente.

4.2 Métodos

Para a realização das análises, foram determinadas quatro feições macroscópicas de interesse nas amostras relacionadas à presença de argilominerais, as quais são definidas abaixo e podem ser visualizadas na **Figura 11**.

- I) Matriz lamítica de coloração marrom com ou sem esferulitos.
- II) Matriz lamítica de coloração esverdeada com ou sem esferulitos.
- III) Feições de alteração ou dissolução na amostra.
- IV) Fraturas.

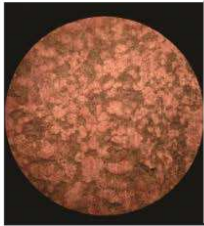
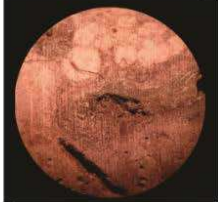
Feição I Matriz lamítica marrom	Amostra C6  Amostra C1 
Feição II Matriz lamítica esverdeada	Amostra B9  Amostra A9 
Feição III Feições de alteração e/ou dissolução	Amostra B7  Amostra A12 
Feição IV Fraturas	Amostra B1  Amostra B3 

Figura 11. Descrição e exemplos das quatro feições macroscópicas de interesse nas amostras relacionadas à presença de argilominerais.

A **Figura 12** ilustra o fluxo de trabalho deste estudo com a seleção das amostras, as análises aplicadas e a integração dos diferentes resultados para a obtenção da mineralogia dos intervalos argilosos da Formação Barra Velha na área de estudo.

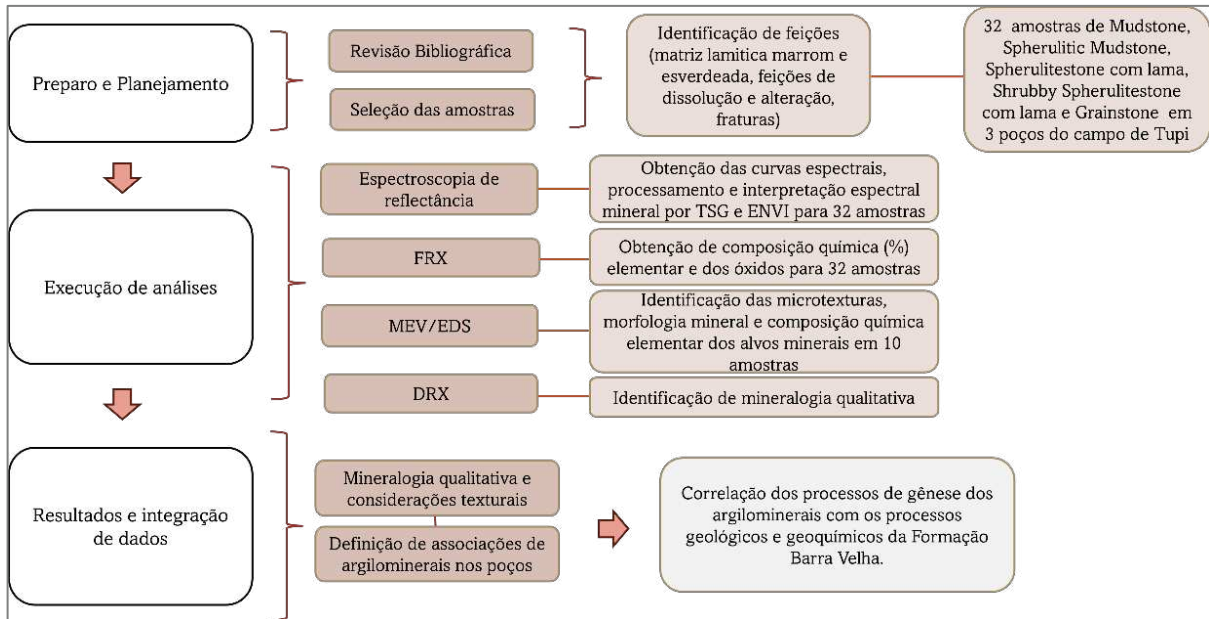


Figura 12. Fluxograma do estudo com as etapas de aquisição de dados, análises laboratoriais, interpretação e integração dos resultados para caracterização mineralógica e elaboração proposta de gênese dos argilominerais.

4.2.1 Espectroscopia de Reflectância

As análises de espectroscopia de reflectância foram realizadas no Laboratório de Sensoriamento Remoto Geológico e Espectroscopia Mineral (LABSERGEM), nas dependências do Serviço Geológico do Brasil (SGB), na Superintendência de São Paulo (SUREG/SP).

O arranjo instrumental necessário para a realização das análises espectrorradiométricas consistiu na associação de uma fonte de radiação e uma sonda em contato direto com a superfície da amostra de rocha. A sonda registrou a reflectância dos minerais através de um sensor, e a transmitindo os dados por fibra óptica para o espectrorradiômetro.

A fonte de radiação utilizada consistiu em uma lâmpada halogênica, que emitiu luz de espectro contínuo no intervalo VNIR-SWIR (visível e infravermelho de ondas próximas – infravermelho de ondas curtas). A sonda de reflectância foi colocada diretamente em contato com a superfície da amostra para o registro da reflectância emitida e sua transmissão para o espectrorradiômetro *ASD-Fieldspec 3-Hi-Resolution* por meio de um cabo de fibra óptica. O espectrorradiômetro organizou as medidas da intensidade da luz em diferentes comprimentos de onda e gerou as curvas espectrais das amostras de rocha.

O instrumento *ASD-Fieldspec 3-Hi-Resolution* possui um alcance espectral do intervalo visível (VIS) ao infravermelho de ondas curtas (SWIR), entre 350nm e 2500nm, com resolução espectral de 3nm a 700nm, 10nm a 1400nm e 10nm a 2100nm.

A técnica de espectroscopia de reflectância foi não destrutiva e não exigiu preparo prévio das amostras, apenas a premissa de estarem devidamente secas para evitar o comprometimento dos resultados espectrais. Para controle da qualidade, a medição de referência, o branco, foi realizada a cada 15 medições, com a utilização da placa de referência.

A análise dos espectros obtidos foi realizada nos software *ENVI* e *The Spectral Geologist (TSG)*, que utiliza o algoritmo ‘*The Spectral Assistant*’ (*TSA*) para a interpretação automatizada da provável composição mineral dos espectros.

Além do uso do algoritmo *TSA*, cada espectro foi avaliado individualmente no *TSG* e no *ENVI* para a correlação com as bibliotecas espectrais do Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS), conforme definido por (Clark *et al.*, 2007). Foram reconhecidas as posições de absorção, a morfologia dos espectros e a intensidade das feições de absorção das espécies minerais.

Adicionalmente, foram aplicadas funções aos espectros com o objetivo de realçar suas feições de absorção, como a Remoção do Contínuo, ‘*HullQuot*’ e ‘*Norm. HullQuot*’.

Por fim, a identificação das feições diagnósticas persistentes dos minerais em espectros de mistura mineral foram determinadas como referência para a interpretação da composição mineralógica das curvas espectrais.

4.2.2 Fluorescência de raios X (FRX)

As análises por fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas nas dependências do Serviço Geológico do Brasil (SGB), na Superintendência de São Paulo (SUREG/SP), e aplicadas em 32 amostras para o fornecimento da composição química elementar e a proporção dos óxidos presentes. Os pontos analisados nas amostras foram os mesmos utilizados na espectroscopia de reflectância para garantir uma integração efetiva dos resultados.

As medições foram obtidas pelo instrumento portátil *Thermo Fisher Scientific modelo Niton XL3t GOLDD+* no modo ‘*All Test Mining*’, com utilização de tubo anódico Au de 2W e 50kV. As análises foram executadas diretamente na superfície das amostras do tipo plugue, com calibração do branco a cada 15 medições.

4.2.3 Microscópio eletrônico de varredura/Energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)

A análise de imagens de alta resolução pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV), e a análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

As análises foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-IT500HRLA (canhão de emissão de campo-FEG), equipado com detector EDS JEOL EX-74600U4L2Q. Os parâmetros de configuração do equipamento incluíram tensão de aceleração (EHT) entre 5 e 10kV para as imagens e de 20kV para as microanálises de EDS. A distância de trabalho (WD) foi ajustada para valores iguais ou inferiores a 10mm para imagens de maior aumento, e entre 9,5 e 10,5mm para as microanálises de EDS. O parâmetro de corrente na amostra (STD-PC) foi configurado para 60 em imagens de maior aumento e 80 para as microanálises de EDS.

A aplicação da técnica combinada MEV/EDS visou um detalhamento mais preciso dos argilominerais da Formação Barra Velha, com foco no reconhecimento das suas morfologias, texturas e composição química geral.

Para essas análises, foram selecionadas 10 amostras de dois poços da área de estudo. O preparo das amostras envolveu a moagem manual de pequenas porções retiradas dos plugues, com o objetivo de otimizar a visualização dos argilominerais nas imagens obtidas.

Os resultados químicos obtidos por EDS foram comparados com valores elementares de espécies minerais e correlacionados com as morfologias minerais identificadas, para a interpretação mineralógica.

Como as amostras analisadas não eram plano polidas e apresentavam irregularidades na superfície, o efeito de espalhamento foi considerado como uma possível limitação na precisão dos resultados químicos elementares. Para reduzir as incertezas na interpretação, os dados químicos e morfológicos foram sempre correlacionados nas interpretações mineralógicas por essa técnica.

4.2.4 Difração de raios X (DRX)

As análises das amostras foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), utilizando o difratômetro *Bruker D2 Phaser*. As amostras foram previamente moídas e preparadas para análise de pó total. As configurações do equipamento incluíram: faca de 3mm, passo de 1s, ângulo 2θ de 4 a 35° e fenda de 0,6mm. As análises foram realizadas em quatro etapas para a identificação de argilominerais, conforme Srodon (2006) e Brindley & Brown (1980). As amostras foram analisadas nas seguintes condições: secas ao ar (AD), tratadas com solvatação por etilenoglicol por mínimo 10 horas, e aquecidas por 3 horas a 400° e posteriormente, a 550°C. Os dados obtidos foram processados no software *HighScore Plus* versão 3.0, onde foram aplicadas as correções de ‘*Background*’ e ‘*Profile Fitting*’ para a interpretação dos difratogramas.

5. RESULTADOS

5.1 Associações mineralógicas por espectroscopia de reflectância

Na interpretação dos espectros de reflectância das amostras, foram identificadas as feições de absorção associadas às moléculas de água (H_2O), hidroxila (OH^-), hidróxidos de alumínio (Al-OH), magnésio (Mg-OH), e de ferro (Fe-OH), além dos íons sulfato (SO_4^{2-}) e carbonato (CO_3^{2-}). Essas feições de absorção ocorrem no intervalo espectral visível e infravermelho próximo (VNIR) e, principalmente, no intervalo espectral do infravermelho de ondas curtas (SWIR), entre aproximadamente 1200 e 2500nm.

Em tais intervalos espectrais ocorrem inúmeras bandas de absorção associadas aos processos vibracionais nos minerais, que estão associadas aos minerais carbonáticos, silicatos e filossilicatos conforme Clark *et al.*, (1990), Pontual *et al.* (1997), Bishop *et al.* (2008), Rivas *et al.* (2018), Bishop *et al.* (2019) e Meneses e Almeida (2019).

A associação mineralógica das amostras da Formação Barra Velha foi obtida por meio da interpretação dos espectros derivados da técnica de espectroscopia de reflectância. A maioria dos espectros de mistura mineral do estudo é caracterizada pela combinação de um mineral carbonático e/ou um sulfato, associado a diferentes espécies de argilominerais. A Dolomita, Calcita e o Gipso são os minerais espectralmente dominantes e estão associados a argilominerais como Corrensite, Saponita, Montmorilonita, Talco, Caulinita e Ilita.

Na porção superior da Formação Barra Velha, no poço A, predominam os minerais Calcita e Dolomita, associados aos argilominerais Corrensite, Saponita e Montmorilonita conforme a **Tabela 3**. Já na porção inferior da formação no mesmo poço, a associação mineralógica identificada é definida pela associação de Calcita e Dolomita com os argilominerais Montmorilonita, Caulinita e Ilita.

Tabela 3. Associações mineralógicas obtidas para o poço A por espectroscopia de reflectância.

Poço A - Campo de Tupi			
Zona Fm Barra Velha	Amostra	Litofácies	Associações Mineralógicas (Espectroscopia de Reflectância)
Superior	A1	Mudstone	Calcita + Dolomita + Vermiculita
	A2	Mudstone	Dolomita + Corrensita
	A3	Spherulitestone/Muddy Spherulitestone	Calcita
	A4	Muddy Spherulitestone	Calcita + Dolomita + Vermiculita
	A5	Mudstone	Calcita + Corrensita
	A6	Muddy Spherulitestone	Calcita
	A7	Muddy Spherulitestone	Calcita + Dolomita + Corrensita
	A8	Spherulitic Mudstone	Calcita
	A9	Mudstone	Calcita + Corrensita
	A10	Mudstone	Dolomita + Montmorilonita + Saponita
Inferior	A11	Spherulitic Shrubstone com lama	Dolomita + Ilita + Montmorilonita
	A12	Grainstone	Calcita + Caulinita + Montmorilonita
	A13	Grainstone	Calcita
	A14	Grainstone	Dolomita + Caulinita + Montmorilonita

No poço B, a associação mineralógica da porção superior da Formação Barra Velha é caracterizada pela associação de Dolomita e Gipsó, juntamente dos argilominerais Caulinita, Ilita, Montmorilonita e Vermiculita, conforme exibido na **Tabela 4**. Na porção intermediária inferior da formação deste poço, as amostras apresentam uma mineralogia definida pela associação de Calcita e Corrensita.

Tabela 4. Associações mineralógicas obtidas para o poço B por espectroscopia de reflectância.

Poço B - Campo de Tupi			
Zona Fm Barra Velha	Amostra	Litofácies	Associações Mineralógicas (Espectroscopia de Reflectância)
Superior	B1	Spherulitic Mudstone	Gipso
	B2	Mudstone	Dolomita + Gipso + Caulinita
	B3	Mudstone	Gipso + Illita + inter Ilita-Esmectita + Montmorilonita
	B4	Muddy Spherulitestone	Dolomita + Montmorlonita
	B5	Muddy Spherulitestone	Dolomita + Gipso + Caulinita
	B6	Muddy Spherulitestone	-
	B7	Spherulitic Mudstone	Dolomita
Intermediária inferior	B8	Muddy Spherulitestone/Spherulitestone	Calcita
	B9	Muddy Spherulitestone	Calcita + Corrensita
	B10	Muddy Spherulitestone	Calcita + Corrensita
	B11	Shrubby Spherulitestone com lama	Calcita

A mineralogia da Formação Barra Velha em sua porção superior intermediária para as amostras do poço C é determinada pelos minerais Dolomita, Montmorilonita, Talco e Saponita, conforme a **Tabela 5**.

Tabela 5. Associações mineralógicas obtidas para o poço C por espectroscopia de reflectância.

Poço C - Campo de Tupi			
Zona Fm Barra Velha	Amostra	Litofácies	Associações Mineralógicas (Espectroscopia de Reflectância)
Superior a intermediário	C1	Muddy Spherulitestone	Dolomita + Saponita
	C2	Shrubby Spherulitestone/Muddy Spherulitestone	Dolomita + Saponita + Montmorilonita
	C3	Muddy Spherulitestone	Talco + Saponita
	C4	Shrubby Spherulitestone	Dolomita + Talco + Saponita
	C5	Spherulitic Mudstone	Dolomita + Montmorilonita
	C6	Mudstone	Dolomita + Montmorilonita
	C7	Spherulitestone com lama	-

A **Figura 13** exhibe uma correlação entre os espectros laboratoriais das amostras da Formação Barra Velha e as curvas de referência mineral da biblioteca espectral do Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS) conforme (Clark et al. 2003), para os minerais identificados nas curvas espectrais das amostras.

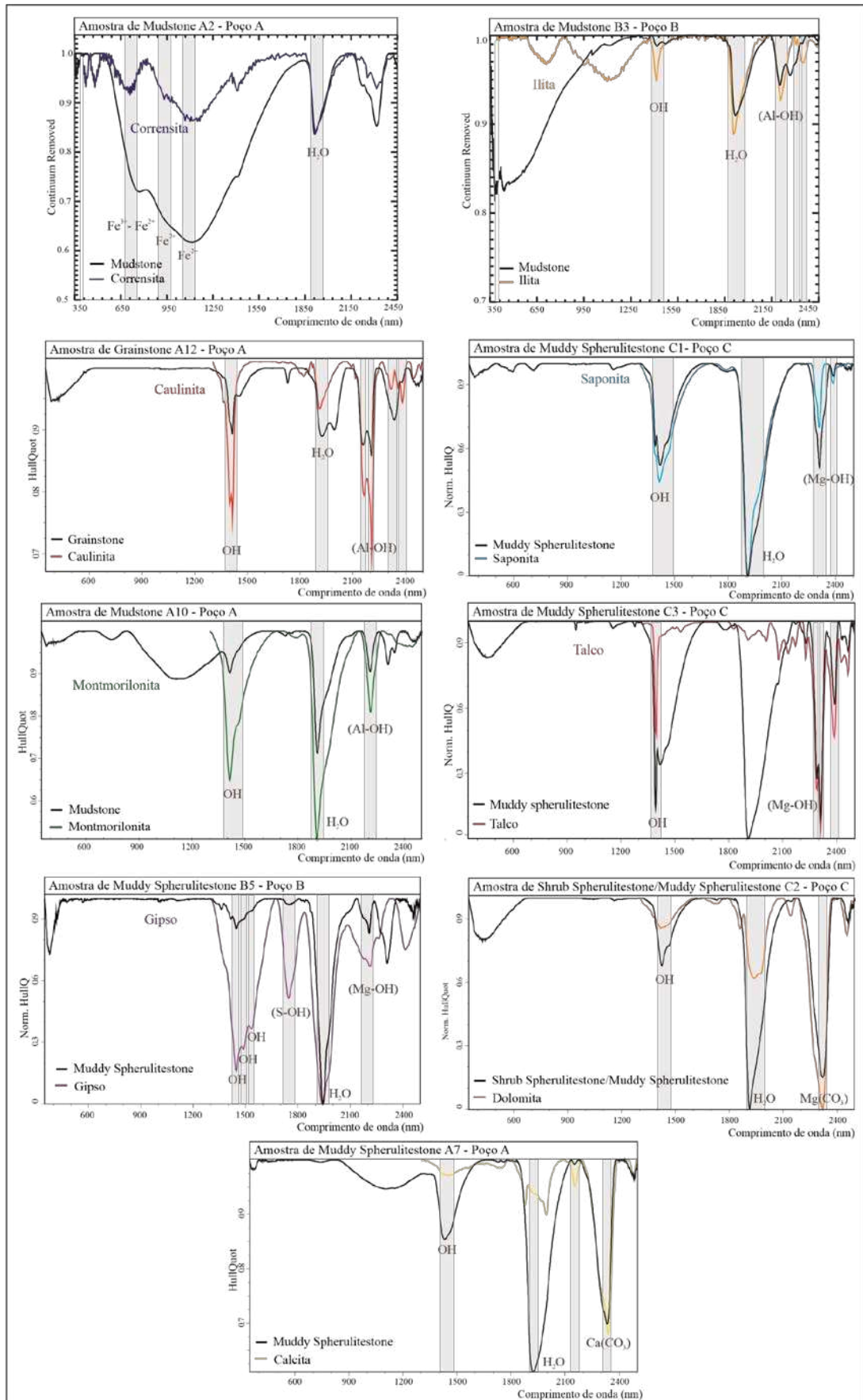


Figura 13. Correlação dos espectros de reflectância laboratoriais das amostras com os espectros de referência de minerais presentes na biblioteca espectral da USGS.

A Calcita e a Dolomita foram identificadas nos espectros pela presença de feições de absorção associadas à água (H_2O), localizadas em aproximadamente 1940nm e 1990nm, bem como por fracas feições de absorção entre 2140 e 2156nm, relacionadas ao grupo dos carbonatos, conforme ilustrado na **Figura 14**. As principais feições de absorção desses minerais carbonáticos estão relacionadas ao íon carbonato (CO_3^{2-}) ligado ao magnésio, que ocorrem entre 2315 a 2328 para a Dolomita (**Figura 14.A.B**), e ligado ao cálcio, que ocorrem entre 2335 a 2345nm para a Calcita (**Figura 14.C.D**).

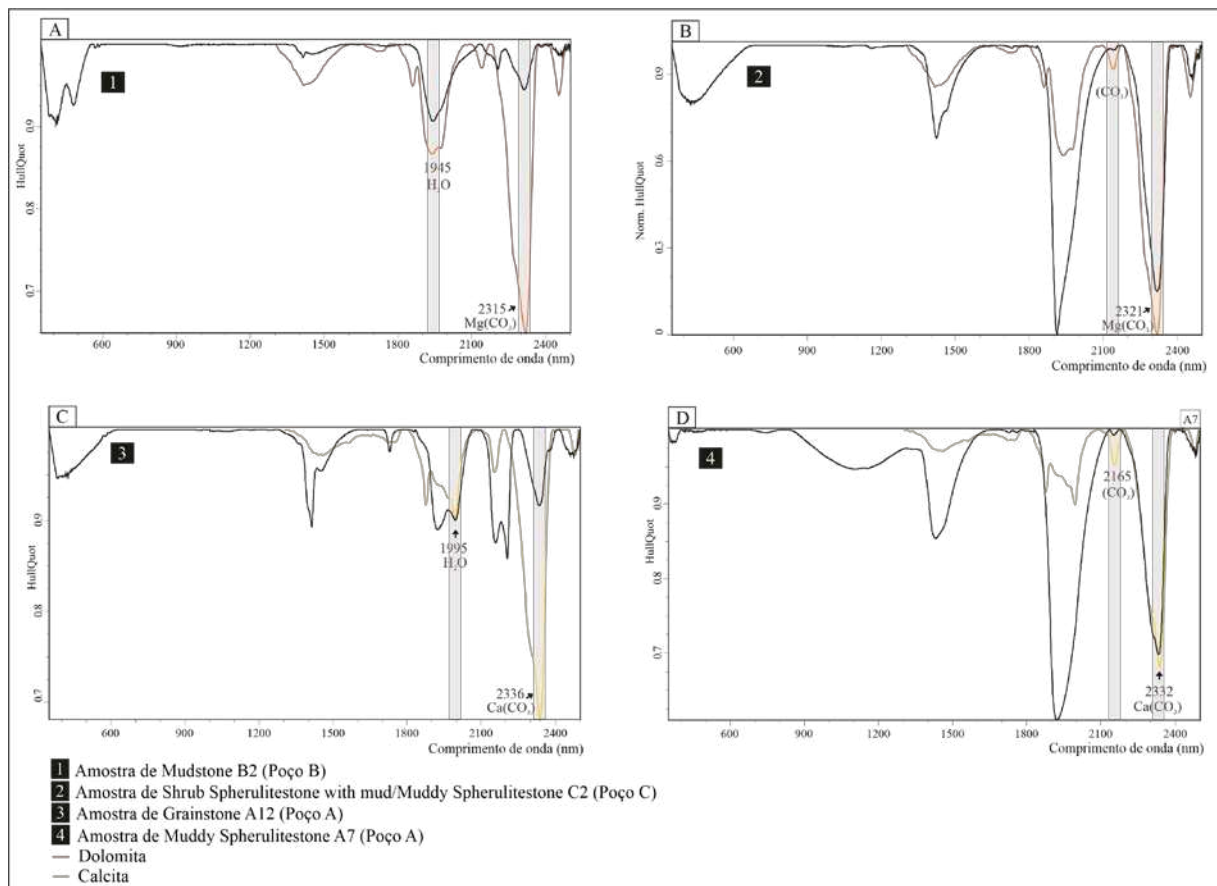


Figura 14. Espectros de reflectância das amostras com identificação da Calcita e da Dolomita. **A.B.** Espectros com grande feição de absorção em torno de 2315 a 2321nm, associada à Dolomita. **C.D.** Espectros com grande feição de absorção em torno de 2332 a 2336, associada à Calcita.

A Caulinita foi identificada nos espectros pelo reconhecimento da dupla feição de absorção da hidroxila (OH) em torno de 1400nm e 1412nm, além da presença da dupla feição de absorção do hidróxido do alumínio (Al-OH) em aproximadamente 2162nm e 2206nm, conforme mostrado na **Figura 15**.

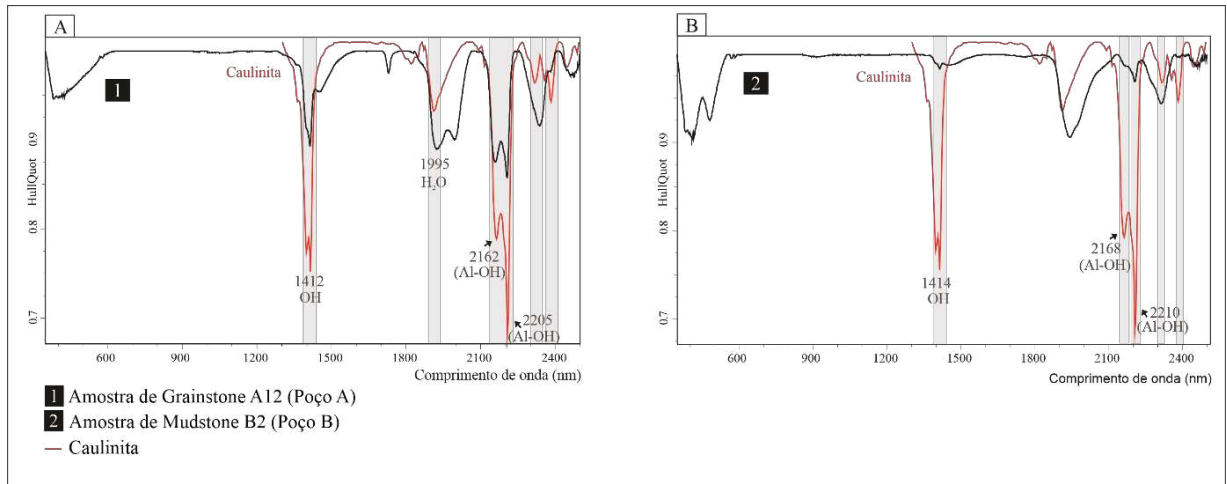


Figura 15. Espectros de reflectância das amostras com identificação da Caulinita através da feição de absorção de hidroxila em torno de 1414nm e pela dupla feição de absorção do hidróxido de alumínio em 2162nm e 2210nm.

A Saponita foi identificada pelas profundas feições de absorção associadas à água (H_2O), localizadas em torno de 1416nm e 1908nm no espectro. Essas feições são comumente associadas a argilominerais do grupo das Esmeclitas. Além disso, a feição de absorção do hidróxido de magnésio (Mg-OH) em torno de 2309nm e sua absorção secundária em 2380nm confirmaram a presença do mineral, conforme ilustrado na **Figura 16.A.B.**

A Montmorilonita foi constatada nos espectros por meio das profundas feições de absorção associadas à água, localizadas em torno de 1411nm e 1904nm, bem como pela feição de absorção individual do hidróxido de alumínio (Al-OH) em torno de 2205 a 2212nm, associada a assinatura espectral desse argilomineral (**Figura 16.C**).

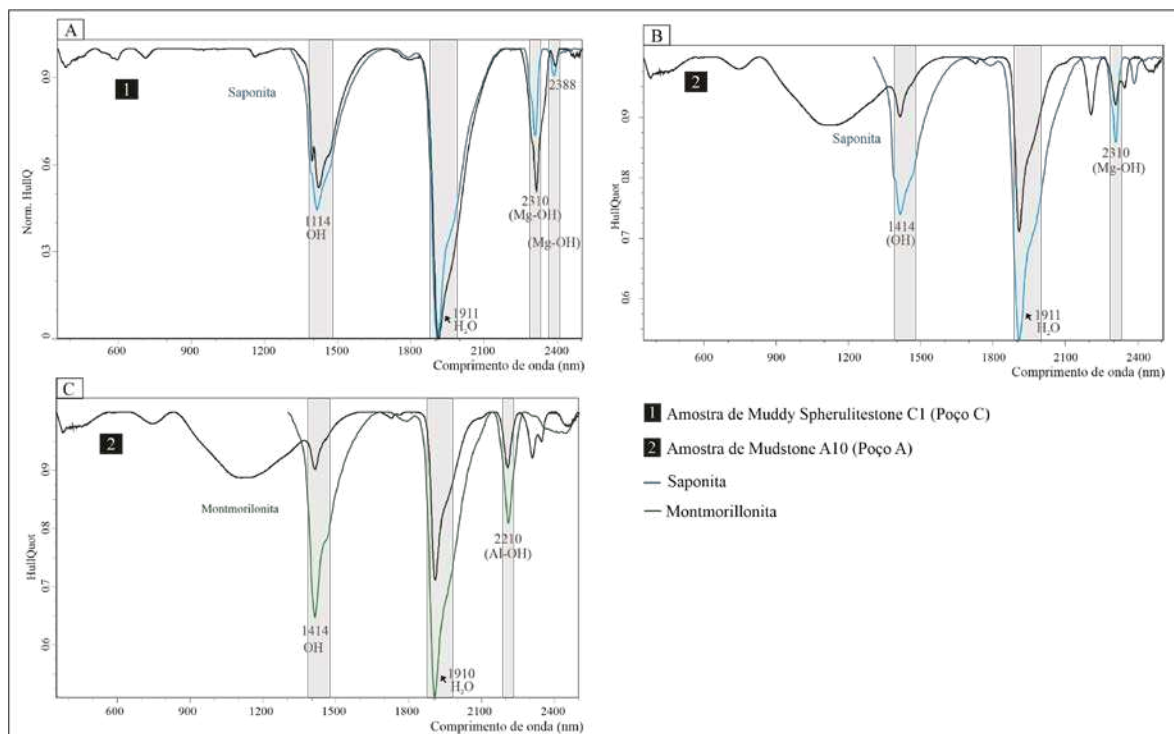


Figura 16. Espectros de reflectância das amostras com identificação de Saponita e Montmorillonita. **A.B.** Espectros com feições de absorção por hidroxila em torno de 1414nm, por hidróxido de magnésio em 2310 e sua feição

secundária em 2388nm, associada à Saponita. **C.** Espectro com feição individual por hidróxido de alumínio em 2210nm, associada à Montmorilonita.

O mineral Gipso foi identificado principalmente pelo reconhecimento das suas três feições diagnósticas de absorção por água (H_2O) em torno de 1449nm, 1490nm e 1553nm. Além da absorção em 1750nm por sulfato (SO_4^{2-}) contendo hidroxila (OH) e pela feição assimétrica associada à água em 1948nm (**Figura 17.A.B**).

O argilomineral Talco foi constatado através da absorção por água (H_2O) em torno de 1395nm e pela dupla absorção do hidróxido de magnésio (Mg-OH) em aproximadamente 2292nm e 2312nm. A absorção secundária diagnóstica do talco também foi identificada em torno de 2389nm no espectro (**Figura 17.C**).

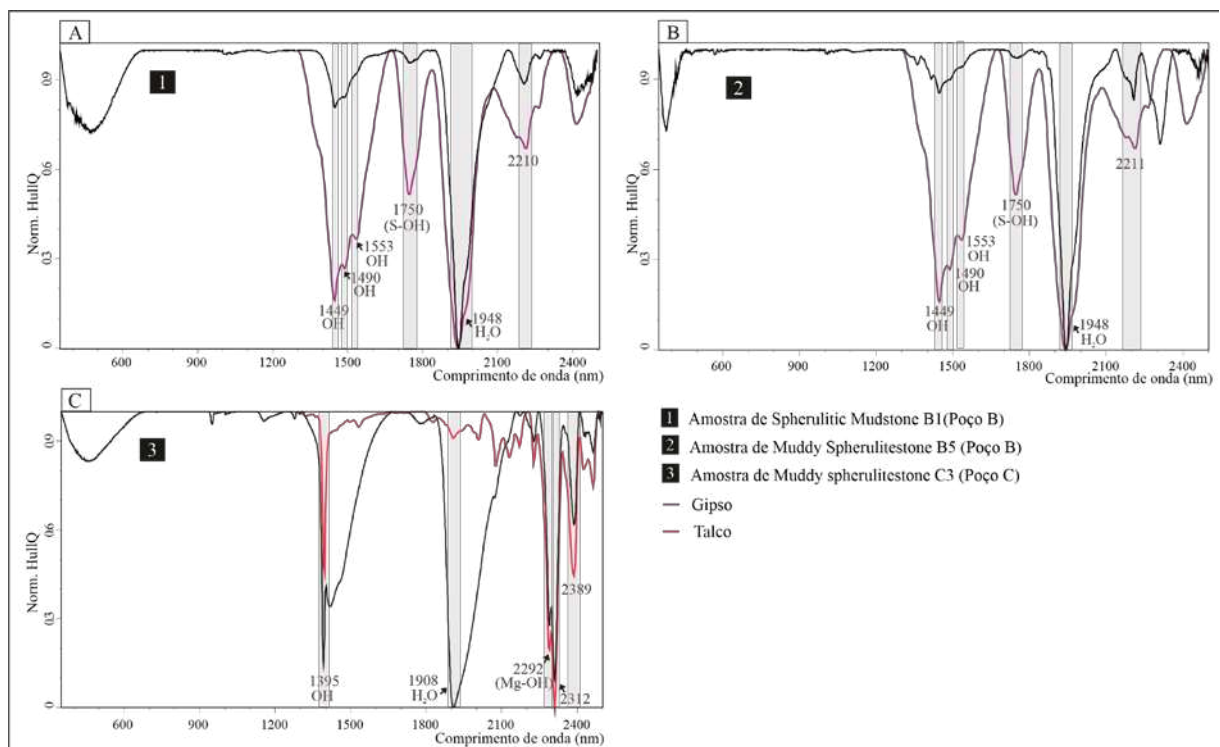


Figura 17. Espectros de reflectância das amostras com identificação de Gipso e Talco. **A. B.** Espectros com três feições de absorção por hidroxila em 1449nm, 1490nm e 1553nm e com feição de absorção por sulfato em 1750nm, associada ao Gipso. **C.** Espectro com feição de absorção por hidroxila em 1395nm e com dupla feição de absorção por hidróxido de magnésio em 2292nm e 2312nm, associada ao Talco.

A detecção da Ilita nos espectros foi possibilitada através da identificação de uma feição de absorção profunda pelo hidróxido de alumínio (Al-OH) em torno de 2208nm, assim como pela feição diagnóstica desse argilomineral em torno de 2347nm, conforme a **Figura 18**.

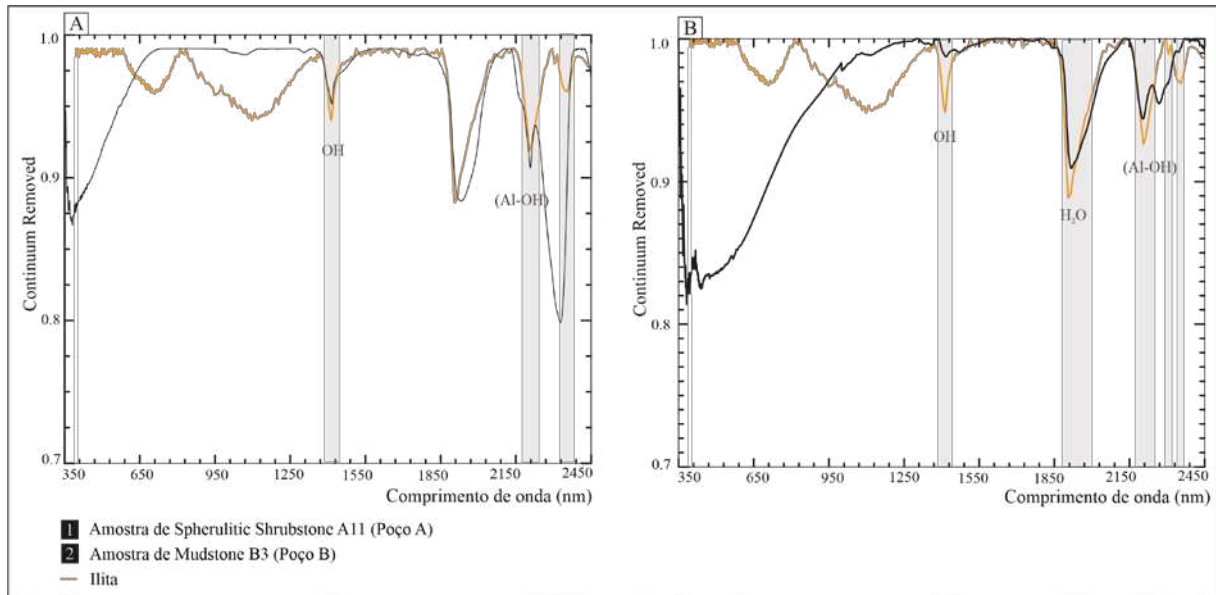


Figura 18. Espectros das amostras com identificação da Ilita através da feição de absorção individual em torno de 2205nm e feições de absorções próximas a 2347nm.

O argilomineral interestratificado Corrensite foi identificado através das absorções de pouca intensidade dos íons de ferro ferroso (Fe^{2+}) e férrico (Fe^{3+}) na faixa do visível a infravermelho ondas curtas (VNIR) entre aproximadamente 600nm a 1200nm. Assim como pela presença da feição de absorção intensa e profunda gerada pela molécula de água em torno de 1915nm (Clark *et al.*, 1990) (**Figura 19**).

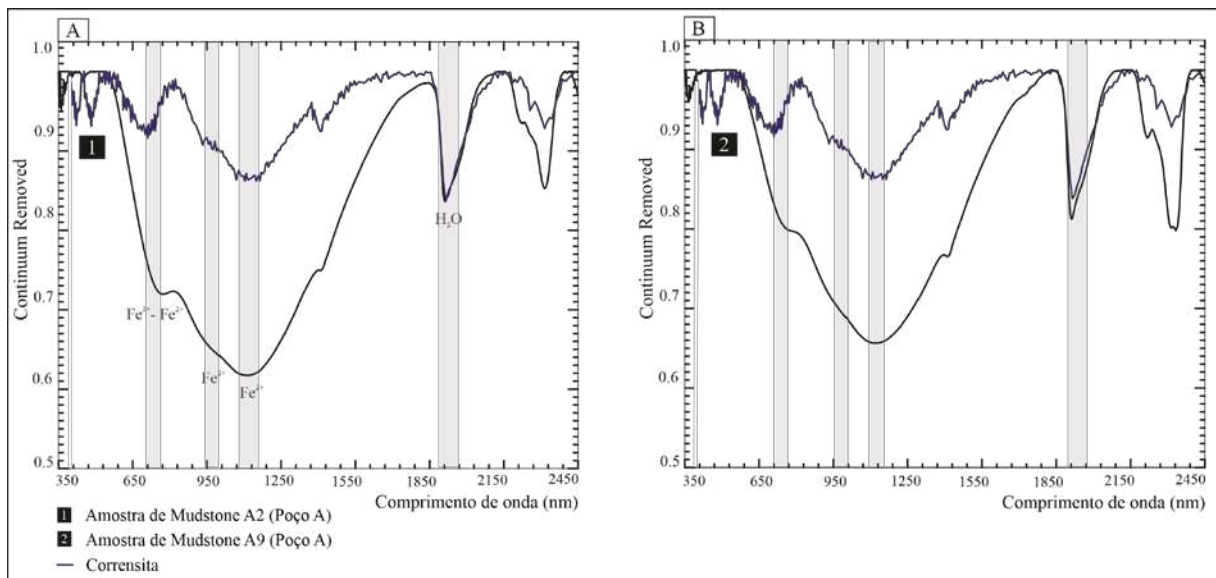


Figura 19. Espectros de reflectância das amostras com identificação da Corrensite por suas absorções de baixa intensidade por íons de ferro em torno de 700nm, 950nm e 1100nm, além da profunda feição de absorção por água em torno de 1915nm.

5.2 Associações mineralógicas e microtexturas por MEV/EDS

A análise de imagens de alta resolução obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), permitiu o reconhecimento de microtexturas e de morfologias dos argilominerais e

minerais associados nas amostras da Formação Barra Velha para a área de estudo. Conjuntamente, foram alcançados resultados de análise química elementar por espectroscopia de dispersão de raios X (EDS), que associados aos atributos morfológicos das imagens, permitiu a definição das espécies minerais e as associações mineralógicas conforme a **Tabela 6**.

Tabela 6: Resultados mineralógicos de amostras dos poços A e B através da análise MEV/EDS.

Amostra	Litofácies	Associações mineralógicas (MEV/EDS)
Poço A		
A1	Mudstone	Calcita + Corrensite
A2	Mudstone	inter Ilita-Esmectita + Hectorita + Quartzo + Dolomita + Calcita + Barita + Pirita
A10	Mudstone	Beidelita + Dolomita + Calcita + Quartzo
A13	Grainstone	Esmectitas Magnesianas
Poço B		
B1	Spherulitic mudstone	Calcita + Óxido de ferro
B6	Muddy Spherulitestone	Calcita + Argilomineral com alto teor de alumínio
B7	Spherulitic Mudstone	Calcita + Quartzo
B8	Muddy spherulitestone/Spherulitestone	Esmectita + inter Ilita-Esmectita + Ilita + Quartzo + Dolomita
B9	Muddy Spherulitestone	inter Ilita-Esmectita + Pirita + Rutilo + Caulinita

Os argilominerais ocorrem como constituintes da matriz, recobrimento de minerais e no preenchimento de porosidade intergranular, intragranular e móldica.

A matriz se apresenta de forma maciça (**Figura 20.A**) e como laminações deformadas (**Figura 20.B**), associadas a constituintes carbonáticos, Quartzo, Pirita e partículas de óxido de titânio.

Dentre os argilominerais constituintes da matriz, alguns deles exibem uma morfologia bem desenvolvida em imagens de maior resolução, definida por partículas em formato de folhas com contornos ondulados (**Figura 20.C.D**), semelhante à morfologia característica dos argilominerais do grupo das Esmectitas (referência). Os resultados químicos derivados da microanálise EDS nesses argilominerais revelaram altos teores de silício e alumínio, além de teores médios a baixos de magnésio, ferro e cálcio.

Outros argilominerais identificados na matriz apresentam morfologia caracterizada por agregados de placas maiores com contornos ondulados e irregulares, associadas a placas menores de aspecto retilíneo. A **Figura 21.A.B.C** exibe essa morfologia com um maior detalhamento. Pontos de microanálise por EDS nesses argilominerais revelaram altos teores de silício, alumínio, potássio e magnésio. Além disso, a morfologia verificada é consistente com argilominerais interestratificados do tipo Ilita-Esmectita (I/S), sendo as placas menores de aspecto retilíneo atribuídas à Ilita, e as placas maiores onduladas, às Esmectitas. Os resultados

químicos obtidos também reforçam uma composição intermediária entre esses dois minerais, a qual contempla os elementos verificados.

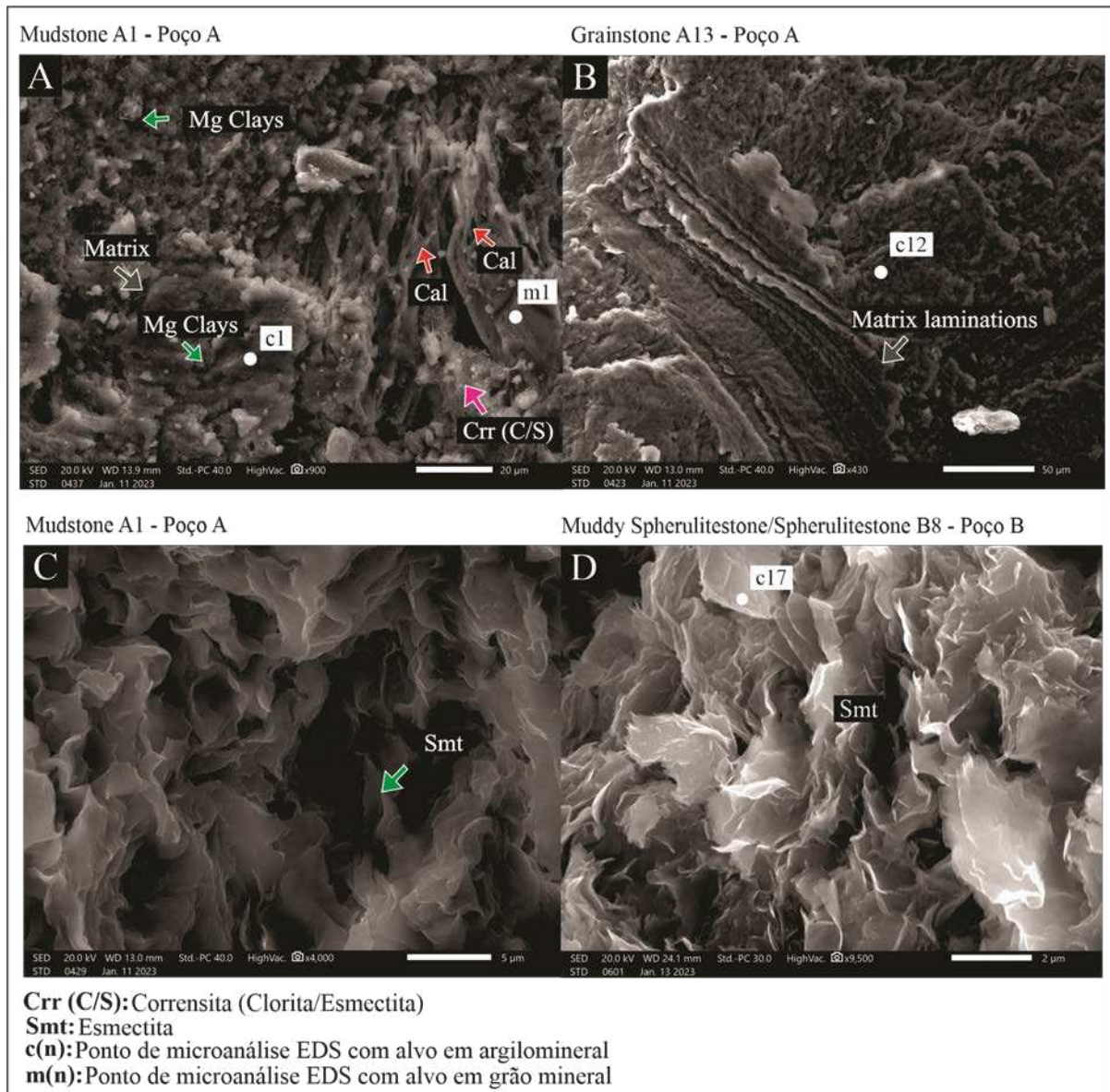


Figura 20. Imagens de alta resolução da matriz de amostras de Mudstone, Grainstone e Muddy Spherulitestone/Spherulitestone. **A.** Matriz com aspecto maciço composta por argilominerais magnesianos (seta verde e cinza). **B.** Matriz caracterizada por laminações deformadas. **C.** Morfologia esmectítica dos argilominerais que compõem a matriz de aspecto maciço da amostra de Mudstone. **D.** Morfologia esmectítica dos argilominerais que compõem a matriz do Muddy Spherulitestone/Spherulitestone.

A matriz constituída por argilominerais interestratificados Ilita-Esmectita também foi observada associada a Pirita octaédrica microcristalina em amostras de Mudstone e Muddy Spherulitestone (**Figura 21.A.C**) e a nanopartículas de óxido de titânio, conforme a **Figura 21.D**.

Na mesma amostra de Muddy Spherulitestone foi possível identificar argilominerais com a morfologia típica da Caulinita/Dickita, representada por folhas empilhadas, que pode ser visualizada na **Figura 21.E**.

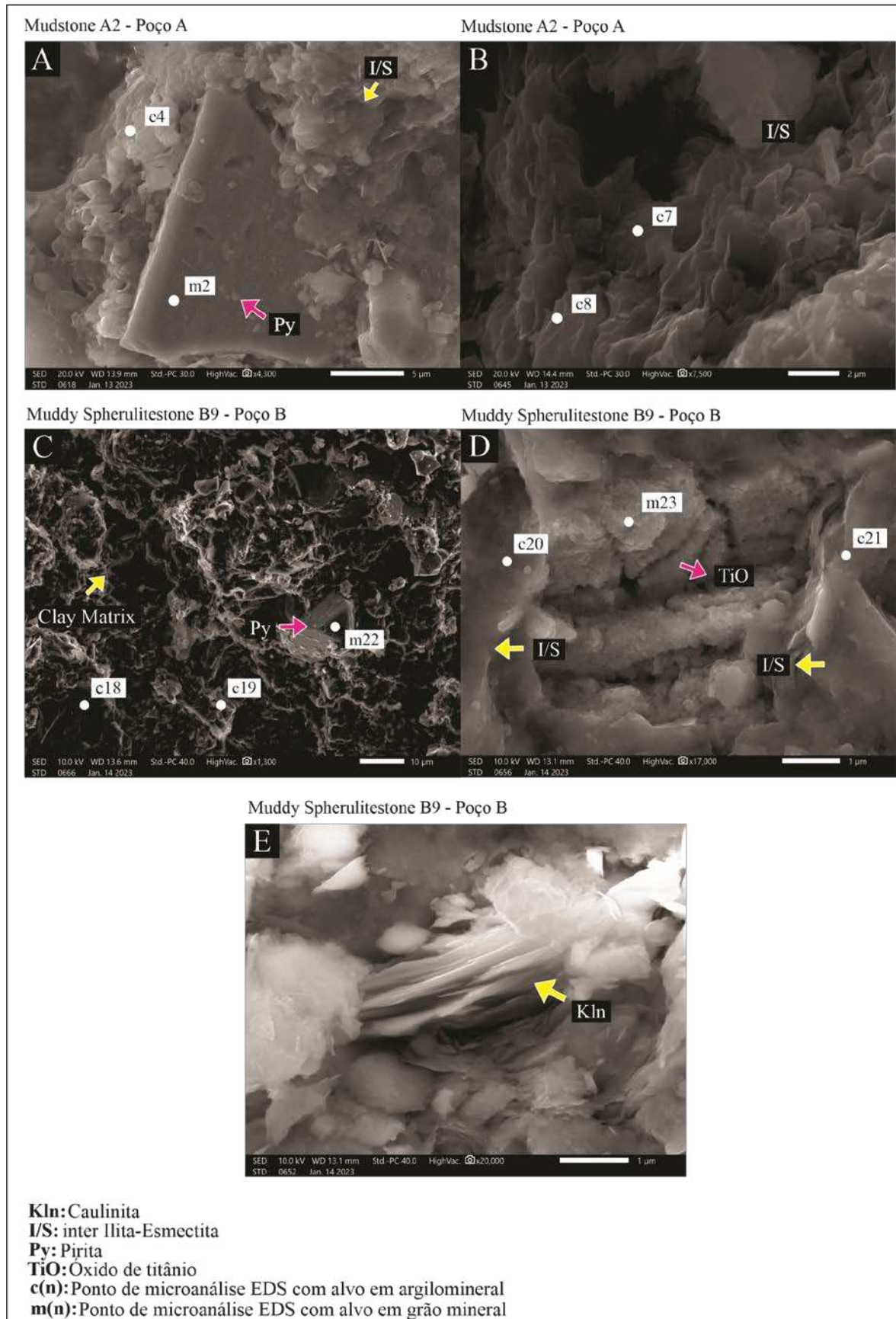


Figura 21. Imagens de alta resolução da matriz de amostras de Mudstone e Muddy Spherulitestone. **A.** Matriz composta por argilominerais interestratificados Ilita-Esmectita (I/S) (seta amarela), associada à Pirita octaédrica

microcristalina. **B.** Detalhamento da morfologia dos argilominerais interestratificados Ilita-Esmectita. **C.** Matriz composta por argilominerais aluminosos (seta amarela), associada à Pirita octaédrica microcristalina. **D.** Nanopartículas de óxido de titânio (seta rosa), envoltos por argilominerais interestratificados Ilita-Esmectita (seta amarela). **D.** Argilominerais com a morfologia típica da Caulinita/Dickita (seta amarela).

O preenchimento da porosidade intergranular por argilominerais foi identificado em grãos romboédricos de Dolomita em uma amostra de Mudstone conforme a **Figura 22.A**. Esses argilominerais eram definidos por lamelas finas e agrupadas, com contornos ondulados que se assemelham a morfologia das Esmectitas. A microanálise elementar indicou apenas altos teores de silício e alumínio para esses argilominerais.

O preenchimento da porosidade intragranular e móldica em grãos romboédricos de Calcita por argilominerais também foi observado em uma amostra de Spherulitestone conforme a **Figura 22.B**. Esta imagem evidencia a ocorrência de um intenso processo de dissolução nos grãos de Calcita, com geração de porosidade e posterior preenchimento e recobrimento dos grãos pelos argilominerais. Os resultados químicos das microanálises EDS indicaram altos teores de silício e alumínio para esses argilominerais.

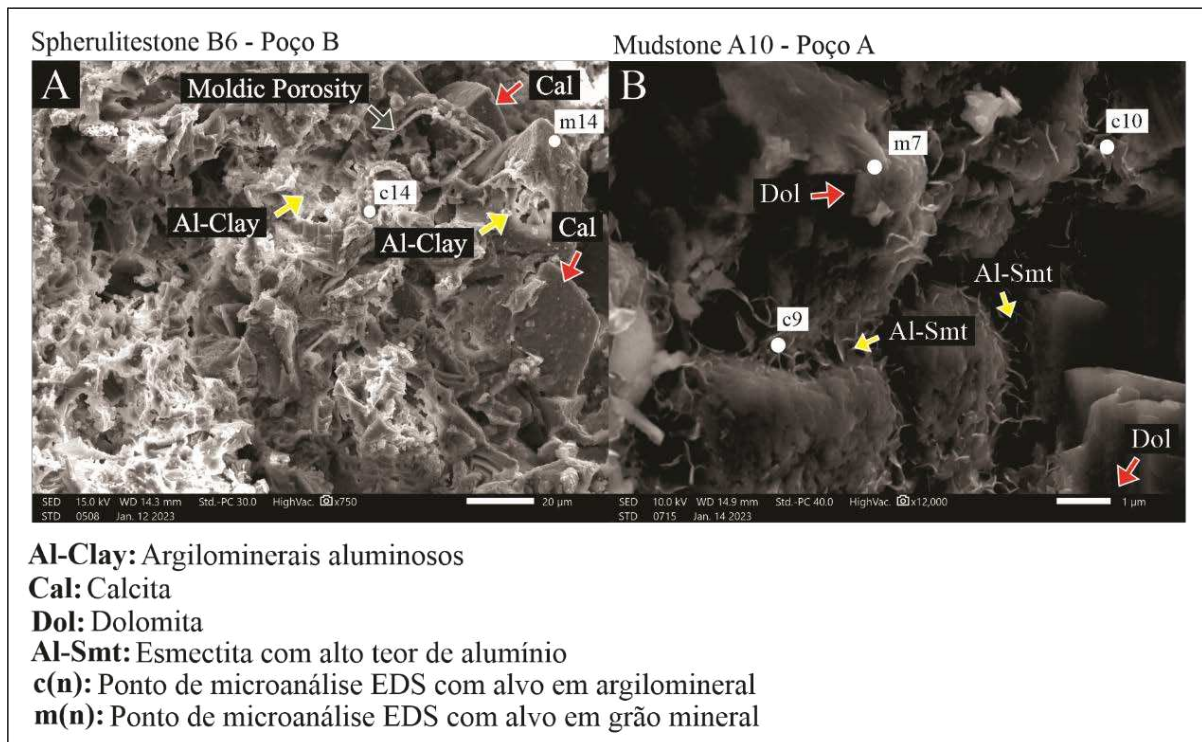


Figura 22. Imagens de alta resolução das amostras de Spherulitestone e Mudstone. **A.** Grãos de Calcita (setas vermelhas) intensamente dissolvidos, com evidência de porosidade móldica e preenchimento por argilominerais ricos em alumínio (setas amarelas), que também recobrem os grãos. **B.** Grãos romboédricos de Dolomita (setas vermelhas) recobertos por argilominerais ricos em alumínio e de morfologia esmectítica (setas amarelas), que também preenchem a porosidade.

Em uma amostra de Mudstone, foi observado o preenchimento da porosidade entre estruturas longitudinais de calcita por argilominerais interestratificados do tipo Esmectita-Clorita (Corrensita) como exibido na **Figura 23.A**. A morfologia detalhada desse argilomineral

pode ser visualizada na **Figura 23.B.C** e é caracterizada pelo arranjo de cristais com textura escamosa e bordas regulares e bem definidas, que gradualmente se alteram para bordas irregulares.

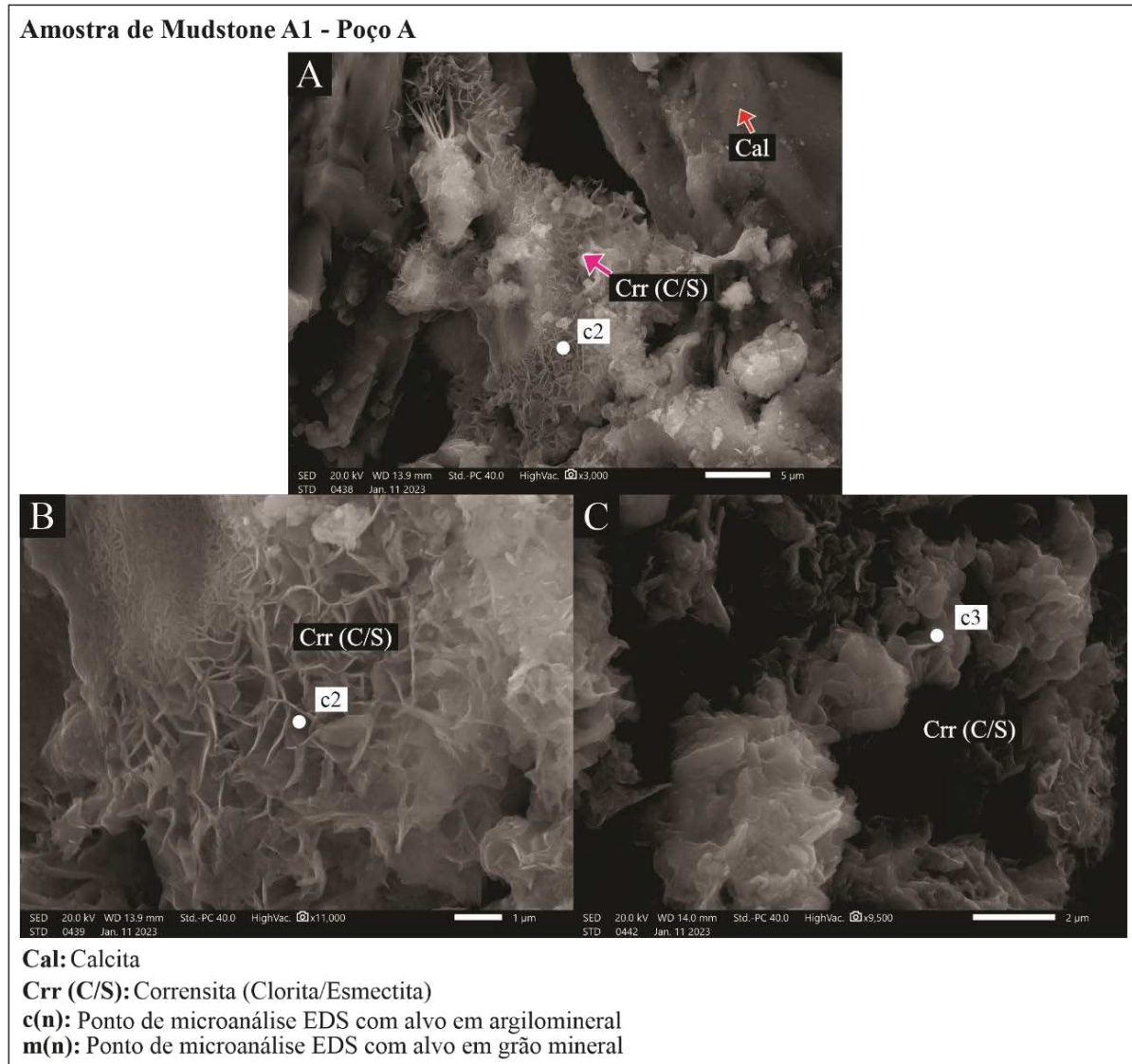


Figura 23. Imagens de alta resolução dos argilominerais interestratificados do tipo Corrensite em uma amostra de Mudstone. **A.** Argilominerais (seta rosa) como preenchimento do poro entre estruturas carbonáticas longitudinais (setas vermelhas). **B.** Detalhamento da morfologia dos argilominerais, caracterizada por um arranjo de cristais com textura escamosa e bordas regulares, semelhante à do argilomineral Corrensite. **C.** Detalhamento da morfologia dos argilominerais com bordas menos definidas.

Em uma amostra de Spherulitic Mudstone, foram observados grãos escalenoédricos de Calcita recobertos por película de óxido de ferro, confirmada pela microanálise EDS (**Figura 24.A.B**). Um detalhamento desses grãos é apresentado na Figura X.B, que destaca a película de óxido de ferro nos grãos, além de feições de dissolução e porosidade intragranular. Duas morfologias distintas de precipitação de óxido de ferro foram identificadas na amostra (**Figura 24.C**), uma com aspecto botrioidal e outra com morfologia filamentosa/cilíndrica. Na **Figura 24.D**, grãos de Calcita em diferentes estágios de alteração podem ser observados, com as

porções esquerda e direita da imagem mostrando, respectivamente, grãos mais dissolvidos e grãos mais preservados.

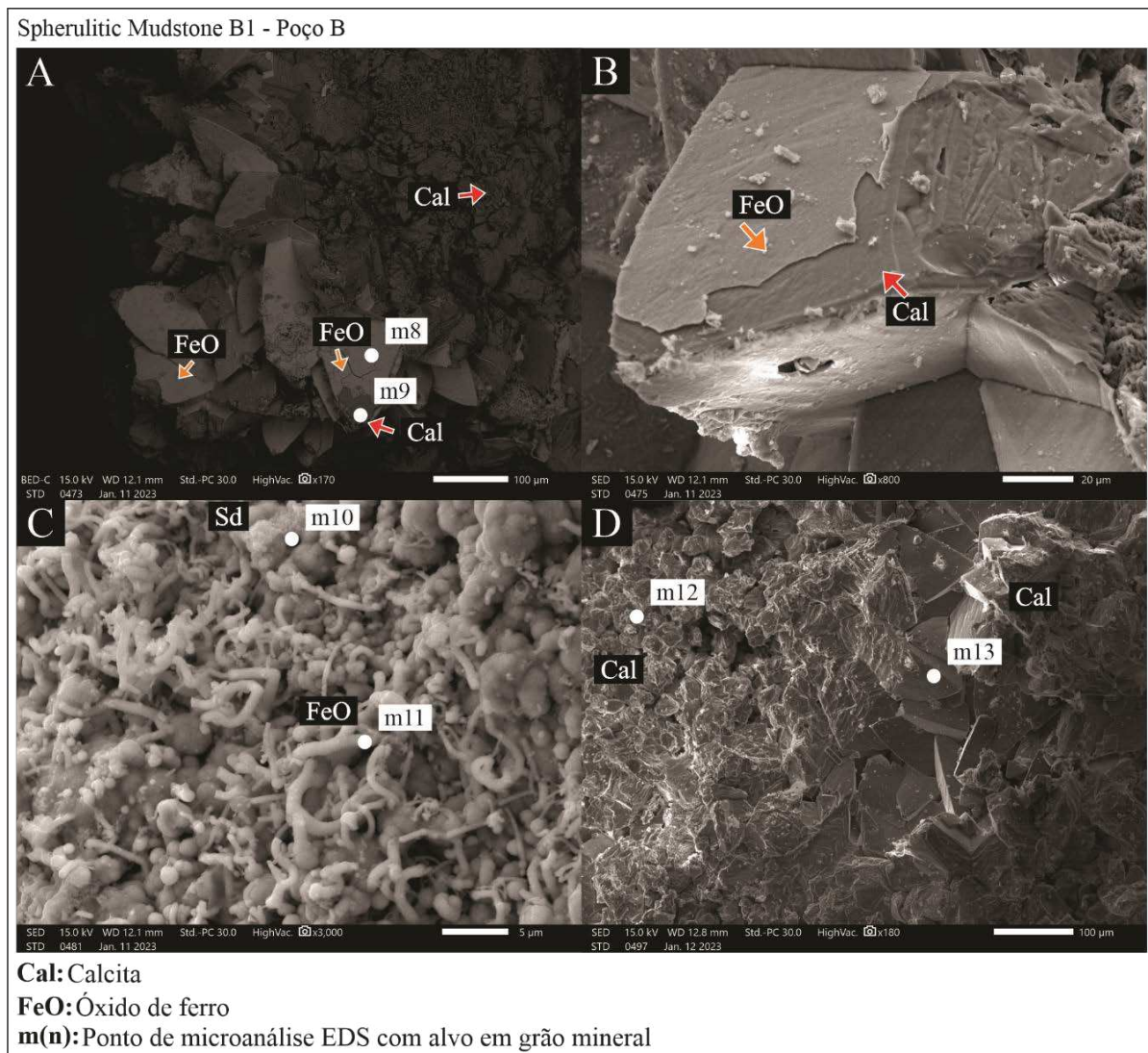


Figura 24. Imagens de alta resolução dos grãos de Calcita e suas feições associadas em uma amostra de Mudstone. **A.** Visão Geral dos grãos escalenoédricos de Calcita cimentados por óxido de ferro. **B.** Detalhe dos grãos de Calcita com película de óxido de ferro, feições de dissolução e porosidade intragranular. **C.** Morfologias de precipitação de óxido de ferro com aspectos botrioidal e cilíndrico/filamentoso. **D.** Diferentes estágios de alteração dos grãos de Calcita.

Em outra amostra de Spherulitic Mudstone do mesmo poço, também foram observados grãos escalenoédricos de Calcita alterados (**Figura 25.A.B**). Em maior resolução, esses grãos apresentam dissolução irregular, com aspecto corroído e porosidade intragranular (**Figura 25.B**). A silicificação nessa amostra foi identificada pelo contato entre minerais de composição calcítica e sílica microcristalina (**Figura 25.C**).

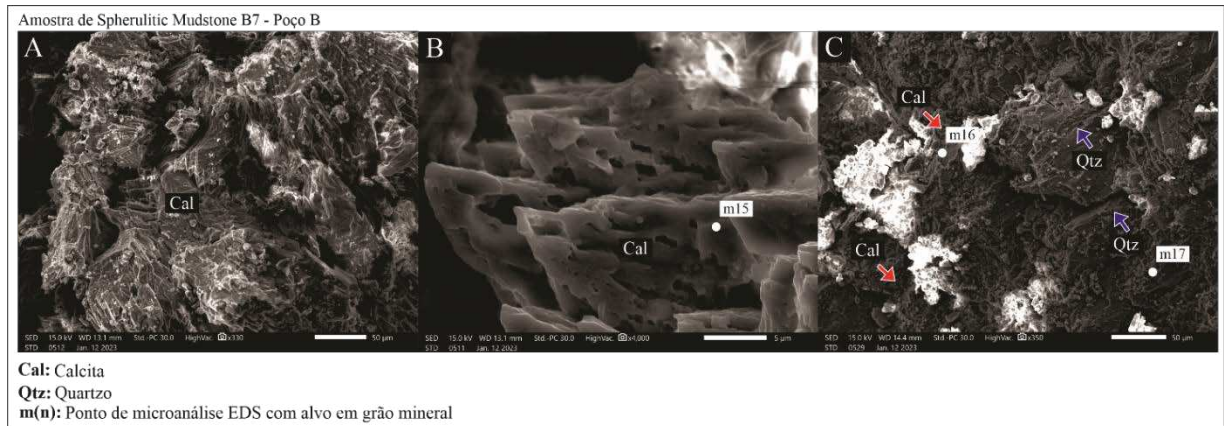


Figura 25. Imagens de alta resolução de grãos de Calcita e sílica microcristalina em uma amostra de Spherulitic Mudstone. **A.** Conjunto de grãos escalenoédricos de calcita alterados. **B.** Detalhe dos grãos escalenoédricos de calcita com feições de dissolução, aspecto corroído e porosidade intragranular. **C.** Silicificação na amostra, evidenciada pelo contato entre minerais de composição calcítica e sílica microcristalina.

A associação de sílica microcristalina e grãos romboédricos de Calcita também foi verificada em uma amostra de Mudstone, conforme exibido na **Figura 26.A**.

Grãos microcristalinos de Barita foram identificados recobrendo minerais carbonáticos, como mostrado na **Figura 26.B**. Os resultados da microanálise química confirmaram a presença de Barita, evidenciada pelos altos valores de bário e enxofre.

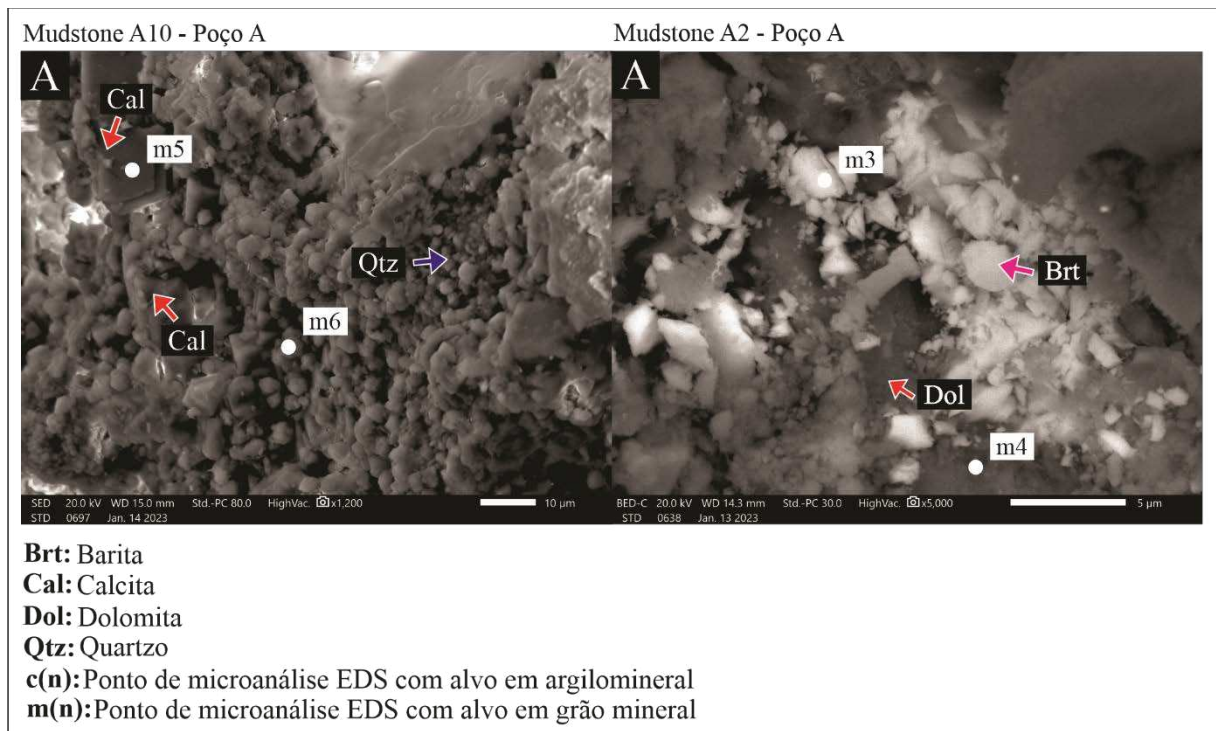


Figura 26. Imagens de alta resolução evidenciando silicificação e presença de grãos de Barita em amostras de Mudstone. **A.** Associação de sílica microcristalina com grãos romboédricos de Calcita. **B.** Grãos microcristalinos de Barita sobre mineral carbonático.

5.3 Mineralogia por Difração de Raios X

A mineralogia obtida pela análise de difração de raios X é caracterizada pela presença de argilominerais do tipo Ilita, Caulinita e argilominerais do grupo da Esmectita com baixo grau de cristalinidade. Outros minerais identificados nos difratogramas incluem Calcita, Dolomita, Quartzo, Pirita, Barita e Gipso.

Os padrões observados para a Ilita incluem valores de espaçamento basal (d_{001}) em torno de 9,80-10,15Å para os difratogramas das amostras secas (AD) e para as tratadas com etilenoglicol (EG). Quando aquecidas a 400°C e 550°C, as amostras contendo Ilita apresentam uma alteração muito discreta do espaçamento médio, próximo a 10Å, com um aumento relativo a 400°C e uma diminuição relativa a 500°C. A Ilita foi identificada nos difratogramas das amostras de Mudstone A2 e Mudstone B2, conforme as **Figuras 27 e 29**.

A Caulinita foi verificada nos difratogramas por meio dos padrões de reflexão do espaçamento basal (d_{001}) em aproximadamente 7,0Å-7,10Å, o qual permanece praticamente inalterado nas curvas das amostras secas (AD) e tratadas com etilenoglicol (EG). Quando aquecidas a 400°C e 550°C, o pico da Caulinita em torno de 7,0Å torna-se menos proeminente, especialmente em 400°C. A Caulinita foi identificada nas amostras de Spherulitic Mudstone B1 e Mudstone B2, conforme as **Figuras 28 e 29**.

O difratograma da amostra de Spherulitic Mudstone B1 evidenciou um pico largo e suave com espaçamento basal em torno de 13,36Å para a amostra seca (AD), que após tratamento com etilenoglicol (EG), apresentou uma pequena expansão para 14,41Å. Quando a amostra foi aquecida a 400°C e 500°C, o espaçamento foi reduzido para 12,76Å e 11,16Å respectivamente. Esse comportamento é compatível com a presença de argila interestratificada Ilita-Esmectita, conforme evidenciado na **Figura 28**.

A amostra de Mudstone A1 não apresentou nenhum pico de espaçamento relacionado com a presença de argilominerais (**Figura 30**).

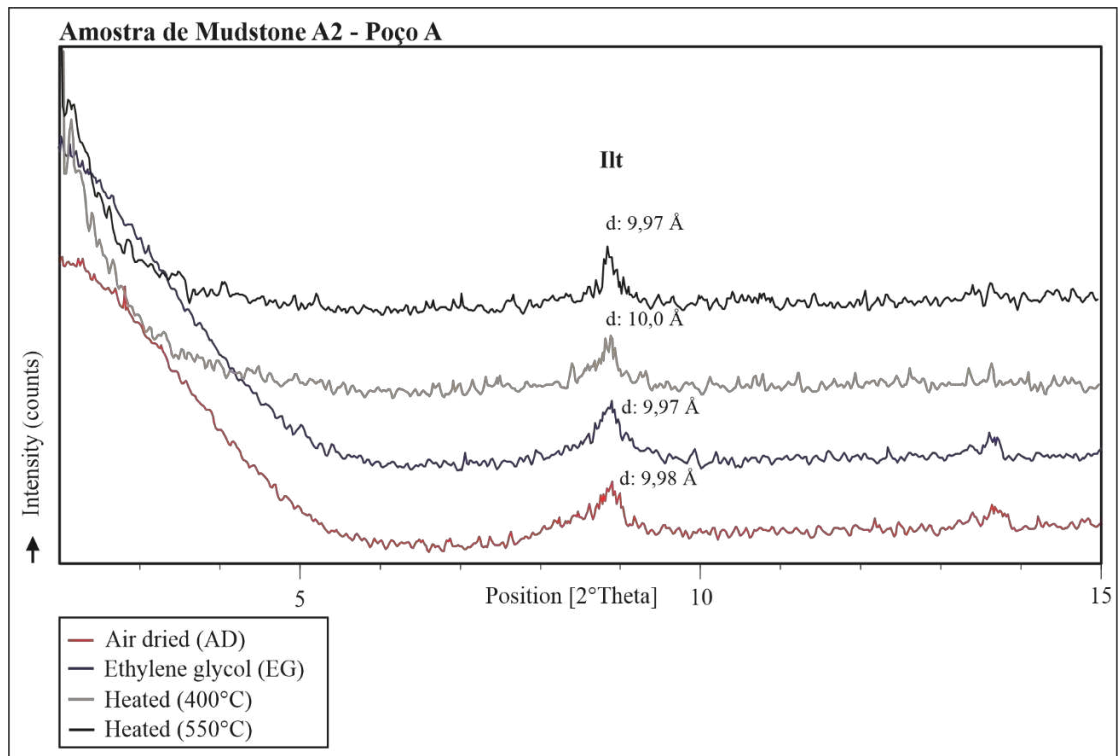


Figura 27. Difratoograma da amostra de Mudstone A2 com identificação do argilomineral Ilita, a partir das curvas da amostra seca naturalmente (AD), tratada com etilenoglicol (EG), aquecida a 400°C e aquecida a 550°C.

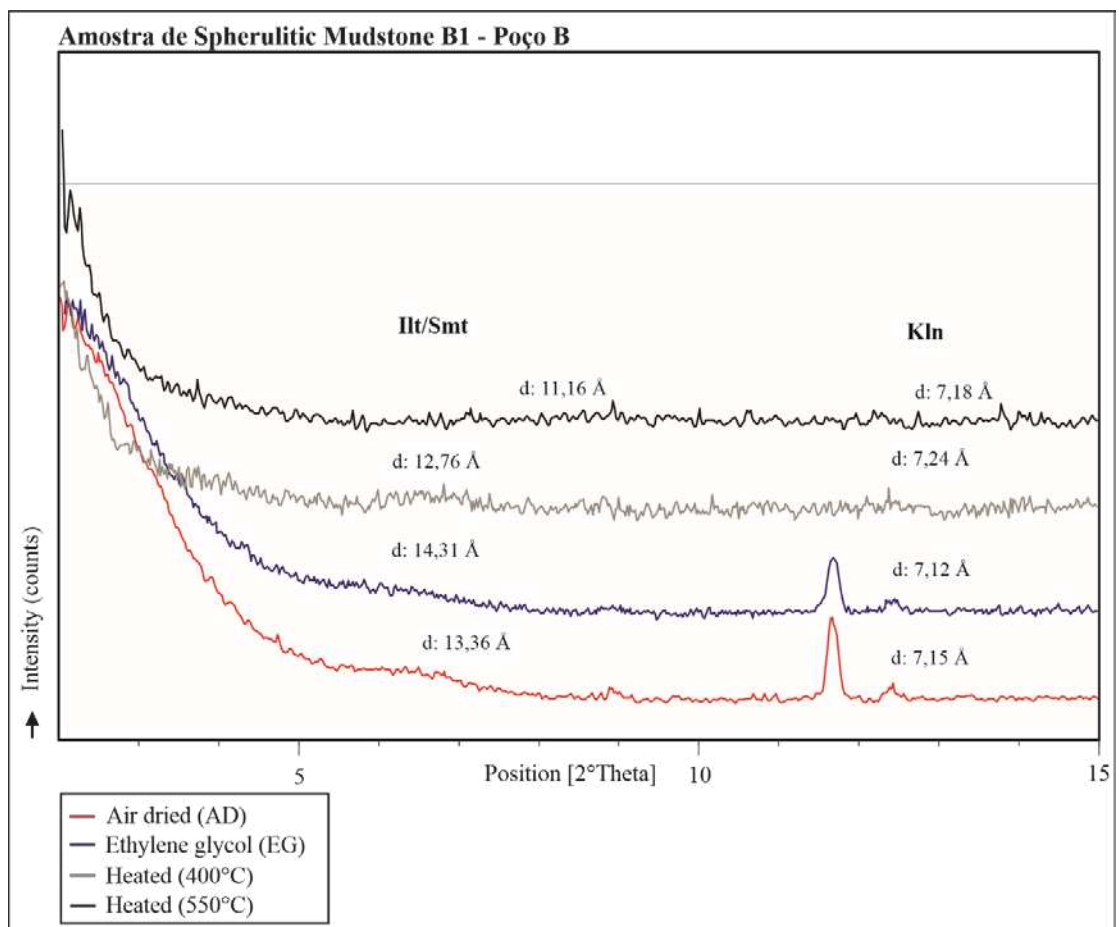


Figura 28. Difratoograma da amostra de Spherulitic Mudstone B1 com identificação dos argilominerais inter Ilita-Esmectita e Caulinita, a partir das curvas da amostra seca naturalmente (AD), tratada com etilenoglicol (EG), aquecida a 400°C e aquecida a 550°C.

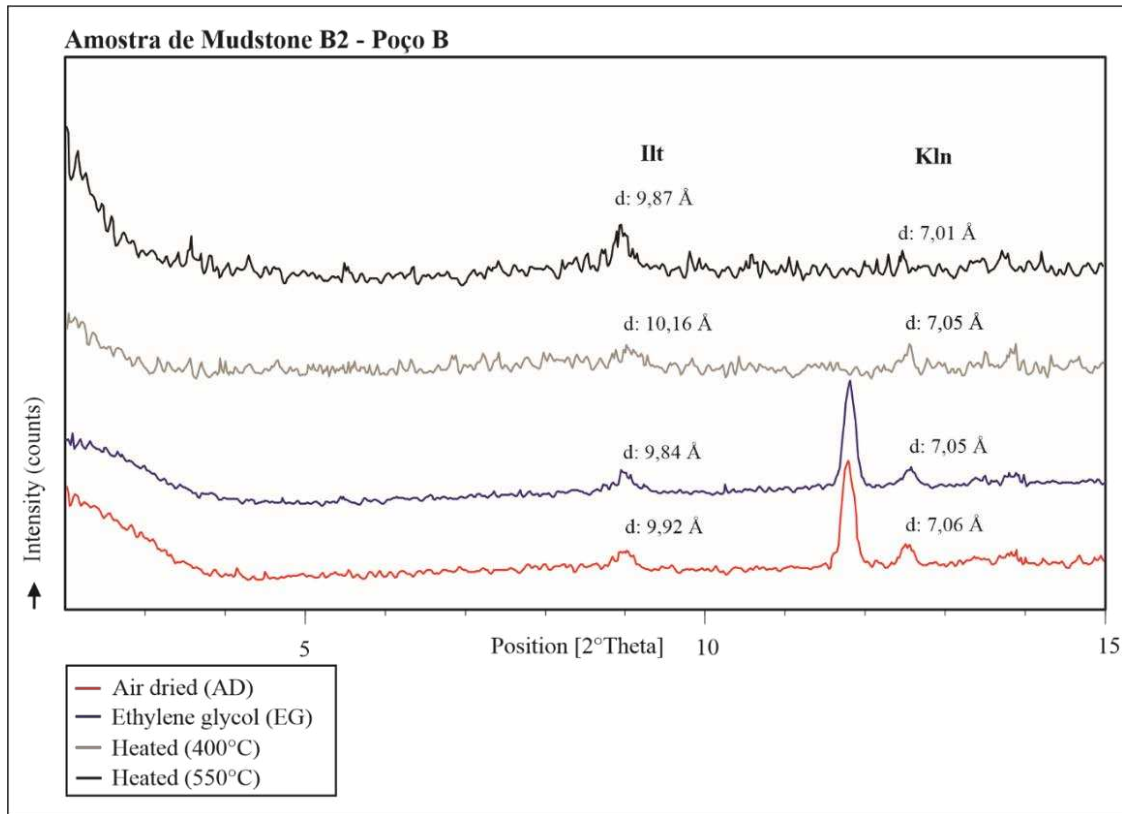


Figura 29. Difratoograma da amostra de Mudstone B2 com identificação dos argilominerais Ilita e Caulinita, a partir das curvas da amostra seca naturalmente (AD), tratada com etilenoglicol (EG), aquecida a 400°C e aquecida a 550°C.

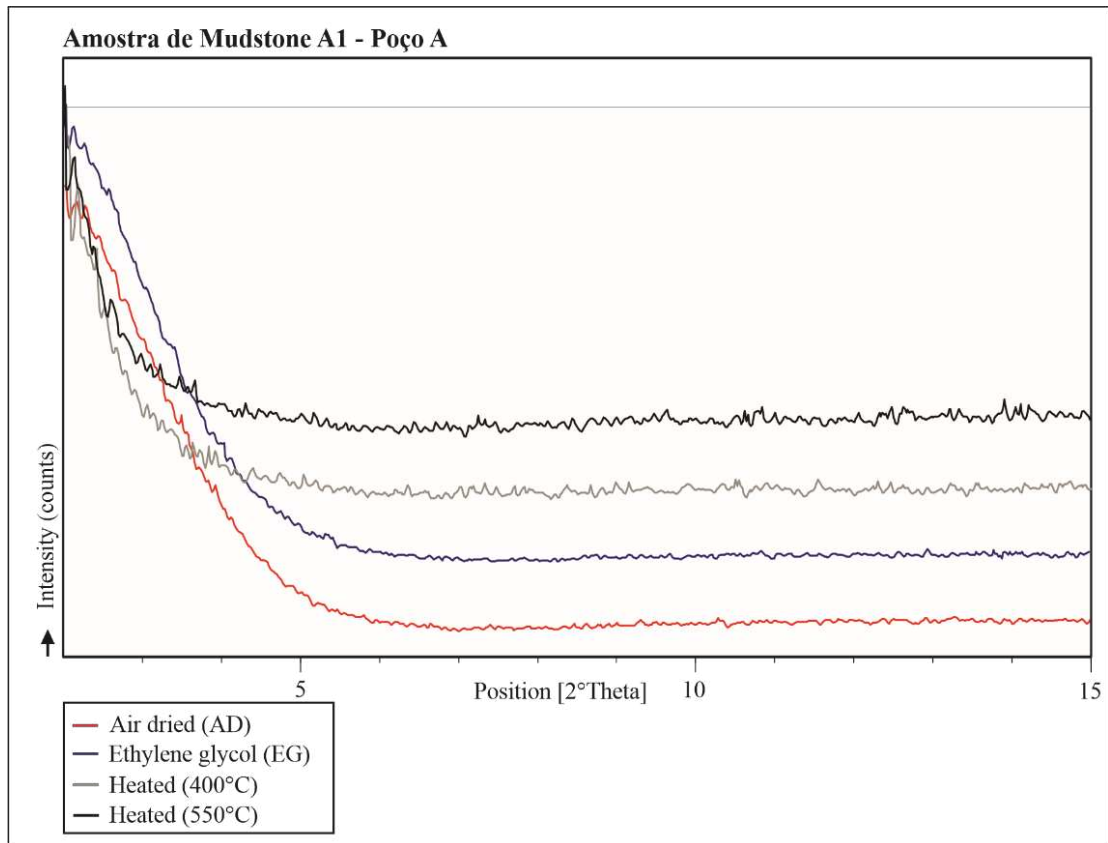


Figura 30. Difratoograma da amostra de Mudstone A1 com ausência de picos relacionados à presença de argilominerais, a partir das curvas da amostra seca naturalmente (AD), tratada com etilenoglicol (EG), aquecida a 400°C e aquecida a 550°C.

5.4 Assembleias de argilominerais

A partir da identificação das associações minerais nas amostras de rocha pelos diferentes métodos aplicados, foi possível definir três assembleias de argilominerais que ocorrem em diferentes posições estratigráficas da Formação Barra Velha nos poços da área de estudo.

- I) Esmectitas ricas em magnésio e ferro (Montmorilonita + Saponita + Vermiculita) + Corrensite (Clorita-Esmectita) + inter Ilita-Esmectita (I/S).
- II) Caulinita + Ilita + inter Ilita-Esmectita (I/S) + Montmorilonita.
- III) Saponita + Montmorilonita + Talco.

Como as análises realizadas são qualitativas, as assembleias foram definidas com base na presença das espécies de argilominerais conforme os métodos aplicados. A relação dos argilominerais identificados nas amostras por meio dos diferentes métodos pode ser visualizada na **Tabela 7**.

Tabela 7. Argilominerais identificados nas amostras através das análises de espectroscopia de refletância, MEV/EDS e DRX.

Amostra	Litofácies	Argilominerais (Espectroscopia de Refletância)	Argilominerais (MEV/EDS)	DRX
Poço A				
A1	Mudstone	Corrensite	Calcita + Corrensite	Ilita
A2	Mudstone	Corrensite	Ilita/Esmectita + Smt	
A4	Muddy spherulitestone	Vermiculita		
A5	Mudstone	Corrensite		
A7	Muddy spherulitestone	Corrensite		
A9	Mudstone	Corrensite	-	
A10	Mudstone	Montmorilonita + Saponita	Esmectita aluminosa	
A11	Spherulitic shrubstone with mud	Ilita + Montmorilonita		
A12	Grainstone	Caulinita + Montmorilonita		
A13	Grainstone	-	Esmectitas Magnesianas	
A14	Grainstone	Caulinita + Montmorilonita		
Poço B				
B1	Spherulitic mudstone	Gipso	Calcita + Óxido de Ferro	Caulinita + I/C Ilita + Caulinita
B2	Mudstone	Caulinita + Gipso		
B3	Mudstone	Gipso + Illita + Montmorilonita		
B3	Mudstone	Illita/Esmectita		
B4	Muddy spherulitestone	Montmorlonita		
B5	Muddy spherulitestone	Caulinita + Gipso		
B6	Spherulitic Mudstone	-	Argilomineral aluminoso	
B7	Muddy	-	Ilita/Esmectita + Ilita	
B7	spherulitestone/Spherulitestone	-		
B8	Muddy Spherulitestone	Corrensite	Ilita-Esmectita	
B9	Muddy Spherulitestone	Corrensite		
Poço C				
C1	Muddy spherulitestone	Saponita		
C2	Shrub spherulitestone/Muddy spherulitestone	Saponita + Montmorilonita		
C3	Muddy spherulitestone	Talco + Saponita		
C4	Shrubby spherulitestone with mud	Talco + Saponita		
C5	Spherulitic mudstone	Montmorilonita		
C6	Mudstone	Montmorilonita		

No poço A, verifica-se a presença das assembléias I e II, devido a maior incidência de argilominerais interestratificados, como a Corrensite e a Ilita-Esmectita, na porção superior da Formação Barra Velha em fácies Muddy spherulitestone e Mudstone. Já na porção inferior, predominam os argilominerais magnesianos ricos em alumínio como a Saponita e Montmorilonita, além de Ilita, Caulinita e inter Ilita-Esmectita (I/S), em litofácies de Perfil de Alteração e Grainstone.

A assembleia de argilominerais do poço A pode ser visualizada no perfil na **Figura 31**, que apresenta uma correlação com os perfis geofísicos de Calíper (CALI) e Raios Gama (GR), com as curvas geradas de Volume de Argila (VSH) e o Volume não reservatório (VNR). Além disso, são exibidas também as litofácies dos intervalos, os dados mineralógicos de difração de raios X (DRX) e o percentual de óxidos obtido por fluorescência de raios X (FRX).

No poço B, observa-se a presença das assembleias I e II, devido a maior incidência de argilominerais ricos em alumínio, como a Caulinita e a Ilita associadas ao mineral Gipso, e em menor proporção, também estão presentes a Montmorilonita, Corrensite e o argilomineral interestratificado Ilita-Esmectita (I/S) nas litofácies Muddy Spherulitestone, Spherulitic Mudstone e Mudstone. A assembleia de argilominerais ao longo da profundidade nos intervalos analisados pode ser visualizada na **Figura 32**, que exhibe a correlação com os perfis geofísicos de Calíper (CALI) e Raios Gama (GR), com as curvas geradas de Volume de Argila (VSH) e o Volume não reservatório (VNR). Além disso, são exibidas também as litofácies dos intervalos e o percentual de óxidos obtido por fluorescência de raios X (FRX).

A assembleia de argilominerais do poço C é caracterizada pela associação de Saponita, Talco e Montmorilonita, principalmente na litofácies Shrubby Spherulitestone com lama, como pode ser visualizado no esquema do perfil do poço C da **Figura 34**. Nesse esquema é possível verificar a distribuição dos argilominerais ao longo da profundidade, em associação com os perfis geofísicos de Calíper (CALI) e de Raios Gama (GR), com as curvas geradas de Volume de Argila (VSH) e Volume não reservatório (VNR), além dos dados de litofácies e percentual de óxidos por fluorescência de raios X (FRX).

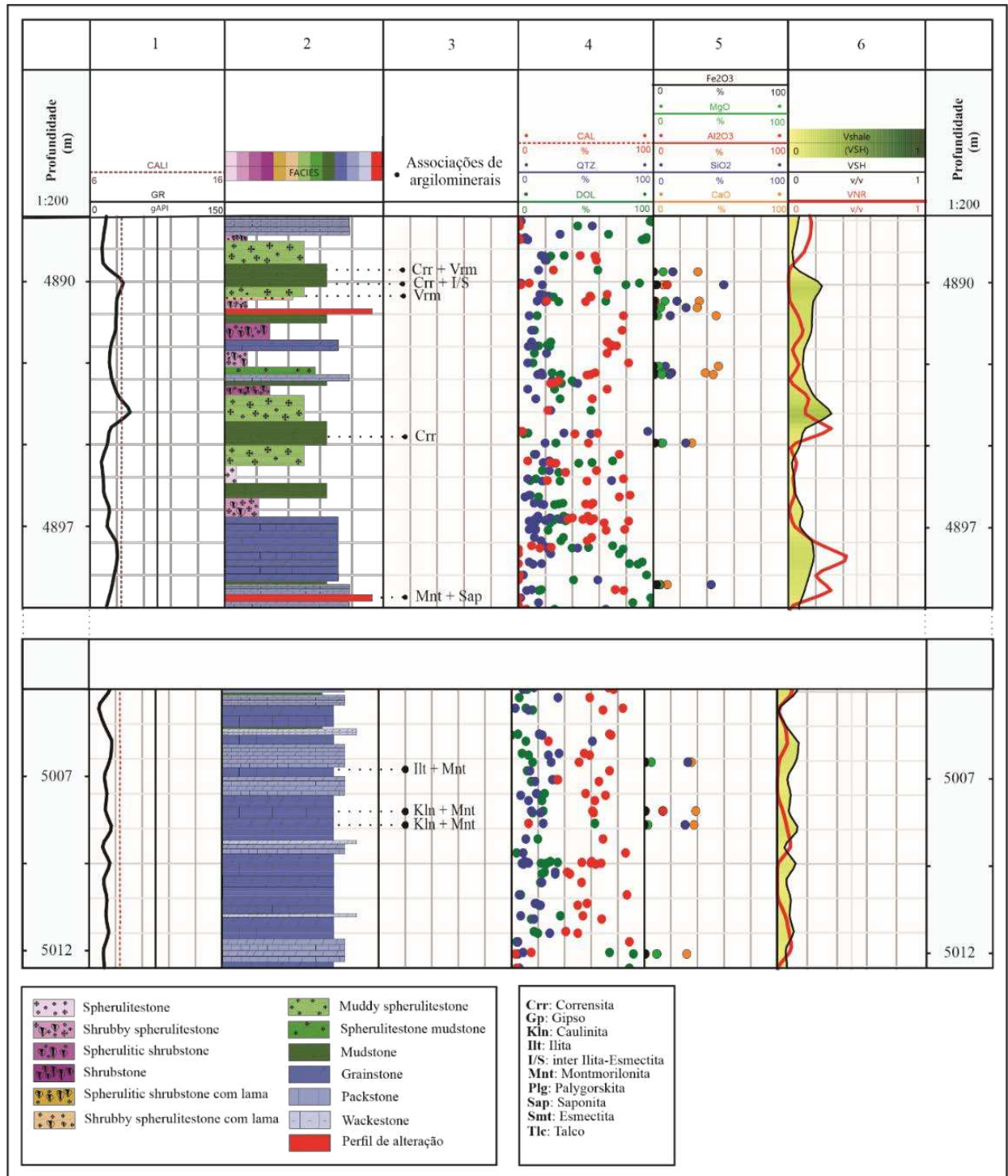


Figura 31. Esquema do perfil do poço A, com as assembleias de argilominerais, em associação com os perfis geofísicos de Calíper (CALI) e de Raios Gama (GR), dados de litofácies, dados mineralógicos de difração de raios X (DRX), dados de óxidos obtidos por fluorescência de raios X (FRX) e as curvas de Volume de Argila (VSH) e Volume não reservatório (VNR).

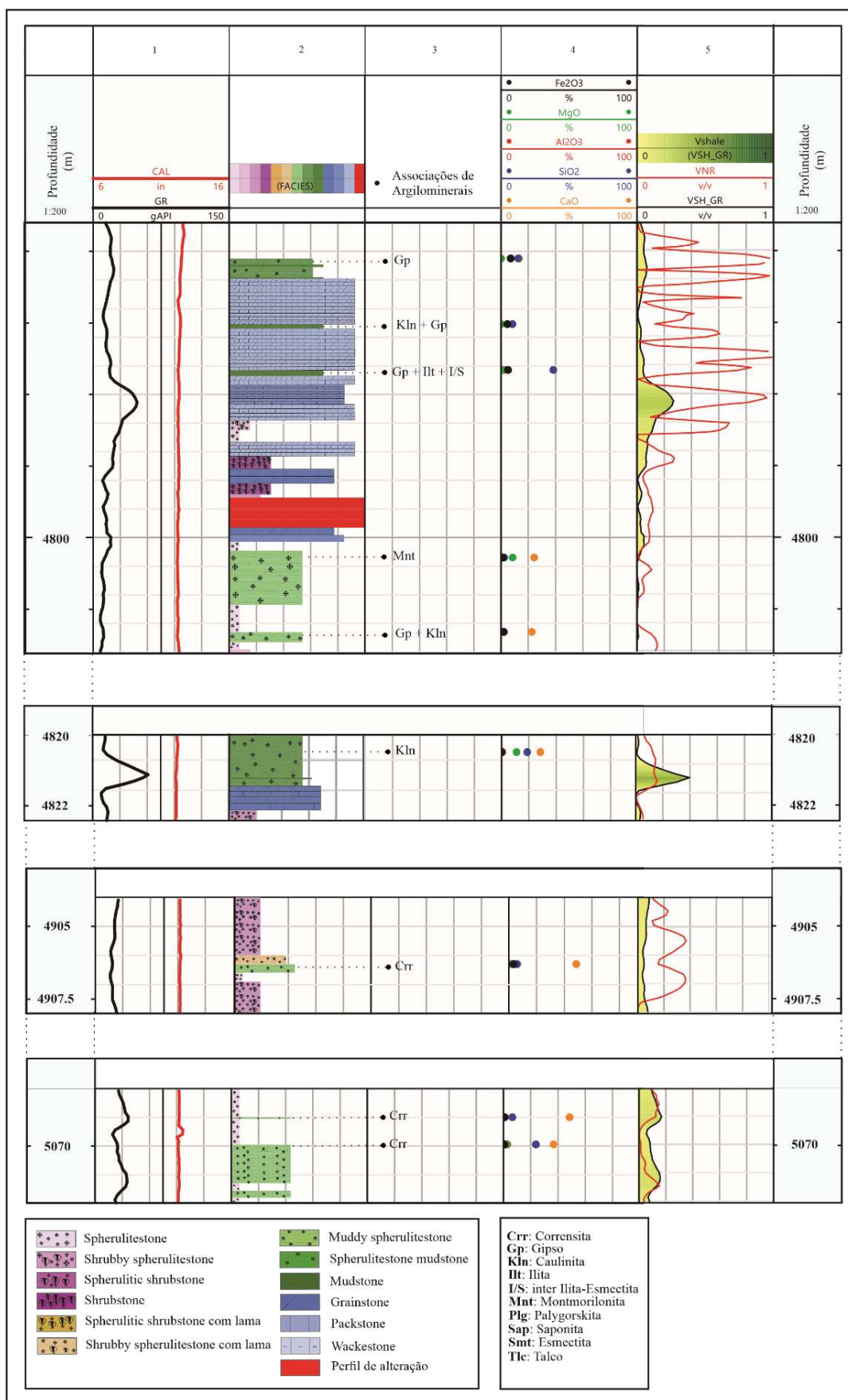


Figura 32. Esquema do perfil do poço B, com as assembleias de argilominerais, em associação com os perfis geofísicos de Calíper (CAL) e de Raios Gama (GR), dados de litofácies, dados de óxidos obtidos por fluorescência de raios X (FRX) e as curvas de Volume de Argila (VSH) e Volume não reservatório (VNR).

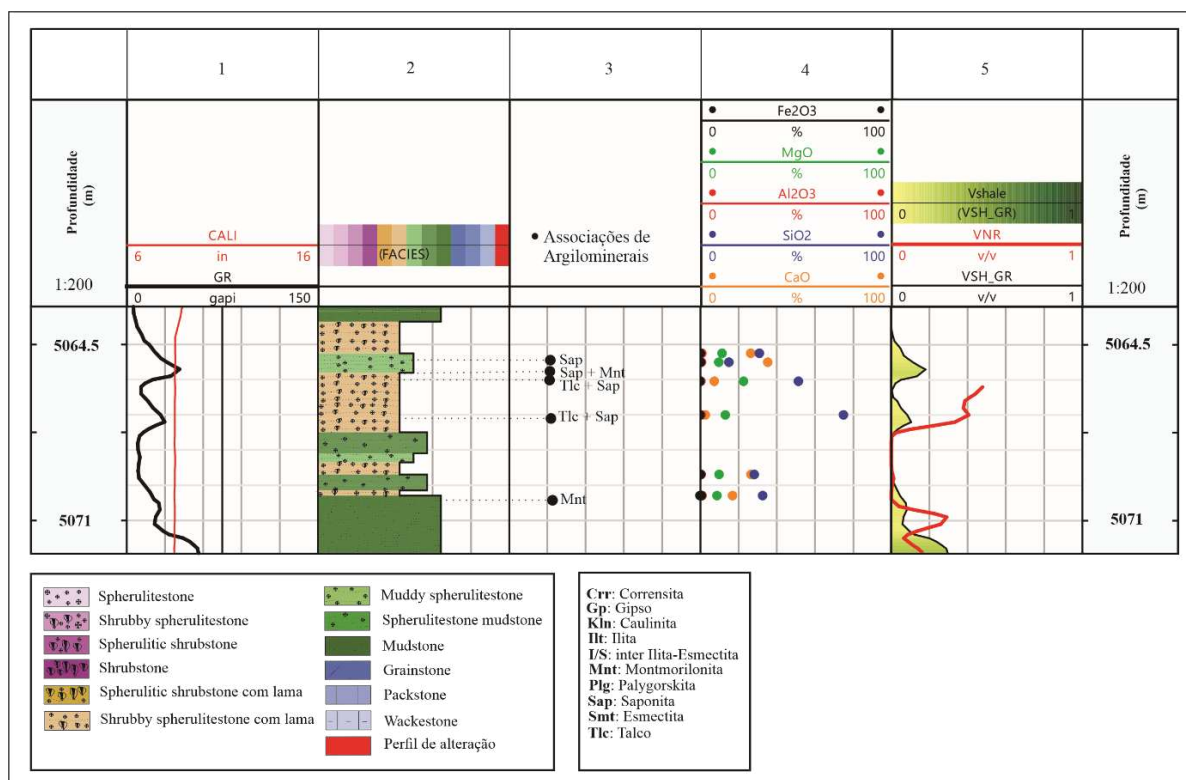


Figura 33. Esquema do perfil do poço C, com as assembleias de argilominerais, em associação com os perfis geofísicos de Calíper (CALI) e de Raios Gama (GR), dados de litofácies, dados de óxidos obtidos por fluorescência de raios X (FRX) e as curvas de Volume de Argila (VSH) e Volume não reservatório (VNR).

6. DISCUSSÕES

6.1 Considerações sobre a mineralogia dos argilominerais

As espécies de argilominerais identificadas neste estudo diferem, de maneira geral, da mineralogia proposta aos argilominerais da matriz singenética das rochas carbonáticas da Formação Barra Velha.

Os argilominerais altamente magnesianos, como Estevensita, Kerolita, Sepiolita e Talco, são considerados os principais constituintes da matriz singenética e do substrato sobre o qual os esferulitos e shrubs precipitaram no paleoambiente lacustre associado à Formação Barra Velha (Wright & Barnett 2015, Herlinger *et al.* 2017, Lima & De Ros 2019, Gomes *et al.* 2020, Da Silva *et al.* 2021, Netto *et al.* 2022).

Dentre esses minerais, o Talco é o único argilomineral altamente magnesiano, livre de alumínio, atribuído à matriz singenética, que foi verificado nas amostras por meio da técnica de espectroscopia de refletância. Esse argilomineral é frequentemente associado à Kerolita devido à alta semelhança estrutural e composição química entre ambos. No entanto, diferentemente da Kerolita, o Talco não contém água em sua estrutura e nem possui propriedades expansivas (Pozo & Galán 2015, Pozo & Calvo 2018).

Neste estudo, foram identificados argilominerais com alto teor de alumínio, como a Caulinita, a Ilita e o argilomineral interestratificado Ilita-Esmectita (I/S) por meio das técnicas MEV/EDS, espectroscopia de reflectância e difração de raios X (DRX). Esses argilominerais não magnesianos já foram relatados por Gomes *et al.* (2020) como componentes presentes na mineralogia da Formação Barra Velha e como bastante frequentes, mas de baixa representatividade volumétrica segundo Herlinger *et al.* (2017).

A Saponita e a Montmorilonita foram os argilominerais do grupo das Esmectitas identificados neste estudo. No entanto, esses minerais se distinguem por conter o alumínio como elemento fundamental em sua composição química e estrutura (Meunier 2005, Brigatti *et al.* 2006). A Saponita, uma esmectita trioctaédrica como a Estevensita, que foi previamente identificada em intercalação com a Saponita em intervalos da Formação Barra Velha, associada à incidência de constituintes detríticos, como micas (biotita e muscovita), quartzo detrítico, feldspatos e fragmentos de rocha, conforme os estudos de Carramal *et al.* (2022) e Netto *et al.* (2022).

Os argilominerais interestratificados, como a Ilita-Esmectita e Clorita-Esmectita (Corrensita) formam-se pelo empilhamento alternado das camadas dos diferentes argilominerais constituintes. Inicialmente, o empilhamento e/ou interestratificação ocorre de

forma aleatória, e pode se tornar mais ordenado conforme a evolução diagenética, resultando na formação do argilomineral mais estável sob as novas condições físico-químicas. Com isso, há uma redução dos defeitos e da tensão na rede cristalina do mineral, assim como uma diminuição na variabilidade da composição química. Para que ocorra a interestratificação é necessária a disponibilidade de íons, circulação de fluidos e alterações nas condições de temperatura e pressão (Meunier 2005, Merriman 2005, 2006, Galán e Ferrel, 2013).

O argilomineral interestratificado Ilita-Esmectita (I/S) é gerado a partir do processo de ilitização, que envolve a interestratificação inicial das camadas de Esmectitas (dioctaédricas) com Ilita (dioctaédrica). Esse processo é favorecido sob condições de alta disponibilidade de potássio, com substituições de alumínio por silício, resultando na transformação gradual das Esmectitas em Ilita, sob o aumento de pressão e de temperatura (Meunier 2005, Merriman 2005, 2006, Galán e Ferrel, 2013).

A Corrensita, por sua vez, é gerada pelo processo de cloritização, que envolve uma interestratificação das camadas de Clorita (trioctaédrica) com camadas de Esmectitas/Vermiculita (trioctaédricas). O processo envolve perda de Fe^{3+} e Mg^{2+} pela Esmectita e a transformação gradual em Clorita, conforme as alterações de temperatura, pressão e circulação de fluidos (Merriman 2005, 2006, Galán & Ferrel 2013, Mosser-Ruck *et al.* 2016).

Altos teores de ferro são essenciais no processo de cloritização, e as maiores taxas de transformação para clorita são controladas pela relação Fe/Mg dos fluidos e da formação rochosa (Mosser-Ruck *et al.* 2016).

O estudo de Merriman, (2006) propôs as seguintes reações de ilitização e cloritização, conforme as séries dioctaédrica e trioctaédrica:

- **Reação 1. Série dioctaédrica (2:1):** Esmectitas > inter Ilita-Esmectita (I/S) > Ilita > Muscovita.)
- **Reação 2. Série trioctaédrica (2:1):** Saponita ou Esmectitas (Mg, Fe) > Clorita-Esmectita (C/S) ou Vermiculita-Clorita (Corrensita) > Clorita.

6.2 Processos de gênese dos argilominerais da Formação Barra Velha

A ausência dos argilominerais magnesianos atribuídos à matriz singenética na área de estudo, especificamente nos poços A e B, pode ser justificada por processos de dissolução, precipitação dos argilominerais, limitações das técnicas aplicadas neste estudo e pela ausência de amostras com alto teor desses argilominerais.

Os processos eodiagenéticos e mesodiagenéticos de silicificação, dolomitização e recristalização de Calcita são considerados agentes de dissolução e substituição da matriz

singenética no sistema Pré-Sal em geral e na Formação Barra Velha (Herlinger *et al.* 2017, Lima & De Ros, 2019, Lima *et al.* 2020, Gomes *et al.* 2020).

O processo de silicificação foi constatado nos três poços da área de estudo através da ocorrência de quartzo microcristalino e maciço, pelos altos teores de SiO₂ obtidos por fluorescência de raios X (FRX) e pela identificação de quartzo na difração de raios X (DRX). O processo de dolomitização foi verificado pela identificação de Dolomita na espectroscopia de reflectância e nos resultados de DRX, assim como pelo reconhecimento de grãos romboédricos de Dolomita na análise de MEV/EDS. Cristais bem definidos de Calcita com hábito romboédrico e escalenoédrico também indicam a recristalização de Calcita na área de estudo.

Além disso, os estudos de Carramal *et al.* (2022) e Carvalho *et al.* (2022) estabeleceram uma relação entre a posição estrutural dos poços na Bacia de Santos e a intensidade dos processos diagenéticos na Formação Barra Velha. Essa relação sugere que poços localizados em altos estruturais são mais suscetíveis a processos diagenéticos intensos, facilitados pela presença de falhas e fraturas e, conseqüentemente uma maior circulação de fluidos. Já os poços localizados em baixos estruturais são menos propensos à ação desses processos e possuem maior capacidade de preservação dos argilominerais magnesianos da matriz singenética.

Além disso, os argilominerais magnesianos Estevensita, Kerolita, Talco e Kerolita são considerados quimicamente instáveis, mesmo sob pequenas variações nas condições físico-químicas do ambiente, como alterações no pH, taxas Si/Mg, salinidade e teor de gás carbônico (CO₂) dissolvido (Pozo e Casas, 1999; Calvo e Pozo, 2015; Pozo e Galán, 2015). Essa reatividade química fundamenta a possibilidade da dissolução congruente desses argilominerais sem a formação de produtos secundários, conforme referido por Tosca & Wright (2015).

A precipitação e o acúmulo dos argilominerais magnesianos também variam conforme a localização estrutural do paleoambiente lacustre, segundo Gomes (2021). Paleoprofundidades relacionadas a baixos estruturais proporcionaram condições de alta alcalinidade, alta atividade de sílica e disponibilidade de magnésio, favorecendo a precipitação dos argilominerais magnesianos associados à matriz singenética (Calvo & Pozo 2015, Wright & Barnett 2015, Herlinger *et al.* 2017, Pozo & Calvo 2018, Lima & De Ros 2019, Gomes *et al.* 2020). Por outro lado, paleoprofundidades relacionadas a altos estruturais eram propensas a maior circulação de CO₂, à entrada de material detrítico e processos de retrabalhamento que não forneceram condições adequadas para a precipitação ou preservação desses argilominerais (Pozo & Galán 2015, Calvo & Pozo 2015, Lima & De Ros 2019, Gomes *et al.* 2020).

O poço A está localizado em um alto estrutural, e a presença dos argilominerais interestratificados Illita-Esmectita e Corrensita em suas amostras, corrobora para uma maior incidência dos processos diagenéticos, em relação a posição estrutural conforme Carramal *et al.* (2022) e Carvalho *et al.* (2022).

O argilomineral Talco foi identificado por espectroscopia de reflectância no poço C e integra a assembleia de argilominerais III. Sua identificação constitui uma evidência direta da presença da matriz singenética magnesiana nesse intervalo. Nas amostras que contém o Talco, a matriz singenética envolve os componentes esferulíticos em litofácies Spherulitestone com lama e atua como matriz em litofácies Shrubby spherulitestone com lama

Os argilominerais magnesianos com teores médios a altos de alumínio, como a Montmorilonita e a Saponita ocorrem em todos os poços da área de estudo e integram as assembleias de argilominerais I, II e III. Esses argilominerais indicam condições de alta disponibilidade de alumínio, possivelmente fornecida por entrada de material detrítico no paleoambiente lacustre. A gênese desses minerais é frequentemente associada a processos de transformação de minerais precursores, como a Estevensita e/ou por neoformação a partir de soluções ricas em alumínio (Pozo e Calvo, 2015; Pozo e Calvo, 2018).

Os trabalhos de Silva *et al.* (2021) e Netto *et al.* (2022) identificaram Esmectitas ricas em alumínio como a Saponita e a Palygorskita na Formação Barra Velha. Esses argilominerais foram considerados de origem autigênica, gerados por processos de transformação, em condições de maior disponibilidade de alumínio, como através da entrada de material detrítico no lago em climas mais úmidos e/ou até por alteração de minerais de rochas vulcânicas (Netto *et al.*, 2022).

A morfologia reconhecida para as Esmectitas (Montmorilonita, Saponita e Hectorita) neste estudo pela Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um critério que favorece a origem autigênica desses argilominerais. Uma vez que a morfologia é bem desenvolvida e não apresenta evidências que indiquem abrasão nem fragmentação, como seria o caso de argilominerais herdados de origem detrítica.

As morfologias típicas das Esmectitas são caracterizadas por agregados de partículas em forma de folhas com contornos ondulados, as quais geram formas conhecidas como “favo de mel” e/ou “formato de rosa”. Na **Figura 34**, é possível visualizar a correlação entre as morfologias das Esmectitas da Formação Barra Velha com morfologias atribuídas às Esmectitas na literatura.

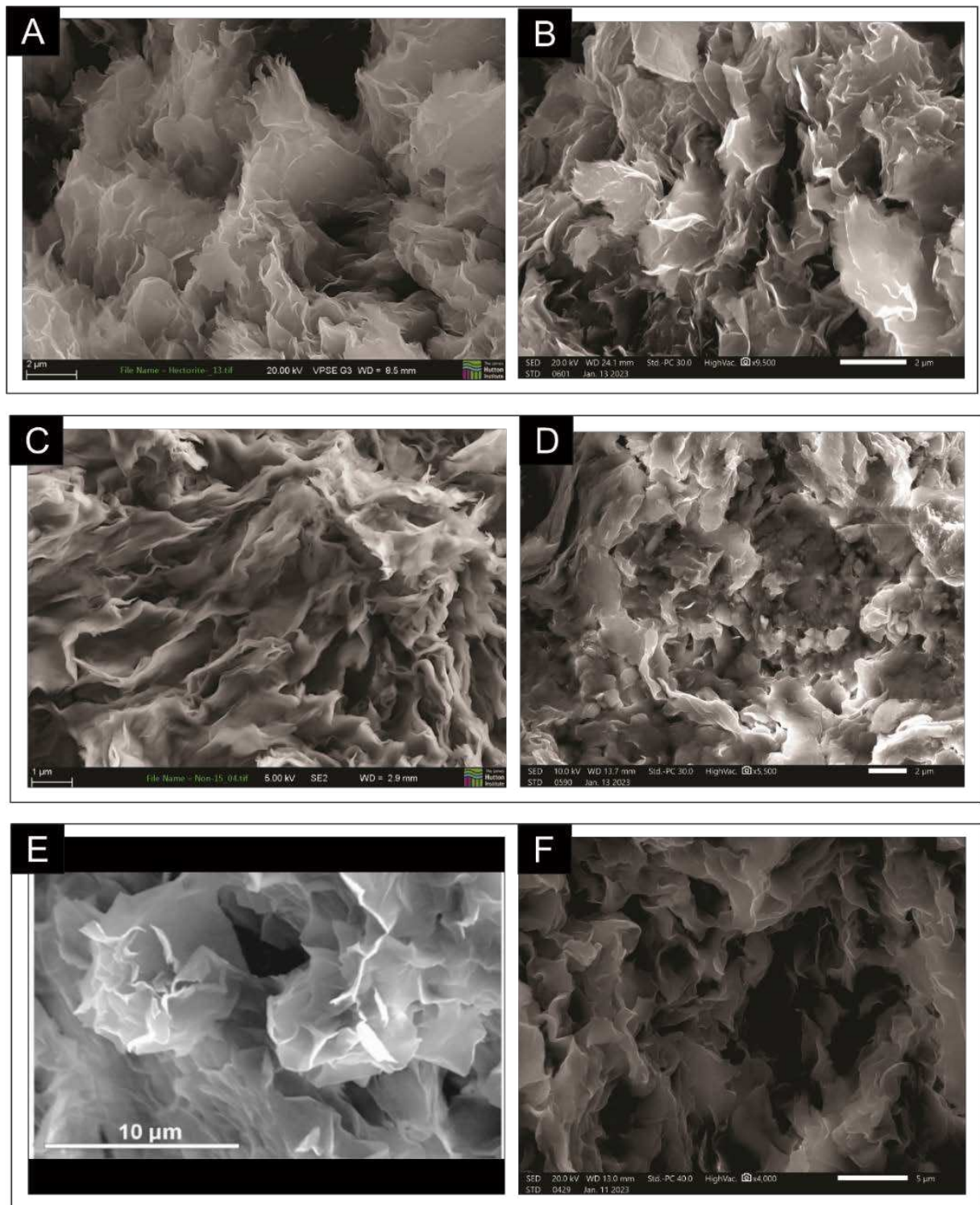


Figura 34. A. Morfologia do argilomineral Hectorita (Fonte: Laura-Jane Strachan, James Hutton Institute). B. Morfologia do argilomineral Hectorita da Formação Barra Velha. Amostra B7. C. Morfologia do argilomineral Nontronita. (Fonte: Strachan and Delbos, James Hutton Institute). D. Morfologia do argilomineral da Formação Barra Velha. Amostra B7. E. Morfologia do argilomineral Montmorillonita. (Fonte: García-Romero et al., 2007). F: Morfologia do argilomineral Montmorillonita da Formação Barra Velha. Amostra A13.

Os argilominerais interestratificados Ilita/Esmectita e Corrensita (Clorita/Esmectita) foram identificados tanto pela técnica de espectroscopia de reflectância quanto pela técnica MEV/EDS e integram as assembleias de argilominerais I e II. Nas

microtexturas obtidas pela MEV/EDS, verificou-se a associação desses argilominerais com minerais incomuns para rochas carbonáticas, como a Barita, Pirita e nanopartículas de óxido de titânio.

Dentre as microtexturas constatadas, a substituição da matriz argilosa por Pirita microcristalina foi verificada no poço A, assim como em outros estudos do Pré-Sal (Herlinger *et al.*, 2017; Lima *et al.*, 2020). No entanto, a matriz circundante não é composta por argilominerais magnesianos singenéticos, uma vez que os resultados químicos elementares do alvo na matriz exibem altos teores de silício, alumínio e potássio e pouco teor de magnésio conforme a **Figura 35**.

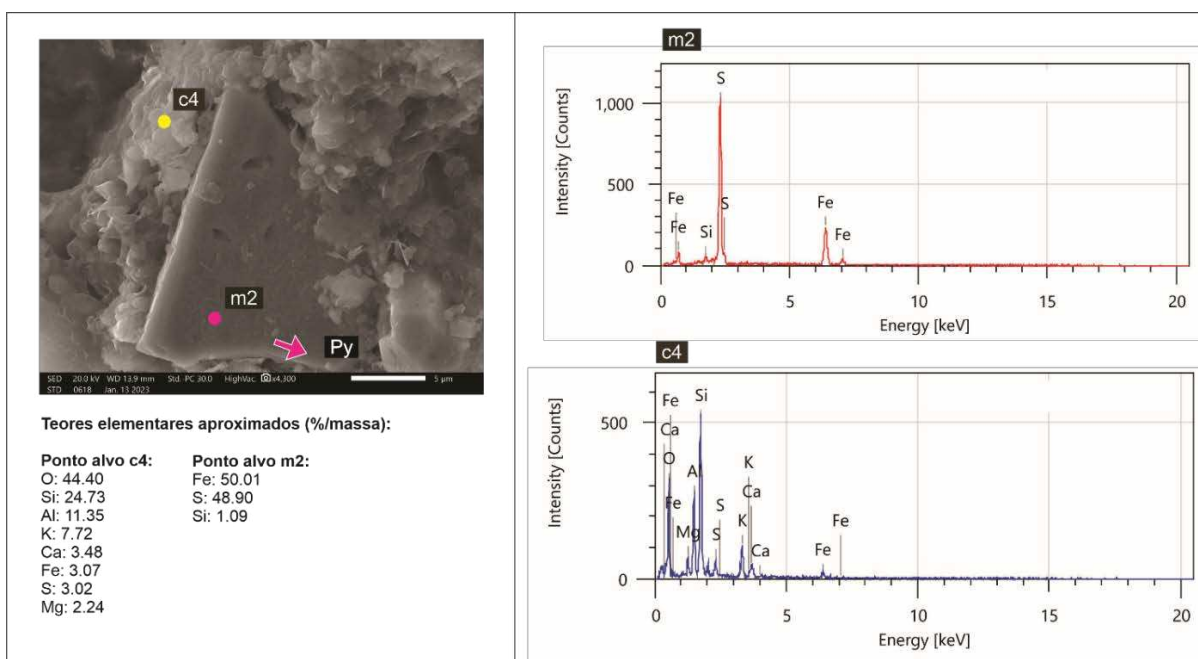


Figura 35. Imagem de alta resolução com textura de Pirita substituindo a matriz composta por argilominerais, associada aos resultados químicos elementares dos alvos m2 e c4.

Segundo o estudo realizado por Lima *et al.* (2020) com análises de inclusões fluidas, a paragênese mineral composta por Dolomita “*Saddle*”, Calcita macrocristalina, mega Quartzo, Sr-Barita, Celestina, Fluorita, Dickita, Esfarelita e outros sulfetos metálicos, foi definida como de origem hidrotermal. No sistema Pré-Sal a alteração hidrotermal dos reservatórios carbonáticos é classificada como posterior aos processos eodiagenéticos de dolomitização e silicificação (Lima & De Ros, 2019; Lima *et al.*, 2020).

A composição dos fluidos hidrotermais da Bacia de Campos foi definida como derivada da interação do embasamento granítico gnáissico, da sucessão sedimentar da fase rifte, dos magmatismos do Cretáceo Superior e do Paleógeno, além da possível ascensão e exumação da astenosfera (Lima & De Ros, 2019; Lima *et al.*, 2020).

A gênese dos argilominerais interestratificados Ilita-Esmectita e Corrensite está relacionada com os processos de ilitização e cloritização, respectivamente, que podem ocorrer sob condições diagenéticas e/ou por alteração hidrotermal.

No entanto, a associação dos argilominerais interestratificados com as espécies minerais relacionadas aos processos hidrotermais (Pirita, Barita, Óxido de titânio) é uma evidência que favorece a origem hidrotermal para a formação desses argilominerais.

Além disso, os processos de ilitização e cloritização necessitam da disponibilidade dos íons de potássio e de ferro, os quais poderiam ser fornecidos pelos fluidos hidrotermais.

Como os fluidos hidrotermais no Pré-Sal resultam da interação de diversas fontes ígneas, é provável que esse sistema hidrotermal seja classificado como intermediário na classificação dos sistemas hidrotermais da **Figura 36**. As zonas minerais de formação de argilominerais interestratificados I/S (Ilita-Esmectita) e C/S (Corrensite) também se encontram nessa faixa da alteração.

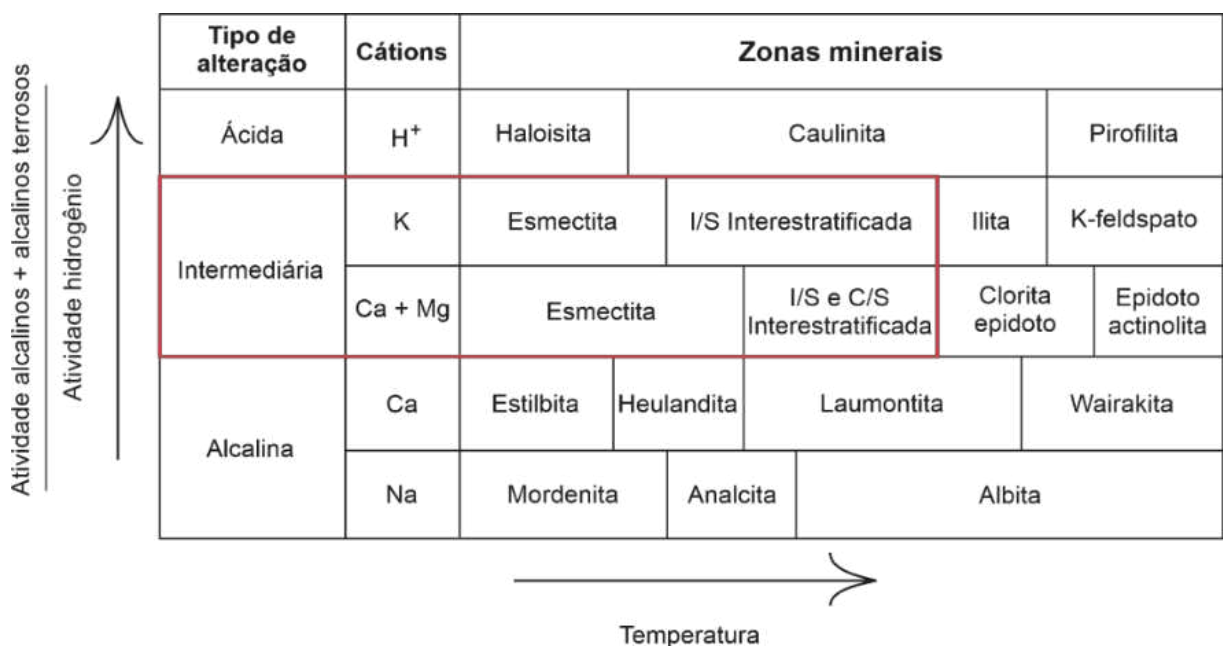


Figura 36. Diagrama de classificações de sistemas hidrotermais e zonas minerais associadas (Modificado de Meunier, 2005).

Dessa forma, a assembleia de argilominerais I, composta pela combinação de argilominerais interestratificados e esmectitas ricas em magnésio e ferro, é proposta como indicativa de intervalos submetidos a entrada de material detrítico e posterior alteração hidrotermal na Formação Barra Velha.

Essa assembleia é presente no intervalo superior da Formação Barra Velha do poço A e no intervalo intermediário a inferior da formação no poço B. Também foi reconhecida uma feição macroscópica indicativa da alteração hidrotermal na área de estudo, a qual consiste na matriz lamítica esverdeada nas amostras. Uma vez que amostras com essa feição resultaram

num padrão espectral muito semelhante, que evidencia a presença de Corrensite, como pode ser visualizado na **Figura 37**.

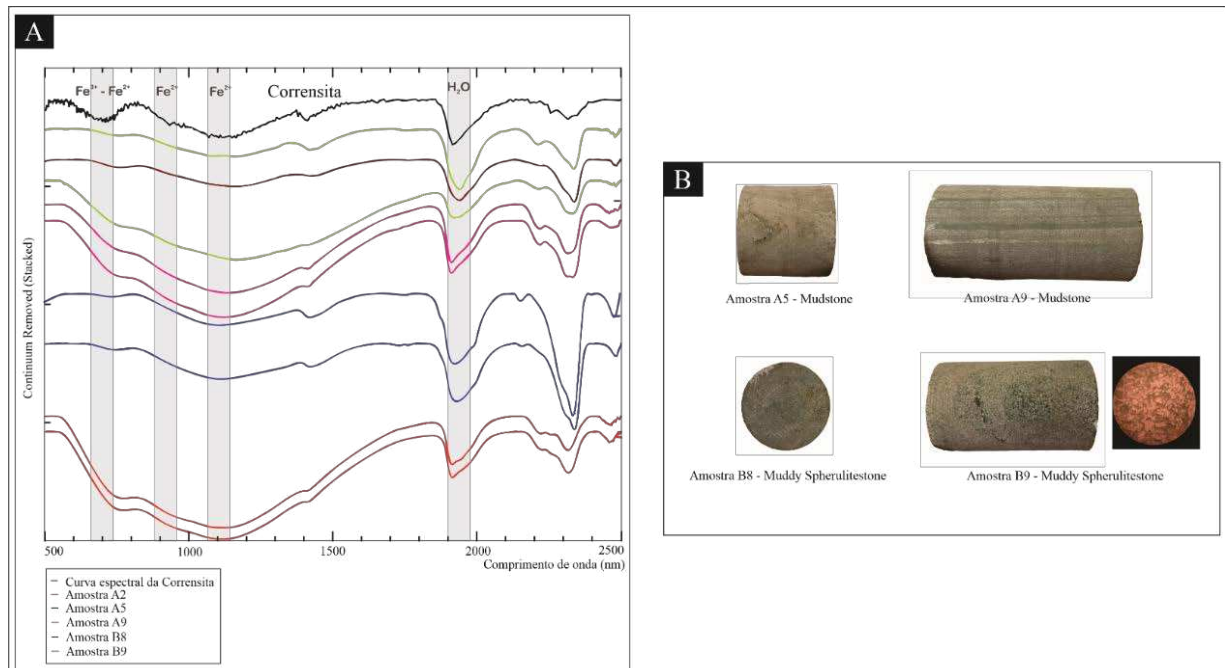


Figura 37. A. Correlação dos espectros de laboratório das amostras da Formação Barra Velha com o espectro mineral de referência para a Corrensite. **B.** Fotografias dos plugues com evidência da feição de matriz laminfíca esverdeada.

A assembleia de argilominerais II, composta por argilominerais com alto teor de alumínio, como a Caulinita e Ilita, associadas a Montmorilonita e inter Ilita-Esmectita, ocorre nos poços A e B, nos intervalos inferior e superior da Formação Barra Velha, respectivamente.

A Caulinita e a Ilita são argilominerais ricos em alumínio, com composição típica de material detrítico continental. A sua gênese pode estar associada a entrada de material detrítico continental contemporânea à climas relativamente mais úmidos e consequentemente, maiores graus de intemperismo e alteração química (Gomes 2021).

No entanto, a gênese da Ilita também pode estar associada a um estágio avançado da ilitização, onde a transformação de Esmectita em Ilita encontra-se num estado avançado, conforme a série dioctaédrica da sequência diagenética proposta por Merriman (2006). A Caulinita também pode ter sido originada por alteração hidrotermal, que ocorreu em porções mais silicificadas da Formação Barra Velha e, que localmente o tipo de alteração tenha a característica de um sistema ácido conforme a classificação dos sistemas de Meunier (2005) da **Figura 36**.

O Gipso ocorre como um mineral frequente no poço B, junto da assembleia de argilominerais II. Sua associação com os minerais carbonáticos e argilominerais magnesianos é considerada comum em ambientes lacustres salinos e altamente evaporativos, sobretudo no

topo da Formação Barra Velha, próximo à camada de sal da Formação Ariri. A gênese do Gipso está associada a altas taxas de evaporação que conduzem a supersaturação da água lacustre, que se concentrada em íons de cálcio e sulfato, pode levar a precipitação do Gipso. No ambiente lacustre, as maiores taxas de evaporação tendem a ocorrer em porções mais rasas, sendo favoráveis portanto, nas margens do lago ou até mesmo em períodos que o lago esteve muito raso (Deocampo & Jones, 2014, Gálan & Pozo 2013).

A assembleia de argilominerais III, caracterizada pela associação de Talco, Montmorilonita e Saponita ocorre no intervalo analisado da Formação Barra Velha no poço C. Essa assembleia é indicativa da presença de argilominerais singenéticos neoformados, associados a argilominerais aluminosos transformados pela disponibilidade de íons de alumínio e de ferro. Essas condições podem representar uma prevalência dos processos sedimentares singenéticos em relação a alterações diagenéticas intensas e/ou hidrotermalismo.

A definição dos processos atribuídos na gênese dos argilominerais foi baseada nas condições genéticas associadas a formação das espécies minerais, vinculadas aos resultados mineralógicos e texturais deste estudo sob o contexto geológico da Formação Barra Velha na Bacia de Santos.

Os argilominerais identificados neste estudo foram considerados autigênicos e produtos dos processos de neoformação e transformação, ocorridos no ambiente sedimentar lacustre e posteriormente por diagênese e/ou alteração hidrotermal conforme ilustrado na **Figura 38**.

A diversidade mineralógica e textural em microescala constatada no presente estudo reitera a complexidade e heterogeneidade dos reservatórios da Formação Barra Velha. Assim como também reforça a importância do detalhamento mineralógico como uma ferramenta fundamental no progresso da compreensão do ambiente deposicional e dos processos pós deposicionais dos reservatórios do sistema Pré-Sal.

Origem e evolução dos argilominerais da Formação Barra Velha

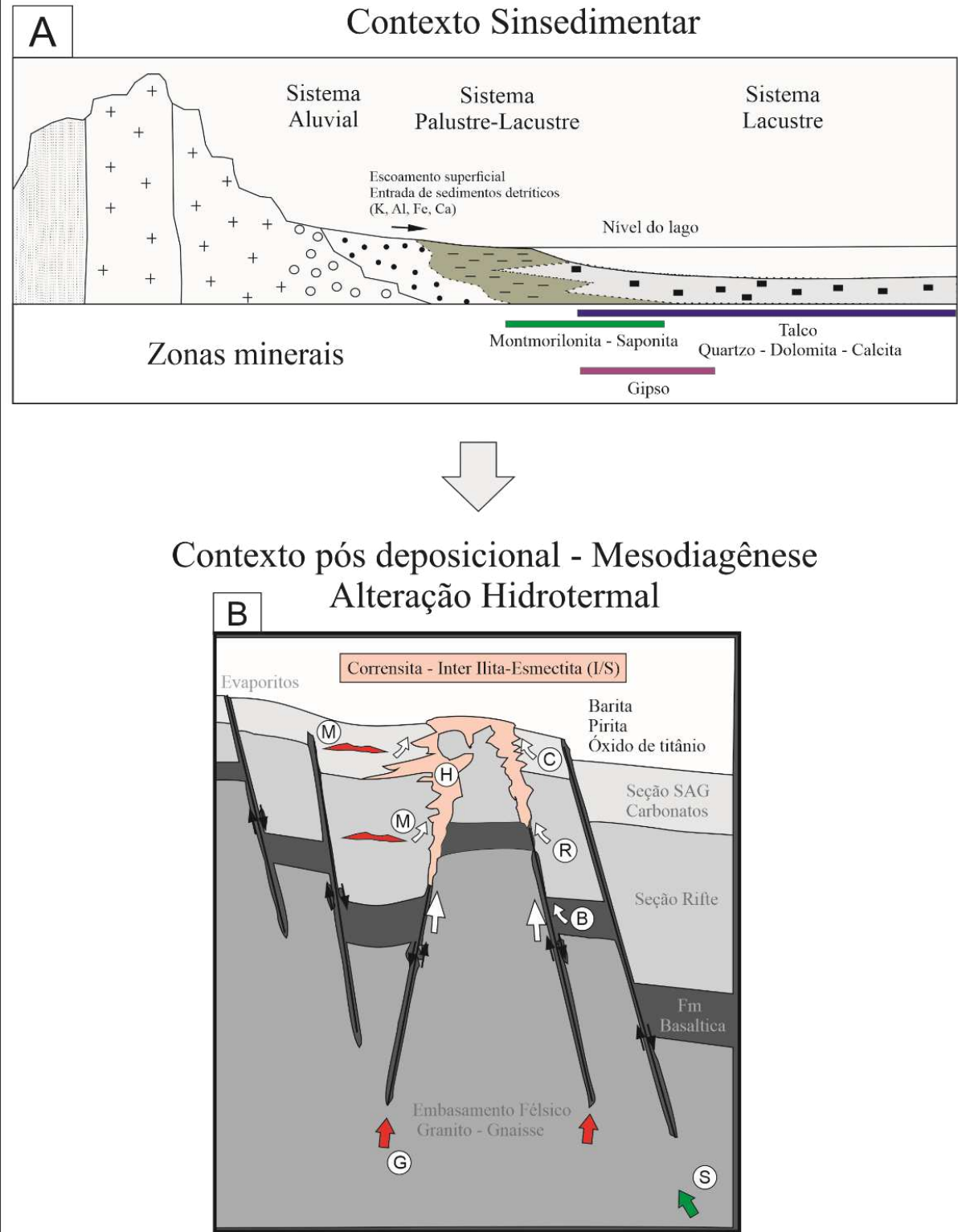


Figura 38. A. Ilustração do ambiente lacustre como origem dos argilominerais da Formação Barra Velha, com definição das zonas minerais. B. Ilustração do sistema hidrotermal que proporcionou a alteração hidrotermal das rochas da Formação Barra Velha e os argilominerais gerados (Modificado de Lima *et al.*, 2020). Símbolos: S: serpentinização do manto superior; G: embasamento granítico-gnáissico; B: rochas vulcânicas (Fm Piçarras); H:

Dolomitização, silicificação e alteração hidrotermal; C: Carbonatos da seção rifte e pós rifte; R: Formações as seção rifte; M; rochas ígneas máficas intrusivas.

6.3 Interpretação espectral

A técnica de espectroscopia de reflectância utilizada nesse estudo é inédita em amostras do Pré-Sal. Assim, os resultados mineralógicos derivados dessa técnica não são passíveis de comparação com a literatura das bacias do sistema Pré-Sal. No entanto, a espectroscopia de reflectância já foi efetivamente aplicada nos estudos mineralógicos da Bacia do Tajo por García-Rivas *et al.* (2017) e da Bacia de Pernambuco por Moura *et al.* (2022) e, mais recentemente aplicado por Mather *et al.* (2023) na caracterização mineralógica de argilominerais magnesianos autigênicos em perfis de dolocretes na Bacia de Hamersley.

Os argilominerais Estevensita e Kerolita não constam na biblioteca espectral da USGS definida por Clark *et al.* (2007) para a espectroscopia de reflectância. No entanto, o trabalho realizado por Brown *et al.* (2022) realizou medições espectrorradiométricas de uma amostra de Estevensita, fornecida pelo Museu de História Natural de Paris. Nesse trabalho, o espectro gerado pela Estevensita possui feições de absorção intensas em 1910nm e em 2360 e 2370nm, além de feições menos proeminentes em 2140nm, 2460nm e 2510nm.

As posições de absorção identificadas por Brown *et al.* (2022), assim como a morfologias dessas feições de absorção foram verificadas nos espectros das amostras das rochas carbonáticas do presente estudo. No entanto, não foram identificadas correlações passíveis de inferir a presença da Estevensita nos espectros. A feição de absorção em torno de 1910nm é muito comum a outros argilominerais e minerais em geral e as feições localizadas em torno de 2360nm e 2370nm podem ter sido sobrepostas por feições de absorção dos minerais carbonáticos Calcita e Dolomita, que possuem feições de absorção nesse intervalo.

A interpretação espectral do presente estudo foi baseada principalmente no reconhecimento das bandas de absorção principais que definem as assinaturas espectrais dos minerais identificados e em suas feições diagnósticas que persistem em espectros de mistura mineral. No entanto, como há compartilhamento de feições de absorção em posições no espectro, para os minerais carbonáticos e filossilicatos, a sobreposição de feições dos minerais pode ocorrer.

Por esse motivo, a associações de minerais obtida através da análise de espectroscopia de reflectância não deve ser interpretada como uma mineralogia totalmente abrangente dos minerais que compõe a amostra. Para a complementação e embasamento da interpretação mineralógica, também são recomendadas análises químicas, como a difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

associada a análise elementar por espectroscopia por energia dispersiva de Raios-X (EDS), as quais foram realizadas pelo presente estudo.

7. CONCLUSÕES

A partir do presente trabalho pode-se concluir as seguintes afirmações:

- A técnica de espectroscopia de reflectância foi capaz de identificar minerais carbonáticos e filossilicatos em amostras de rocha da Formação Barra Velha, com a identificação de minerais carbonáticos e argilominerais.
- O presente estudo fornece parâmetros espectrais para a mineralogia da Formação Barra Velha com a técnica de espectroscopia de reflectância.
- Foram identificadas 8 espécies de argilominerais no presente estudo, são elas: Saponita, Montmorilonita, Vermiculita, Talco, Caulinita, Ilita, inter Ilita-Esmectita (I/S), Corrensite (C/S).
- Os argilominerais identificados neste estudo possuem evidências morfológicas e microtexturais que favorecem sua origem autigênica.
- Os argilominerais Saponita e Esmectita são frequentes nos poços analisados e possivelmente tem sua origem associada ao processo autigênico de transformação.
- Os argilominerais interestratificados Corrensite e Ilita-Esmectita estão correlacionados com a alteração hidrotermal e/ou mesodiagênese na Bacia de Santos.
- O argilomineral interestratificado Ilita-Esmectita estava associada a minerais como Pirita, Barita e nanopartículas de óxido de titânio.
- A presença dos argilominerais Ilita e Caulinita em intervalos da Formação Barra Velha está correlacionada com a entrada de material detrítico e/ou alta percolação de fluidos relacionada a diagênese ou alteração hidrotermal.
- São necessárias análises quantitativas para estimar o volume e representatividade dos argilominerais aluminosos na Formação Barra Velha.

8. REFERÊNCIAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (2018) Plano de Desenvolvimento Aprovado Reunião de Diretoria No 0914 de 10/01/2018 - Resolução No. 007/2018.

Bergaya, F.; Theng, B.L.; Lagaly, G. (2006) Critical assessment of some analytical techniques. In: Bergaya, F.; Theng, B.L.; Lagaly, G. (eds.) *Handbook of Clay Science*. Developments in Clay Science, Elsevier, vol. 1, p. 753-754.

Bishop, J.; Lane, M.; Dyar, M.; Brown, A. (2008) Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: Smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. *Clay Minerals*, 43(1), p. 35-54.

Bishop, J. (2019) Visible and Near-Infrared Reflectance Spectroscopy: Laboratory Spectra of Geologic Materials. In: Bishop, J.; Bell III, J.; Moersch, J. (eds.) *Remote Compositional Analysis: Techniques for Understanding Spectroscopy, Mineralogy and Geochemistry of Planetary Surfaces*. Cambridge Planetary Science, p. 68-101.

Brigatti, M.F.; Galán, E.; Theng, B.K.G. (2006) Structures and mineralogy of clay minerals. In: Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. (eds.) *Handbook of Clay Science*. Developments in Clay Science, Elsevier, vol. 1, p. 19-86.

Brindley, G.W.; Brown, G. (1980) X-Ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification. In: Brindley, G.W.; Brown, G. (eds.) *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Mineralogical Society, p. 305-356.

Brown, A.J.; Kah, L.; Mandon, L.; Wiens, R.; Pinet, P.; Clavé, E.; Le Mouélic, S.; Udry, A.; Gasda, P.J.; Royer, C.; Hickman, K. (2022) Properties of the Nili fossae olivine-clay-carbonate lithology: orbital and in situ at Séítah. *Preprint*.

Calvo, J.P.; Blanc-Valleron, M.M.; Rodríguez-Aranda, J.P.; Rouchy, J.M.; Sanz, M.E. (1999) Authigenic clay minerals in continental evaporitic environments. In: Thiry, M.; Simon-Coinçon, R. (eds.) *Palaeoweathering, Palaeosurfaces and Related Continental Deposits*. Special Publications of the International Association of Sedimentologists, Oxford, p. 129-151.

Carramal, N.G.; Oliveira, D.M.; Cacela, A.S.M.; Cugliere, M.A.A.; Rocha, N.P.; Viana, S.M.; Toledo, S.L.V.; Pedrinha, S.; De Ros, L.F. (2022) Paleoenvironmental insights from the deposition and diagenesis of Aptian pre-salt magnesium silicates from the Lula Field, Santos Basin, Brazil. *Journal of Sedimentary Research*, 92, p. 12-31.

Carvalho, A.M.A.; Hamon, Y.; Souza, O.G., Jr.; Carramal, N.G.; Collard, N. (2022) Facies and diagenesis distribution in an Aptian pre-salt carbonate reservoir of the Santos Basin, offshore Brazil: a comprehensive quantitative approach. *Marine and Petroleum Geology*, 141, p. 25.

Chamley, H. (1989) *Clay Sedimentology*. Springer, Berlin Heidelberg.

Chang, H.K.; Kowsmann, R.O.; Figueiredo, A.M.F.; Bender, A.A. (1992) Tectonics and stratigraphy of the East Brazil Rift system: an overview. *Tectonophysics*, 213, p. 97-138.

Chang, H.K.; Assine, M.L.; Corrêa, F.S.; Tinen, J.S.; Vidal, A.C.; Koike, L. (2008) Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(2 suppl.), p. 29-46.

Clark, R.N.; Swayze, G.A.; Wise, R.; Livo, E.; Hoefen, T.; Kokaly, R.; Sutley, S.J. (2007) *USGS Digital Spectral Library splib06a*. US Geological Survey, Digital Data Series 231.

Cuevas, J.; Vigil de la Villa, R.; Ramírez, S.; Petit, S.; Meunier, A.; Leguey, S. (2003) Chemistry of Mg smectites in lacustrine sediments from the Vicálvaro sepiolite deposit, Madrid Neogene Basin (Spain). *Clays and Clay Minerals*, 51, p. 457-472.

Da Silva, M.D.; et al. (2021) Mineralogical study of levels with magnesian clay minerals in the Santos Basin, Aptian pre-salt Brazil. *Minerals*, 11(9).

De Moura, W.A.L.; Carrino, T.A.; Pabón, R.E.C.; Filho, M.L.; Neto, J.A.S. (2022) Applying spectral tools in a mixed siliciclastic-carbonate environment: an integrative sedimentological case study from the Estiva Formation, Pernambuco Basin, Northeast Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 116, p. 1-17.

Deocampo, D.M.; Jones, B.F. (2014) Geochemistry of Saline Lakes. In: *Treatise on Geochemistry* (2nd ed.). Elsevier, p. 437-469.

Dunham, R.J. (1962) Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Ham, W.E. (ed.) *Classification of Carbonate Rocks*. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, p. 108-122.

Fernandez, R. (2017) Bacia de Santos, Sumário Geológico e Setores em Oferta. Superintendência de Definição de Blocos – SDB (ANP).

Galán, E.; Ferrell, R.E. (2013) Genesis of clay minerals. In: Bergaya, F.; Lagaly, G. (eds). *Handbook on Clay Science*. 2nd ed. Elsevier, p. 83-126.

Garcia, S.; Danderfer, A.; Lamotte, D.; Rudkiewicz, J. (2012) Análise de volumes de sal em restauração estrutural: um exemplo na Bacia de Santos. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 42, n. 2, p. 433-450.

García-Rivas, J.; Suárez, M.; García-Romero, E.; García-Meléndez, E. (2018) Identification and classification of mineralogical associations by VNIR-SWIR spectroscopy in the Tajo basin (Spain). *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, v. 72, p. 57-65.

Gomes, J.P.B; Bunevich, R.B.; Tedeschi, L.R.; Tucker, M.E.; Whitaker, F.F. (2020) Facies classification and patterns of lacustrine carbonate deposition of the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazilian Pre-salt. *Marine and Petroleum Geology*, v. 113, p. 1-19.

Gomes, J.P.B. (2021) Facies, diagenesis and cycles within the pre-salt deposits from Barra Velha Formation, Santos Basin, offshore Brazil. Tese (Doutorado) — School of Earth Sciences, University of Bristol.

Herlinger, R.; Zambonato, E.E.; De Ros, L.F. (2017) Influence of diagenesis on the quality of Lower Cretaceous Pre-salt Lacustrine Carbonate Reservoirs from Northern Campos Basin, Offshore Brazil. *Journal of Sedimentary Research*, v. 87, p. 1285-1313.

Deocampo, D.M.; Jones, B.F. (2014) Geochemistry of saline lakes. In: *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Elsevier, p. 437-469.

Lima, B.E.M.; De Ros, L.F. (2019) Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. *Sedimentary Geology*, v. 383, p. 55-81.

Lima, B.E.; Tedeschi, L.R.; Pestilho, A.L.S.; Santos, R.V.; Vasquez, J.C.; Guzzo, J.V.P.; De Ros, L.F. (2020) Deep-burial hydrothermal alteration of the Pre-Salt carbonate reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil: evidence from petrography, fluid inclusions, Sr, C and O isotopes. *Marine Petroleum Geology*, v. 113, p. 1-19.

Mather, C.C.; Lampinen, H.M.; Tucker, M.; Leopold, M.; Drogamaci, S.; Raven, M.; Gilkes, R.J. (2023) Microbial influence on dolomite and authigenic clay mineralisation in dolocrete profiles of NW Australia. *Geobiology*, v. 21, p. 644-670.

Meseses, P.R.; Almeida, T.; Baptista, G.M.M. (2019) Reflectância dos materiais terrestres, análise e interpretação. Oficina dos Textos.

Meunier, A. (2005) *Clays*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.

Merriman, R.J. (2005) Clay minerals and sedimentary basin history. *European Journal of Mineralogy*.

Merriman, R.J. (2006) Clay mineral assemblages in British Lower Palaeozoic mudrocks. *Clay Minerals*, v. 41, p. 473-512.

Millot, G. (1970) *Geology of clays: weathering, sedimentology and geochemistry*. 1. ed. Springer Verlag, Berlin.

Mio, E.; Chang, H.; Corrêa, F. (2005) Integração de métodos geofísicos na modelagem crustal da Bacia de Santos. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 23, n. 3, p. 275-284.

Mizusaki, A.M.P.; Petrini, R.; Bellieni, G.; Comin-Chiaramonti, P.; Dias, J.; DeMin, A.; Piccirillo, E.M. (1992) Basalt magmatism along the passive continental margin of SE Brazil (Campos Basin). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 111, p. 143-160.

Moreira, J.; Madeira, C.; Gil, J.; Machado, M. (2007) Bacia de Santos. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 15, n. 2, p. 531-549.

Murray, H.H. (2007) Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite and common clays. *Developments in Clay Science*, vol. 2, p. 644-645.

Mustard, J.F.; Glotch, T.D. (2019) Theory of reflectance and emittance spectroscopy of geologic materials in the visible and infrared regions. In: Bishop, J.; Bell III, J.; Moersch, J. (eds). *Remote Compositional Analysis: Techniques for Understanding Spectroscopy, Mineralogy and Geochemistry of Planetary Surfaces*. Cambridge Planetary Science, p. 21-41.

Mosser-Ruck, R.; Pignatelli, I.; Bourdelle, F.; Abdlemoula, M.; Barres, O.; Guillaume, D.; Charpentier, D.; Rousset, D.; Cathelineau, M.; Michau, N. (2016) Contribution of long-term hydrothermal experiments for understanding the smectite-to-chlorite conversion in geological environments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 171, n. 97, p. 1-21.

Netto, P.R.A. et al. (2022) Authigenic Mg-clay assemblages in the Barra Velha Formation (Upper Cretaceous) from Santos Basin (Brazil): The role of syngenetic and diagenetic processes. *Applied Clay Science*, v. 216.

Pontual, S.; Merry, N.; Gamson, P. (1997) G-Mex Vol. 1, spectral interpretation field manual. AusSpec International Pty. Ltd.

Pozo, M.; Calvo, J. (2018) An overview of authigenic magnesian clays. *Minerals*.

Pozo, M.; Calvo, J.P. (2015) Madrid Basin (Spain): a natural lab for the formation and evolution of magnesian clay minerals. In: Pozo, M.; Galán, E. (eds). *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*. Digilabs, Bari, Italy.

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*, v. 34, p. 395-418.

Pozo, M.; Galán, E. (2015) Magnesian clay deposits: mineralogy and origin. In: Pozo, M.; Galán, E. (eds). *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications*, p. 175-227. AIPEA Educational Series, Pub. No. 2, Digilabs, Bari, Italy.

Terra, G.J.S.; Spadini, A.R. et al. (2010) Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentares brasileiras. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 18, n. 1, p. 9-29.

Tosca, N.J.; Wright, V.P. (2015) Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: A model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous Pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil. *Geological Society, London, Special Publication*, v. 435.

Tosca, N.J.; Wright, V.P. (2018) 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. In: *Controls of Fracturing on Porosity in Pre-Salt Carbonate*, Geological Society of London, Special Publications, v. 435, p. 33-34.

Rebelo, T.B.; Batezelli, A.; Mattos, N.H.; Leite, E.P. (2023) Sedimentary processes and paleoenvironment reconstruction of the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazilian Pre-salt. *Marine and Petroleum Geology*, v. 150.

Rivas, J.G.; Suárez, M.; Romero, E.G; Meléndez, E.G. (2018) Identification and classification of mineralogical associations by VNIR-SWIR spectroscopy in the Tajo Basin (Spain). *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, v. 72, p. 57-65.

Rossmann, G.R. (1988) Optical spectroscopy. In: Hawthorne, F.C. (ed.). *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*. Mineralogical Society of America, Washington, DC, p. 207-254.

Srodón, J.; Kotarba, M.; Biron, A.; Such, P.; Clauer, N.; Wójtowicz, A. (2006) Diagenetic history of the Podhale-Orava Basin and the underlying Tatra sedimentary structural units

(Western Carpathians): Evidence from XRD and K-Ar of illite-smectite. *Clay Minerals*, v. 41, p. 751-774.

Valle, B.; Dal' Bó, P.F.; dos Santos, H.N.; Coelho, P.; Raitz, G.; Arena, M.; Santos, J.; Favoreto, J.; Ribeiro, C.; Borghi, L. (2023) Identifying and quantifying Mg-clays in well logs using new petrophysical methods: A case study from the Brazilian pre-salt. *Marine and Petroleum Geology*, v. 148, p. 1-16.

Velde, B. (1992) *Introduction to Clay Minerals*. Chapman & Hall, London.

Velde, B. (ed.) (1995) *Origin and Mineralogy of Clays*. Springer, Berlin.

Wright, V.P.; Barnett, A. (2014) Cyclicity and carbonate-silicate gel interactions in Cretaceous alkaline lakes. *AAPG Annual Convention and Exhibition*, 51011, p. 18.

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

Wright, P.; Tosca, N. (2016) A geochemical model for the formation of the Pre-Salt reservoirs, Santos Basin, Brazil: Implications for understanding reservoir distribution. *AAPG Annual Convention and Exhibition*, 51304, p. 32.

Wright, V.P.; Barnett, A. (2017) Classifying reservoir carbonates when the status quo simply does not work: A case study from the Cretaceous of the South Atlantic. *Search and Discovery Article*, #51419. Adapted from oral presentation given at AAPG 2017 Annual Convention and Exhibition, Houston, Texas, USA, April 2-5, 2017.