



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Raquel Barbosa Xavier Nicolau

**Bioestratigrafia e interpretação paleoambiental da formação Tremembé –
Bacia de Taubaté/SP**

Rio de Janeiro

2024

Raquel Barbosa Xavier Nicolau

Bioestratigrafia e interpretação paleoambiental da formação Tremembé –Bacia de Taubaté/SP

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Estratigrafia e correlação geológica.

Orientador: Prof. Dr. Rodolfo Dino

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Luzia Antonioli

Rio de Janeiro

2024

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

N639 Nicolau, Raquel Barbosa Xavier.
Bioestratigrafia e interpretação paleoambiental da formação
Tremembé – Bacia de Taubaté/SP / Raquel Barbosa Xavier Nicolau.–
2024.
122 f. : il.

Orientador: Rodolfo Dino.
Coorientadora: Luzia Antonioli.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Faculdade de Geologia.

1. Palinologia - Tremembé (SP) - Teses. 2. Palinologia - Oligoceno -
Teses. 3. Bioestratigrafia – Teses. 4. Geoquímica – Teses. 5. Mineralogia
– Teses. I. Dino, Rodolfo. II. Antonioli, Luiza. III. Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. IV. Título.

CDU: 551.781.5(815.6)

Bibliotecária Responsável: Priscila Freitas Araujo / CRB-7: 7322

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Raquel Barbosa Xavier Nicolau

Bioestratigrafia e interpretação paleoambiental da formação Tremembé –Bacia de Taubaté/SP

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Estratigrafia e correlação geológica

Aprovada em 22 de março de 2024.

Orientador: Prof. Dr. Rodolfo Dino
Faculdade de Geologia - UERJ

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a. Luzia Antonioli
Faculdade de Geologia - UERJ

Banca Examinadora: _____

Prof. Dr. Sérgio Bergamaschi
Faculdade de Geologia – UERJ

Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino
Faculdade de Geologia – UERJ

Prof.^a Dr.^a. Taisa Camila Silveira de Souza
Universidade Federal Fluminense - UFF

Rio de Janeiro

2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus familiares, amigos e a mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço fortemente aos meus orientadores, Prof. Dr. Rodolfo Dino e, em especial, a orientadora Prof.^a Dr.^a Luzia Antonioli, pela paciência, carinho, orientação atenciosa e enriquecedora. Com certeza, são considerados como os meus pais da UERJ.

Agradeço ao Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino e a Prof.^a Dr.^a Helena Portela pela atenção, carinho, amizade e, principalmente, orientação. Agradeço a antiga técnica do Laboratório de Palinomacerais da Faculdade de Geologia (LBPM), Gabriella, pela ajuda na confecção das lâminas. E a atual técnica responsável, Jaqueline Veloso, pelo apoio no processamento das mesmas.

Agradeço ao Laboratório de Geoquímica Orgânica (LGQM) pelo processamento das amostras.

Agradeço a Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), por ter me acolhido com tanto carinho durante a minha graduação e agora o mestrado. Com certeza, se tornou a minha segunda casa e me sinto honrada e privilegiada de ter essa oportunidade.

Agradeço a minha falecida amiga, Djaneira Peixoto. Uma senhora incrível que tive o prazer de conviver durante a minha infância e que, sem dúvida, conseguiu despertar meu interesse científico com seus questionamentos, incentivos e lições.

Agradeço a minha amiga de infância, Caroline Ribeiro, por sempre estar presente e nunca me abandonar em nenhum momento da minha vida. Não tem nenhum momento alegre ou triste em que ela não esteve presente.

Agradeço ao meu marido, Lucas Tito, por sempre estar presente. Apesar de sermos de cursos diferentes, a atenção e o envolvimento que é mostrado, faz toda a diferença. Obrigada por preencher um espaço importante e de me fornecer incentivo e forças, principalmente, para fechar esse ciclo.

Agradeço ao meu amigo de infância, Thiago William, pelo incentivo, paciência ao me ensinar e ao exemplo de esforço e dedicação. Com certeza, a escolha do meu curso foi devido a sua influência.

Agradeço as minhas amigas Flávia Dias e Andreлина Mescouto pela oportunidade de dividir sua casa comigo por um período de um ano, com o objetivo de me auxiliar nas minhas visitas noturnas à UERJ, por uma questão de proximidade. Muito obrigada por dividirem tudo comigo, principalmente felicidades e brincadeiras.

Agradeço aos meus amigos da Marinha do Brasil em especial a Roberta Capucho por estar sempre presente ao longo de todo esse período, estando sempre disposta a se sacrificar com trocas de serviço e escalões para que eu conseguisse licenças para ir à faculdade desenvolver a pesquisa. Por muitas vezes fez-se presente como uma psicóloga. Com certeza, nunca será esquecida. Aos demais amigos, companheiros de divisão, Daniel Lopes, Sady, Helton, Roger Coelho e Letícia Izabel, agradeço pela paciência e pelas melhores e engraçadas 24 horas de serviço. Agradeço a Lucimara Braga, Anderson Abrantes e Endrigo pela proatividade e boa vontade em me ajudar no dia da minha entrevista para a seleção do mestrado, sem os senhores eu não teria feito a minha prova.

Agradeço a minha família, principalmente aos meus pais, Maria José Barbosa e Roberto Nicolau, e a minha irmã, Roberta Nicolau, pelo incentivo, apoio, paciência e compreensão nos meus momentos de ausência e de estresse.

Agradeço aos meus Avós maternos, Carlos Antônio Xavier e Antônia Barbosa, e a minha avó paterna, Rita Nicolau, pela paciência e compreensão nos meus momentos de ausência. Vocês partiram durante a graduação, tornando-a mais difícil. Com certeza, se esse tempo de ausência pudesse ser recuperado, ele seria.

“Nunca espere o reconhecimento de pessoas que não fazem diferença na sua vida. Só você sabe o quanto seus esforços lhe custaram e o seu devido valor.”

Autor desconhecido

RESUMO

NICOLAU, Raquel Barbosa Xavier. **Bioestratigrafia e Interpretação Paleoambiental da Formação Tremembé – Bacia de Tubaté/SP**. 2024. 122 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Amostras de rocha de afloramentos das mineradoras Extrativa Santa Fé Ltda e Aligra - Indústria e Comércio de Argila Ltda forneceram o material base para esta investigação em análises palinológicas, palinofaciológicas e organogeoquímicas da Bacia de Taubaté, Estado de São Paulo. Os sedimentos pertencem à Formação Tremembé e compreendem rochas microclásticas. A Formação Tremembé é conhecida por seu rico registro fóssil e conteúdo argilomineral, amplamente utilizado como matéria-prima para diversos processos industriais. O potencial gerador dos sedimentos foi avaliado por meio de análises qualitativas e quantitativas de conteúdo orgânico, percentual de carbono orgânico total (COT) e pirólise Rock-Eval. Além disso, por meio de microscopia óptica de luz transmitida, a observação do conteúdo palinológico permitiu a identificação de espécies características em termos de idade e maturação térmica através do Índice de Coloração de Esporos (ICE) e paleoambiente deposicional. As palinofácies foram individualizadas via microscopia óptica de luz refletida e, juntamente com os dados de pirólise Rock-Eval, foram determinados a qualidade e o tipo de querogênio. O conteúdo orgânico das duas mineradoras apresenta predomínio de matéria orgânica amorfa, globosa e dispersa de origem lacustre. Além disso, é composto principalmente pelas algas dos gêneros *Botryococcus* e *Pediastrum*. As associações palinológicas permitiram que o trecho fosse posicionado temporalmente no Oligoceno. A abundância de grãos de pólen bissacados atribuíveis às coníferas, representados principalmente pelas espécies *Podocarpidites marwickii* e *Dacrydiumites florinii*, combinada com a presença de esporos, sugere um paleoclima temperado com condições de nicho úmido. Os resultados da pirólise e a observação microscópica do conteúdo orgânico no modo de fluorescência mostram que a deposição ocorreu em condições anóxicas, permitindo melhor preservação da matéria orgânica com alto potencial de geração de hidrocarbonetos. Os argilominerais analisados através das técnicas de Difração de Raio x (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com dispositivo acoplado em EDS, caracterizados como detríticos, provenientes do gnaiss leptinitico do Paraíba, deram origem a argilas mistas de constituição montmorillonita-kaolinita. O resultado dessa combinação de argilominerais delimita um evento climático com alternância de períodos chuvosos e mais quentes, caracterizado por estações do ano bem definidas, típica de clima temperado. Além disso, acredita-se que a erosão provocada no relevo abrupto existente na área, tenha sido mais acentuada devido a estas condições climáticas específicas. Portanto, a combinação de dados palinológicos, palinofaciológicos, de geoquímica orgânica e mineralógicos demarcam bem o paleoambiente e paleoclima das seções estudadas.

Palavras-chave: palinologia; geoquímica orgânica; palinofácies; oligoceno; argilominerais.

ABSTRACT

NICOLAU, Raquel Barbosa Xavier. **Palynological, palynofaciological and organic geochemistry analysis of oligocene microclastics sediments from the Tremembé formation - São Paulo State, Brazil**. 2024. 122 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Rock samples of outcrops from the mining companies Extrativa Santa Fé Ltda and Aligra - Indústria e Comércio de Argila Ltda provided the base material for this investigation into palynological, palynofaciological and organic geochemistry analyses of the Taubaté Basin, São Paulo State. The sediments belong to the Tremembé Formation and comprise microclastic rocks. The Tremembé Formation is known for its rich fossil record and clay mineral content, widely used as raw material for various industrial processes. The generating potential of the sediments was evaluated through qualitative and quantitative analyses of organic content, percentage of total organic carbon (TOC), and Rock-Eval pyrolysis. Furthermore, using transmitted light optical microscopy, observation of the palynological content allowed the identification of characteristic species in terms of age and thermal maturation through the Spore Color Index (SCI) and depositional paleoenvironment. Palynofacies were individualized via reflected light optical microscopy, and together with Rock-Eval pyrolysis data, the quality and type of kerogen were determined. The organic content of the two mining companies shows a predominance of amorphous, globose, and dispersed organic matter of lacustrine origin. Moreover, it is composed mainly of the genera *Botryococcus* and *Pediastrum* algae. Palynological associations allowed the section to be temporally positioned in the Oligocene. The abundance of bisaccate pollen grains attributable to conifers, represented mainly by the species *Podocarpidites marwickii* and *Dacrydiumites florinii*, combined with the presence of spores, suggests a temperate paleoclimate with humid niche conditions. The pyrolysis results and microscopic observation of the organic content in fluorescence mode show that deposition occurred under anoxic conditions, allowing better preservation of organic matter with high potential for generating hydrocarbons. The clay minerals analyzed using X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques with an EDS coupled device, characterized as detrital, originating from the leptinitic gneiss of Paraíba, gave rise to mixed clays with montmorillonite-kaolinite constitution. The result of this combination of clay minerals defines a climatic event with alternating rainy and warmer periods, characterized by well-defined seasons, typical of a temperate climate. Furthermore, it is believed that the erosion caused by the steep relief existing in the area was more pronounced due to these specific climatic conditions. Therefore, the combination of palynological, palynofaciological, organic geochemical and mineralogical data clearly demarcates the paleoenvironment and paleoclimate of the studied sections.

Keywords: palynology; organic geochemistry; palynofacies; oligocene; clay minerals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Topografia e região central do RCSB.....	20
Figura 2 – Contexto geológico regional do Rift Continental do Sudeste do Brasil (RCSB).....	22
Figura 3 – Mapa de localização da Bacia de Taubaté.....	23
Figura 4 – Perfil morfo-estrutural interpretado do Rifte do Paraíba do Sul (Gráben de Taubaté) e do Rifte Litorâneo (Sub-Gráben de Paraty). Perfil típico de tectônica dominó.....	24
Figura 5 – Evolução tectono-sedimentar proposto para o rift continental do Sudeste do Brasil.....	25
Figura 6 – Compartimentos estruturais da Bacia de Taubaté em perfil.....	27
Figura 7 – Mapa geológico da Bacia de Taubaté e divisão dos compartimentos estruturais (adaptado de RICCOMINI et al., 2004).....	28
Figura 8 – Quadro litoestratigráfico e evolução tectono-sedimentar do segmento central do RCSB.....	30
Figura 9 – Modelo deposicional proposto para a Formação Tremembé.....	33
Figura 10 - Mineradora Fazenda Extrativa Santa Fé-Ltda.....	35
Figura 11 - Localização da Extrativa Santa Fé Ltda e Aligra - indústria e Comércio de Argila Ltda.....	35
Figura 12 - Mineradora Aligra - indústria e Comércio de Argila Ltda.....	36
Figura 13 - Fluxograma da obtenção do querogênio e confecção de lâminas palinológicas e organopalinológicas.....	39
Figura 14 - Fluxograma da preparação de amostras para COT e Pirólise Rock – Eval....	46
Figura 15 - Ciclo de análise e registro obtido pela Pirólise Rock-Eval.....	47
Figura 16 - Diagrama de Van Krevelen e diferenciação dos diferentes tipos de querogênio.....	49
Figura 17 - Índice de coloração de esporos (ICE) e sua relação com outros parâmetros de maturação térmica. Robertson Research–International Limited.....	51
Figura 18 - Moinho planetário de bolas. Marca Fritsch; modelo Pulverisette 6.....	53
Figura 19 - Quarteador. Marca: Quantachrome Instruments.....	54
Figura 20 - Solução de Ácido Acético (10%) e Acetato de Sódio (10%) sobre agitador	

magnético da marca IKA C MAG HS 7.....	55
Figura 21 - Ácido Acético (10%), balão volumétrico com a solução de ácido acético (10%) com acetato de sódio (10%) e proveta de 500 mililitros.....	56
Figura 22 - Béquer de vidro com amostras sofrendo o processo de carbonatação.....	57
Figura 23 - Amostras após o processo de decarbonatação.....	58
Figura 24 - (A) Ultrassom de ponteira. (B) Proveta com material.....	59
Figura 25 - Estufa Fisher Scientific com as amostras separadas em placas de teflon.....	60
Figura 26 - Material proveniente da separação da fração argila. (A) Menor que duas micras. (B) Maior que duas micras.....	60
Figura 27 - Lâminas Fração argila; lâminas Natural/solvatadas com etilenoglicol e calcinadas, provenientes das mineradoras Santa Fé e Aligra.....	62
Figura 28 - Ilustração geométrica da Lei de Bragg.....	64
Figura 29 - Câmara de uma metalizadora da marca Baltec SDC 005.....	66
Figura 30 - Estrutura Tetraédrica e Octaédrica.....	67
Figura 31 - Estrutura das illitas.....	68
Figura 32 - Estrutura das smectitas ou montmorillonitas.....	69
Figura 33 - Estrutura da Kaolinita.....	70
Figura 34 - Análises de DRX para amostra total (menores que duas micras com objetivo de caracterizar a mineralogia.....	103
Figura 35 - Análises de DRX para amostra natural (tratadas com peróxido de hidrogênio), solvatadas com etilenoglicol e calcinadas a 500 °C com objetivo de caracterizar a mineralogia.....	104
Figura 36 - Análise em MEV e seu espectro em EDS da Amostra 1 (AM1 – 0,7 metros) correspondente a Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda.....	105
Figura 37 - Análise em MEV e seu espectro em EDS da Amostra 6 (AM6 – 3,5 metros) correspondente a Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda.....	106
Figura 38 - Análise em MEV e seu espectro em EDS da Amostra 13 (AM13 – 5,95 metros) correspondente a Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda.....	106
Figura 39 - Análise em MEV e seu espectro em EDS da Argila Arenosa (AA – 0,2 metros) correspondente a Aligra Indústria e Comércio de Argila Ltda.....	107
Figura 40 - Análise em MEV e seu espectro em EDS da Argila Xisto Gordo (AXG – 0,45 metros) correspondente a Aligra Indústria e Comércio de Argila Ltda..	107
Figura 41 - Análise em MEV e seu espectro em EDS da Argila Verde (AV – 0,90	

metros) correspondente a Aligra Indústria e Comércio de Argila Ltda..... 108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COT	Carbono Orgânico Total
CPD	Critical Point Drying
DRX	Difração de Raio X
EDS	Detector de Energia Dispersiva
E.F	England Finder
ENE-WSE	Este/Nordeste – Oeste/Sudeste
E-W	Este-Oeste
HC	Hidrocabonetos
ICE	Índice de Coloração de Esporos
IH	Índice de hidrogênio
IO	Índice de oxigênio
LBPM	Laboratório de Palinomacerais da Faculdade de Geologia
LGQM	Laboratório de Geoquímica Orgânica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NE-SW	Nordeste-Sudoeste
NNW	Norte-Noroeste
NNW-SSE	Norte/Noroeste – Sul/Sudeste
NW-SE	Noroeste – Sudeste
PR	Paraná
RCSB	Rifte Continental do Sudeste Brasileiro
RI	Resíduo insolúvel
RJ	Rio de Janeiro
SW-NE	Sudoeste – Nordeste
TMáx	Temperatura Máxima
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
WSW-ENE	Oeste/Sudoeste-Este/Nordeste
Rpm	Rotações por minuto
ICDD	International Center for Diffraction Data
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Prata
Au	Ouro
Pt	Platina
Km	Quilômetro
Ma	Milhões de anos
m	Metros
°	Grau
'	Minuto
"	Segundo
mm	Milímetro
HF	Ácido Fluorídrico
HCl	Ácido Clorídrico
%	Porcentagem
µm	Micrômetro
ml	Mililitro
ZnCl ₂	Cloreto de Zinco
g/cm ³	Gramas por centímetros cúbicos
°C	Graus célcus
W	Watts
X	Vezez
mg	miligrama
gR	gramas de Rocha
Ro	Refletância da vitrinita
g	gramas
pH	Potencial Hidrogeniônico
S	Enxofre
CO ₂	Dióxido de Carbono
SO ₂	Dióxido de Enxofre
Θ	Teta
Å	Angstrom

$K\alpha$	Emissão k alfa
$K\beta$	Emissão k beta
λ	Comprimento de onda
ângulo θ	Ângulo de bragg
n	Ordem de difração
hkl	Índices de Miller
d	Distância interplanar
Si	Sílica
O	Oxigênio
Mg	Magnésio
Al	Alumínio
K	Potássio
Ti	Titânio
Fe	Ferro

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	OBJETIVO GERAL.....	18
1.1	Objetivo específicos	18
2	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	19
2.1	Contexto Geológico Regional.....	19
3	BACIA DE TAUBATÉ.....	23
3.1	Evolução Tectônica/Estrutural.....	23
3.2	Litoestratigrafia.....	28
3.3	Formação Tremembé.....	31
4	METODOLOGIA.....	34
4.1	Material de estudo.....	34
4.2	Seleção e preparação das amostras.....	34
4.3	Pesquisa Bibliográfica.....	37
4.4	Preparação química das amostras, confecção das Lâminas Palinológicas e Organopalinológica.....	37
4.4.1	<u>Montagem da lâmina organopalinológica.....</u>	38
4.4.2	<u>Montagem da lâmina palinológica.....</u>	39
4.5	Constituintes do querogênio.....	39
4.5.1	<u>Palinomorfos.....</u>	40
4.5.1.1	Esporomorfos.....	40
4.5.1.2	Microplânctons de água doce.....	40
4.5.2	<u>Fitoclastos.....</u>	41
4.5.2.1	Fitoclastos opacos.....	41
4.5.2.2	Fitoclastos Não – Opacos.....	41
4.5.3	<u>Matéria Orgânica Amorfa.....</u>	42
4.6	Observação microscópica.....	42
4.6.1	<u>Análise palinológica quantitativa e qualitativa.....</u>	43
4.6.2	<u>Análise palinofacilológica quantitativa e qualitativa.....</u>	43
4.7	Preparação das amostras para análise de Geoquímica Orgânica.....	44
4.7.1	<u>Carbono Orgânico Total (COT) e Enxofre (S).....</u>	44

4.7.2	<u>Pirólise Rock-Eval</u>	45
4.7.3	<u>Grau de preservação do material orgânico – Análise da Fluorescência</u>	49
4.7.4	<u>Grau de maturação térmica</u>	50
4.7.4.1	Índice de Coloração de Esporos (ICE).....	50
4.7.4.2	Temperatura Máxima (TMáx).....	51
4.8	Preparação das amostras para análise dos argilominerais	51
4.8.1	<u>Caracterização e preparação das amostras para análise de Difração de Raio X (DRX)</u>	52
4.8.2	<u>Descarbontação</u>	54
4.8.2.1	Preparação da solução de ácido acético 10% e Acetato de sódio 10% (Coimbra et al., 2021; Carrado et al., 2006).....	54
4.8.2.2	Ataque químico e centrifugação.....	56
4.8.2.3	Pesagem.....	57
4.8.3	<u>Separação da fração argila (menor que 2 micras)</u>	58
4.8.4	<u>Confecção das lâminas para DRX (Brindley and Brown, 1980)</u>	61
4.8.4.1	Lâmina Natural.....	61
4.8.4.2	Lâmina Glicolada.....	61
4.8.4.3	Lâmina Calcinada.....	61
4.9	Difratografia de Raio – X	62
4.10	Preparação das amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
4.10.1	<u>Estrutura dos Argilominerais</u>	66
4.10.1.1	Illita.....	68
4.10.1.2	Smectita ou Montmorillonitas.....	69
4.10.1.3	Kaolinita.....	70
4.11	Gênese dos Argilominerais	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
5.1	Artigo	73
5.2	Argilominerais	101
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	109
	REFERÊNCIAS	110
	APÊNDICE A – Estampas	117

INTRODUÇÃO

O Rifte Continental do Sudeste Brasileiro (RCSB) compreende bacias como as de Taubaté, São Paulo, Resende e Volta Redonda. A Bacia de Taubaté localiza-se no extremo sudeste do estado de São Paulo, na região do Vale do Paraíba, entre as cidades de Cachoeira Paulista e Jacareí, sendo caracterizada por uma depressão alongada de direções NE-SW, situada entre duas serras importantes que tiveram sua origem durante o RCSB, a serra do Mar e da Mantiqueira. Ocupando uma área de 3200 km², ela corresponde à terceira região metropolitana mais populosa do estado de São Paulo, concentrando cerca de 2,5 milhões de habitantes (Andrade et al., 2022). Parte desse desenvolvimento, principalmente nos municípios de São José dos Campos, Taubaté e Tremembé, ocorreu como consequência dos seus recursos minerais encontrados em rochas favoráveis à produção de matérias-primas para alguns segmentos industriais, de construção civil e de energia (Rampanelli et al., 2011).

A disponibilidade de diferentes recursos minerais e seus usos, essenciais as atividades econômicas, foram descritas por Saad (1990) e Campanha (1994), tais como: areias, no setor da construção civil; e argilas, no setor da indústria química, fundição, agricultura e construção civil, ambos encontrados nos municípios de Taubaté, Tremembé e Jacareí; e, folhelhos oleígenos no setor das indústrias diversas, encontrados no município de Tremembé.

Tendo em vista todas as potencialidades econômicas e com o objetivo de disseminar os conhecimentos geológicos, as análises geofísicas, geológicas, geotécnicas, hidrológicas e paleoambientais foram realizadas em diversos projetos. O mais recente levantamento, desenvolvido pelo Serviço Geológico do Brasil - CPRM, o projeto “Modelo Geofísico-Geológico da Bacia de Taubaté - SP” foi desenvolvido pela Gerência de Geologia e Recursos Minerais da Superintendência Regional de São Paulo (GEREMI- SUREG-SP) em colaboração com a Divisão de Sensoriamento Remoto e Geofísica (DISEGE), ambas ligadas à Diretoria de Geologia e Recursos Minerais (DGM), cujo início datou de janeiro de 2020 a dezembro de 2021.

Segundo Lima et al., 1991, a bacia de Taubaté foi inicialmente descoberta e localizada com pouca precisão pelo geólogo francês Pissis em 1842. Em 1885, Derby fez um melhor mapeamento da bacia. Porém, seu mapeamento foi mais preciso pela Comissão Geográfica e Geológica da São Paulo no trabalho intitulado "Carta Geológica do Estado de São Paulo" desenvolvido por Guilherme Florence e Joviano Pacheco. Posteriormente, Almeida (1955), Setzer (1955, 1956), Tricart e Silva (1958), especificaram a existência de dois pacotes

sedimentares na formação Tremembé compostos por: folhelhos fossilíferos atribuídos ao Terciário e argilitos alternados com arenitos finos e grossos. Já Francipani e Pannuti (1962) estabeleceram os limites entre os sedimentos da bacia de Taubaté e as áreas pré-cambrianas.

Riccomini et al. (2004), apresentou uma revisão litoestratigráfica dos depósitos da bacia de Taubaté e, especificamente, situou a Formação Tremembé, objeto do estudo, estratigraficamente na porção intermediária do Grupo Taubaté, interdigitando-se lateral e verticalmente com os depósitos eocênicos da Formação Resende, contendo espesso registro sedimentar aluvial-lacustre.

A formação Tremembé guarda um importante registro geológico sob a forma de uma seção lacustre composta basicamente por folhelhos e com a sua porção basal sendo composta por argilominerais do grupo da smectita. Além disso, como ocorrência fossilífera mais importante do Paleógeno brasileiro, apresentando uma importante diversidade de fósseis, tais como: microfósseis, icnofósseis, invertebrados, vertebrados e vegetais preservados em folhelhos e argilas (Castro, 2010).

Segundo Lima et al., 1991, os sedimentos da formação Tremembé foram datados como de idade pliocênica desde a época do geólogo Pissis em 1842 e com os estudos referentes a paleofauna da formação estarem ligadas a espécies vivas afins, esta datação foi atribuída ao Pleistoceno médio. Porém, com a descoberta de restos de mamíferos pertencentes ao Notoungulata, os sedimentos foram caracterizados como pertencentes ao Oligoceno inferior ao superior.

A análise dos sedimentos provenientes da Formação Tremembé é de fundamental interesse no presente trabalho fornecendo informações a respeito das condições de deposição e preservação do conteúdo orgânico, além do seu posicionamento temporal. Para tal, foram integradas as técnicas de geoquímica orgânica (Carbono Orgânico Total – COT– e Pirólise *Rock- Eval*), dados palinológicos, palinofaciológicos e a caracterização dos argilominerías.

1 OBJETIVO GERAL

Elaborar um biozoneamento refinado, através de estudos biocronoestratigráficos qualitativos e quantitativos, com base em palinologia, ampliando, atualizando e dando maior robustez a resolução estratigráfica da Formação Tremembé e detalhar a reconstrução das mudanças paleoambientais ao qual esses depósitos estiveram subordinados.

1.1 Objetivos Específicos

- a) Revisar todos os dados palinobioestratigráficos atualmente disponíveis, utilizando como base estratigráfica um arcabouço aloestratigráfico de ciclos de sedimentação da seção estudada;
- b) Revisar taxonomicamente os palinomorfos identificados e determinar novos palinomorfos-index, visando a integração e refinamento com os dados das bacias marginais brasileiras, particularmente as bacias de Santos e Campos.
- c) Elaborar um arcabouço palinobioestratigráfico, estabelecendo biozonas mais robustas através da incorporação de novos taxa diagnósticos para o intervalo estudado.
- d) Realizar análises de geoquímica orgânica utilizando as técnicas de Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise *Rock-Eval*.
- e) Caracterizar os argilominerais, sugerindo a sua origem, e relacionar a sua distribuição com as possíveis condições paleoambientais e paleoclimáticas.

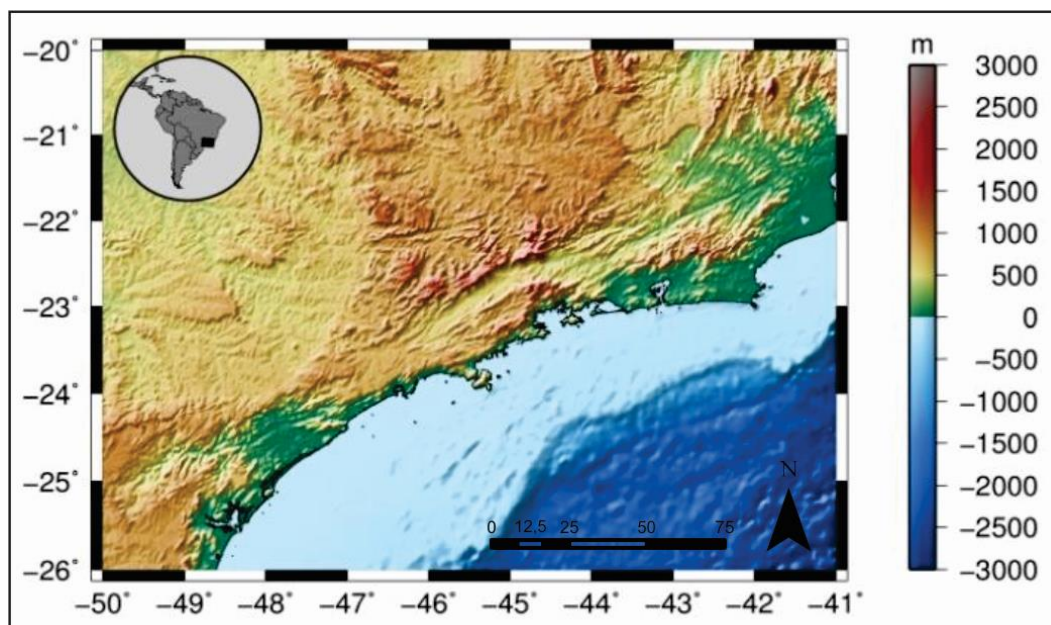
2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

2.1 Contexto Geológico Regional

O Rift Continental do Sudeste do Brasil (RCSB), de idade paleógena, é uma depressão alongada com pouco mais de 900 km de comprimento, desenvolvida entre as cidades de Tijucas do Sul, no estado do Paraná (PR), e a área submersa defronte Macaé, no estado do Rio de Janeiro (RJ). O *Rift* segue a linha de costa atual, da qual dista em média 70 km, alcançando o Oceano Atlântico em seu segmento ocidental e na sua terminação nordeste (Riccomini, 1989). Sua parte central abriga a maior Bacia resultante do processo de rifteamento, a Bacia de Taubaté (Riccomini et al., 2004). Além disso, como feições morfoestruturais constam a planície costeira, a Serra do Mar, o vale do Rio Paraíba do Sul e a Serra da Mantiqueira (Hiruma et al., 2010) (Figura 1).

A formação do RCSB ainda não é bem definida. Riccomini (1989) concluiu que a sua formação e o preenchimento sedimentar e vulcânico das Bacias de idade paleógena, ocorreram em decorrência a ação de esforços distensivos e consequentemente a reativação de antigas zonas de cisalhamento e falhas normais. Já Zalán & Oliveira (2005) atribuíram o soerguimento regional e posterior colapso que resultou na formação de grabéns a uma anomalia térmica.

Figura 1 - Topografia e região central do RCSB



Legenda: A topografia é marcada pelas escarpas das Serras do Mar e Mantiqueira (indicadas pelas setas).

A maior bacia do RCSB ocorre entre essas serras contorno tracejado).

Fonte: Monteiro & Sacek, 2016

Segundo Hasui & Sadowski (1976), o RCSB está instaurado sobre terrenos mais antigos que correspondem ao Cinturão de dobramentos da Faixa Ribeira, relacionado a ciclos geodinâmicos desenvolvidos na plataforma Sul-Americana que tiveram seu início com a Tafrogênese Toniana (950 – 800 Ma) e término no final do Cambriano (510 – 490 Ma). Com a perda de calor e mudança do regime de esforços, a compressão originou inúmeras falhas transcorrentes e um denso arranjo de zonas de cisalhamento dextrais anastomosadas, orientadas segundo ENE a E-W.

O Clímax orogênico (Orogênese Brasileira), 670-550 Ma, teve importantes episódios tectônicos, metamorfismo de alta pressão, granitogênese e formação de zonas de empurrão e falhamentos que deram origem a Cinturões de dobramentos, como os da Faixa Ribeira, composta de forma geral por rochas metamórficas, migmatitos e granitóides. O período pós-colisional proporcionou o colapso dos orógenos, soerguimento regional, magmatismo bimodal e transição para um novo regime extensional.

Segundo Almeida (1967), a partir do Jurássico Superior (~160 - 145 Ma) a região sofreu fenômenos relacionados com a reativação Wealdeniana que evoluíram para a ruptura continental do Atlântico. A Reativação Wealdeniana ou Evento Sul-Atlântico incidiram no interior e na borda da placa Sulamericana sendo acompanhado inicialmente por intenso

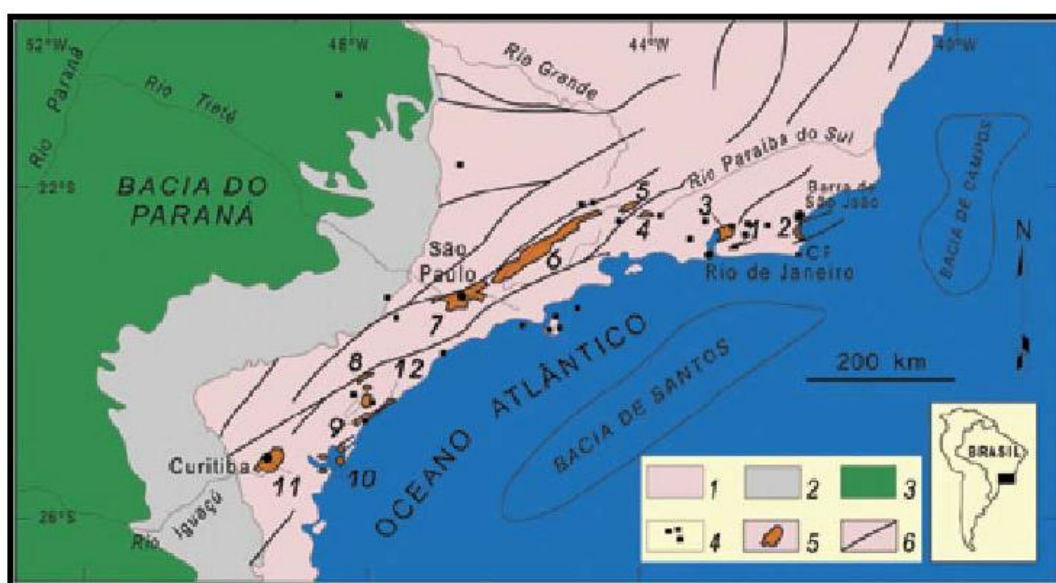
magmatismo essencialmente básico, seguido pelo desenvolvimento de sistemas estruturais extensionais e reativações de zonas de cisalhamento antigas no contexto da tectônica ressurgente. Tais processos foram materializados, a partir do Triássico (~250 - 200 Ma), através de soerguimentos associados ao magmatismo em regiões de fraqueza do embasamento e nas bacias paleozóicas instaladas, como por exemplo, os derrames da Formação Serra geral na Bacia do Paraná. Essas áreas soerguidas foram intensamente erodidas e ocorreu a instalação de junções triplíceis com intenso vulcanismo intrusivo e explosivo associado. Estes eventos estão ligados à fragmentação do Gondwana (Soares, 2007). Essa teoria de formação para o RCSB exposta por Almeida (1967) e Soares (2007) corrobora com a teoria de Zalán & Oliveira (2005).

Para Riccomini (1989) e Almeida & Carneiro (1998), a origem do Rifte estaria ligada à ruptura da porção crustal adjacente a Bacia de Santos - Subsidência e soerguimento por compensação isostática da região de costa. Por esse motivo, o termo Continental na nomenclatura “Rifte continental do Sudeste do Brasil” foi utilizado com o intuito de diferenciá-lo da área que fora emersa. Almeida & Carneiro (1998), demonstraram o vínculo genético da Origem e evolução da Serra do Mar com essas áreas soerguidas por compensação isostática.

Embora diversos modelos tratem da origem do RCSB, nenhum trabalho havia analisado através de experimentos numéricos se os mecanismos propostos são fisicamente viáveis para a gênese do RCSB. O trabalho de Monteiro e Sacek (2016) analisa esse efeito e estudos de cronoestratigrafia nas Bacias de Santos e Campos indicaram que ocorreu uma contínua diminuição de fornecimento de sedimentos, no final do Cretáceo e início do Terciário, na Bacia de Santos, e aumento na sedimentação clástica na região a nordeste desta, na Bacia de Campos. Essa mudança de padrão é interpretada como consequência da formação do RCSB, resultando na captura de drenagem do interior do continente para o Rio Paraíba do Sul, passando a transportar sedimentos para a Bacia de Campos e consequentemente diminuindo a sedimentação na Bacia de Santos. Como uma breve conclusão, os autores demonstraram que os cenários numéricos de erosão e carregamento sedimentar analisados durante o trabalho confirmaram que a litosfera é afetada por variações de carga desde a superfície até a porção superior do manto litosférico. Desse modo, o efeito causado pela erosão e sedimentação pode ter influenciado significativamente o padrão de esforços na litosfera na região sudeste do Brasil, e assim, ter sido responsável pela reativação das zonas de fraquezas que deram origem ao RCSB. Corroborando assim com a proposta de Riccomini (1989) e Almeida & Carneiro (1998).

Segundo Riccomini (1989), o RCSB pode ser subdividido em três segmentos: Ocidental, Central e oriental. O segmento ocidental que engloba a Bacia de Curitiba, as formações Alexandra e Pariquera-Açu, e os grábens de Guaraqueçaba, Cananéia e Sete Barras. O segmento central acolhe as bacias de São Paulo, Taubaté, Resende e Volta Redonda, assim como os depósitos das regiões de Bonfim (localizada a sudeste da Bacia de Taubaté) e Cafundó (entre as bacias de Resende e Volta Redonda). O segmento oriental compreende as bacias do Macacu, Itaboraí e o Gráben de Barra de São João. (Figura 2).

Figura 2 - Contexto geológico regional do Rift Continental do Sudeste do Brasil (RCSB).



Legenda: (1) embasamento pré-cambriano; 2) rochas sedimentares paleozóicas da Bacia do Paraná; 3) rochas vulcânicas toleíticas eocretáceas da Formação Serra Geral; 4) rochas relacionadas ao magmatismo alcalino mesozóico-cenozóico; 5) bacias cenozóicas do rift (1- Bacia de Itaboraí, 2- Gráben de Barra de São João, 3- Bacia do Macacu, 4- Bacia de Volta Redonda, 5- Bacia de Resende, **6- Bacia de Taubaté**, 7- Bacia de São Paulo, 8- Gráben de Sete Barras, 9- Formação Pariquera-Açu, 10- Formação Alexandra e Gráben de Guaraqueçaba, 11- Bacia de Curitiba, 12- Gráben de Cananéia); 6) zonas de cisalhamento pré-cambrianas, em parte reativadas durante o Mesozóico e Cenozóico.

Fonte: Riccomini et al., 2004 .

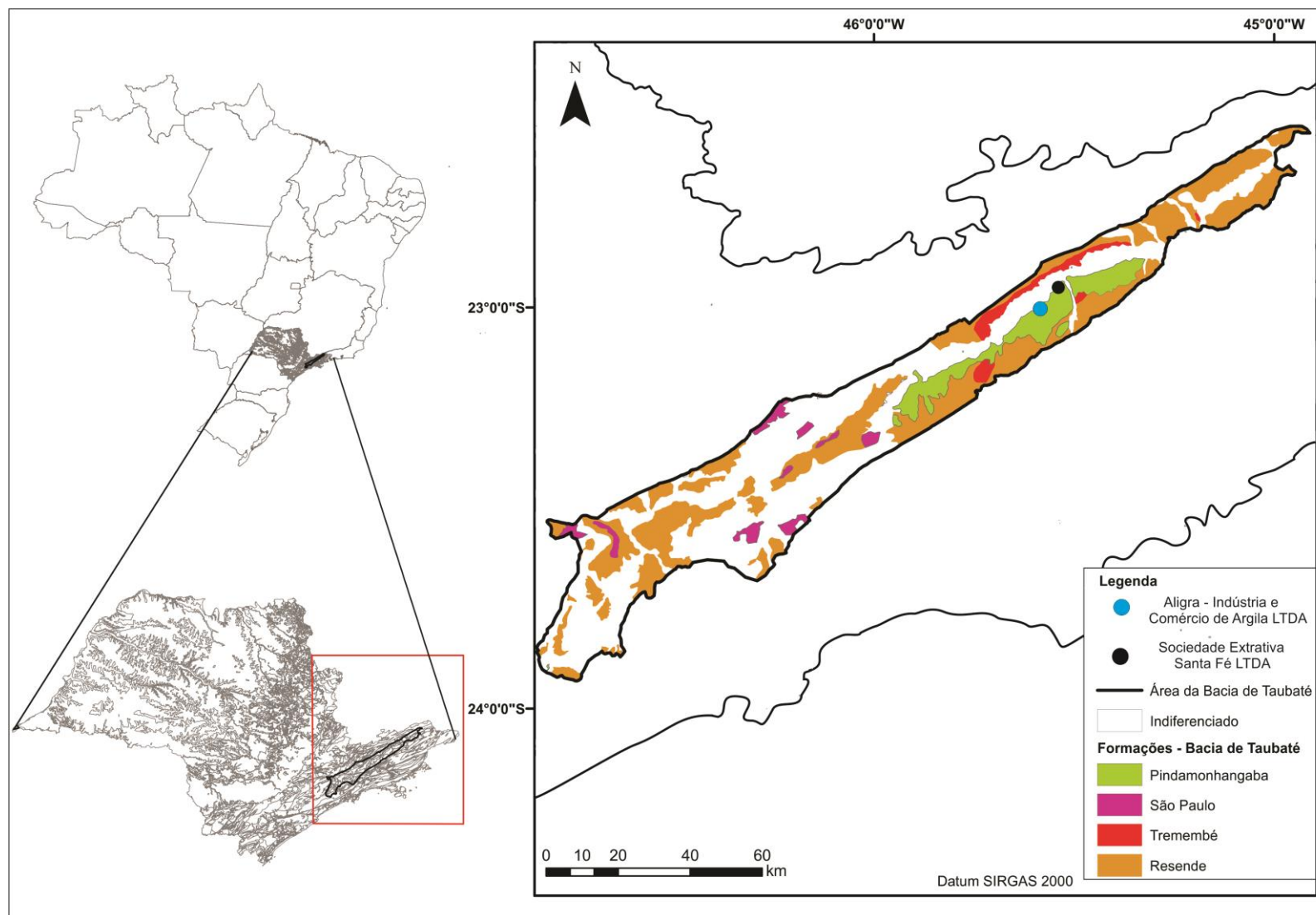
3 BACIA DE TAUBATÉ

A Bacia de Taubaté está localizada na porção leste do estado de São Paulo (Figura 3), entre as cidades de Queluz e Itaquaquecetuba, sendo caracterizada por ser uma calha alongada de direção WSW-ENE e limitada pelas Serras do Mar e Mantiqueira. Possui 170Km de comprimento com largura variando entre 10 e 25km (Marques, 1990).

3.1 Evolução Tectônica/Estrutural

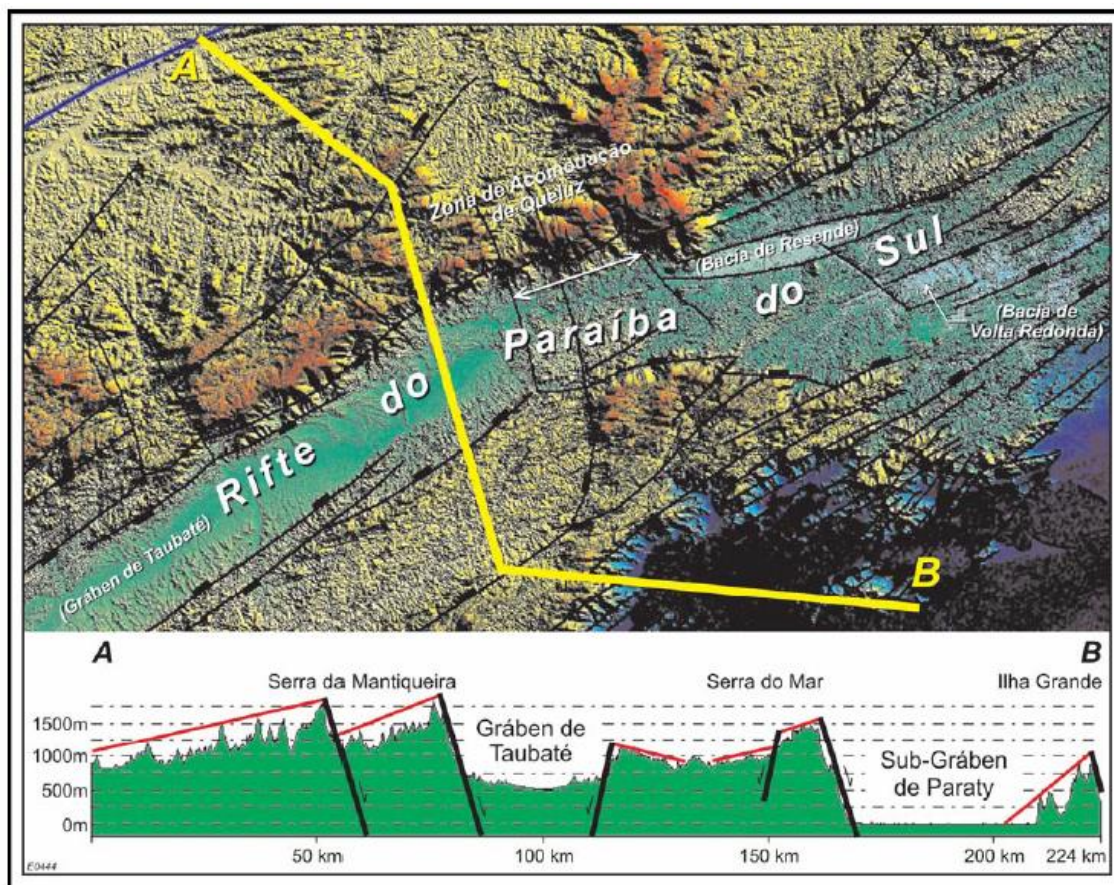
Segundo Marques (1990), o Gráben de Taubaté é fortemente assimétrico. Sua borda falhada no pé da Serra da Mantiqueira possui escarpas de 1.000 m - 1.500 m. Já a borda meridional do rift é assumida no limite com a Serra do Mar, possuindo escarpas de 400 m-500 m, também por falha (Figura 4). A bacia sedimentar apresenta inversões de depocentros separados por altos transversais internos, com alternância de bordas falhadas a norte e a sul (sísmica de reflexão). Em sua parte central, através de estudos de sísmica de reflexão e gravimetria, estima-se que possui 850 m de espessura sedimentar (Figura 4).

Figura 3 – Mapa de localização da Bacia de Taubaté



Fonte: Adaptado de Nicolau, 2021

Figura 4 - Perfil morfo-estrutural interpretado do Rifte do Paraíba do Sul (Gráben de Taubaté) e do Rifte Litorâneo (Sub-Gráben de Paraty). Perfil típico de tectônica dominó.



Fonte: Zalán & Oliveira, 2005.

Seguindo o modelo Tectônico/Estrutural proposto por Riccomini (1989) a Bacia de Taubaté sofreu quatro fases deformacionais:

1ª fase - Processo tectônico distensivo com sentido NNW-SSE em função do basculamento termomecânico ocorrido na Bacia de Santos, desenvolvendo um grande gráben orientado na direção ENE-WSE e com mergulho para NNW (Figura 5a), ocorrido entre o Eoceno e Oligoceno (56 - 23 ma).

2ª fase - Movimentação transcorrente sinistral no sentido E-W, com componente distensiva NW-SE e compressiva NE-SW, que conduziram à segmentação do gráben nas bacias de São Paulo, Taubaté, Resende e Volta Redonda, pelo desenvolvimento das soleiras de Arujá e Floriano, resultante da transpressão sobre fraturas antigas com orientação NW-SE (Figura 5b), ocorrido durante o Mioceno (23-5Ma)

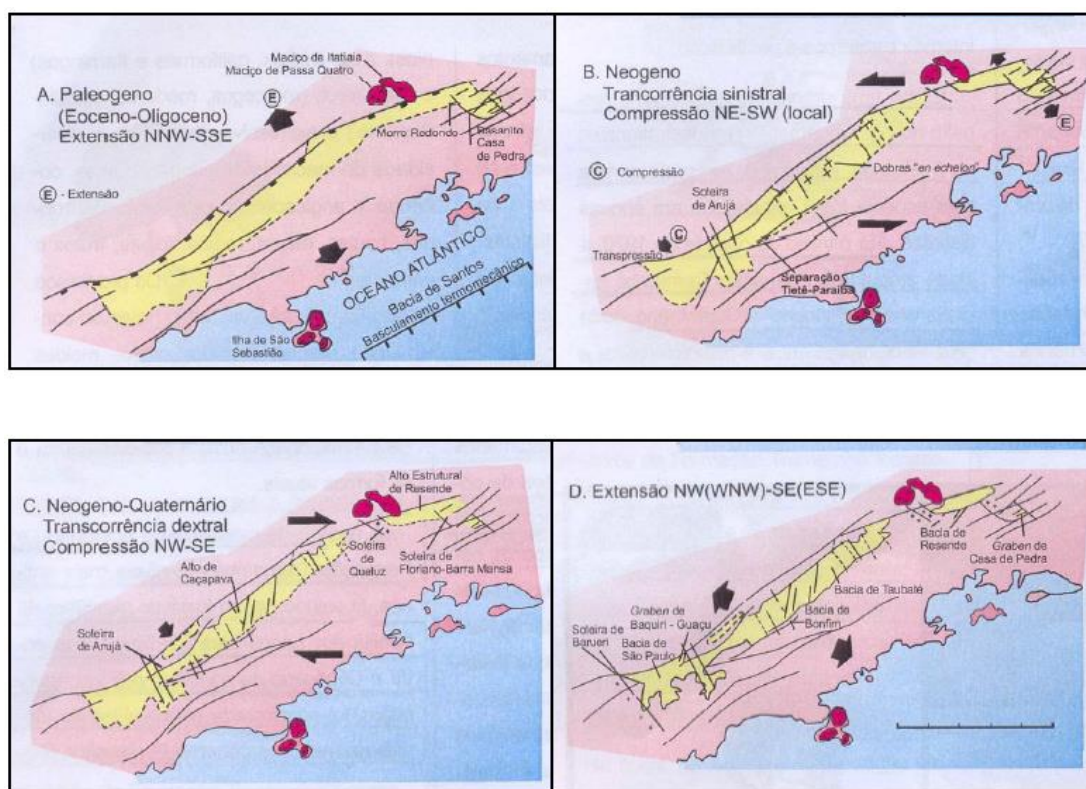
3ª fase - Inversão no sentido de movimentação do sistema de falhas transformantes, passando a ser dextral, invertendo também o sentido das zonas de compressão e distensão (Figura 5c). Esta reativação conduziu ao desenvolvimento dos altos estruturais de Caçapava,

Capela de Santa Luzia e Capela Nossa Senhora do Socorro, segmentando parcialmente a bacia de Taubaté, ocorrida no Pleistoceno (2,58-0,0117 Ma).

4ª fase - A última fase de formação corresponde a um novo processo tectônico distensivo com direção WNW-ESE (Figura 5d), no Quaternário (0,017 Ma - presente).

Os altos de Caçapava e Pindamonhangaba permaneceram como feições positivas desde o início da sedimentação. Nos altos de Caçapava se encontram exposições de rochas do embasamento (Carneiro et al., 1976; Hasui & Ponçano, 1978; Riccomini, 1989) e de Pindamonhangaba que são recobertos por sedimentos (Fernandes, 1993). O primeiro alto, o Alto de Caçapava, separa a Bacia de Taubaté em duas partes com comportamentos tectônicos diferentes, um com menor taxa de subsidência a oeste e outro mais intenso a leste (Marques, 1990; Fernandes, 1993; Fernandes & Chang, 2001). Porém, de forma geral, a bacia se subdivide em três compartimentos alongados, denominados de SW para NE: São José dos Campos, Taubaté e Aparecida (Fernandes & Chang, 2001; 2003) (Figura 5).

Figura 5 - Evolução tectono-sedimentar proposto para o rift continental do Sudeste do Brasil

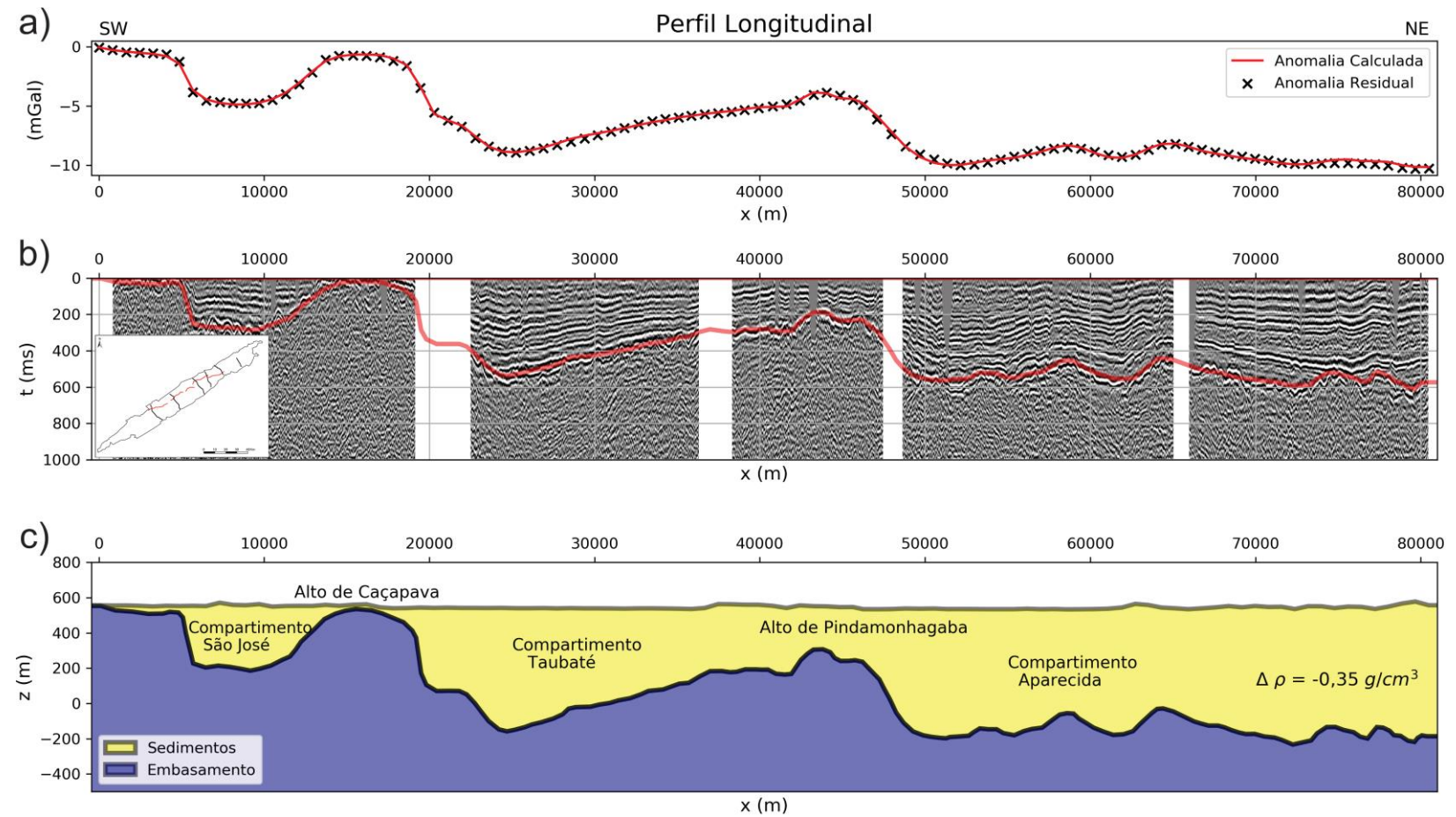


Fonte: Riccomini, 1989.

Segundo Marques (1990) o compartimento São José dos Campos é um hemigráben com assoalho inclinado para NW, contra a falha mestra de São José. Sua espessura máxima é

de 300 m de sedimentos (Fernandes & Chang, 2001). O compartimento Taubaté também é um hemigráben e apresenta basculamento para SE controlado pela Falha de Quiririm. Sua espessura máxima de sedimentos é de 600 m. Já o Compartimento Aparecida é um gráben de características assimétricas na sua porção sudoeste, onde o embasamento mergulha para NW e é controlado pela Falha do Ribeirão da Serra, com tendência a assimétrico para nordeste, onde é delimitado pelas falhas de Piedade e do Ronco ao longo da borda noroeste, e de Aparecida na borda sul. Segundo Riccomini (1989), próximo da Falha de Piedade, na porção central, a espessura do preenchimento sedimentar atinge 800 m. (Figura 6 e 7).

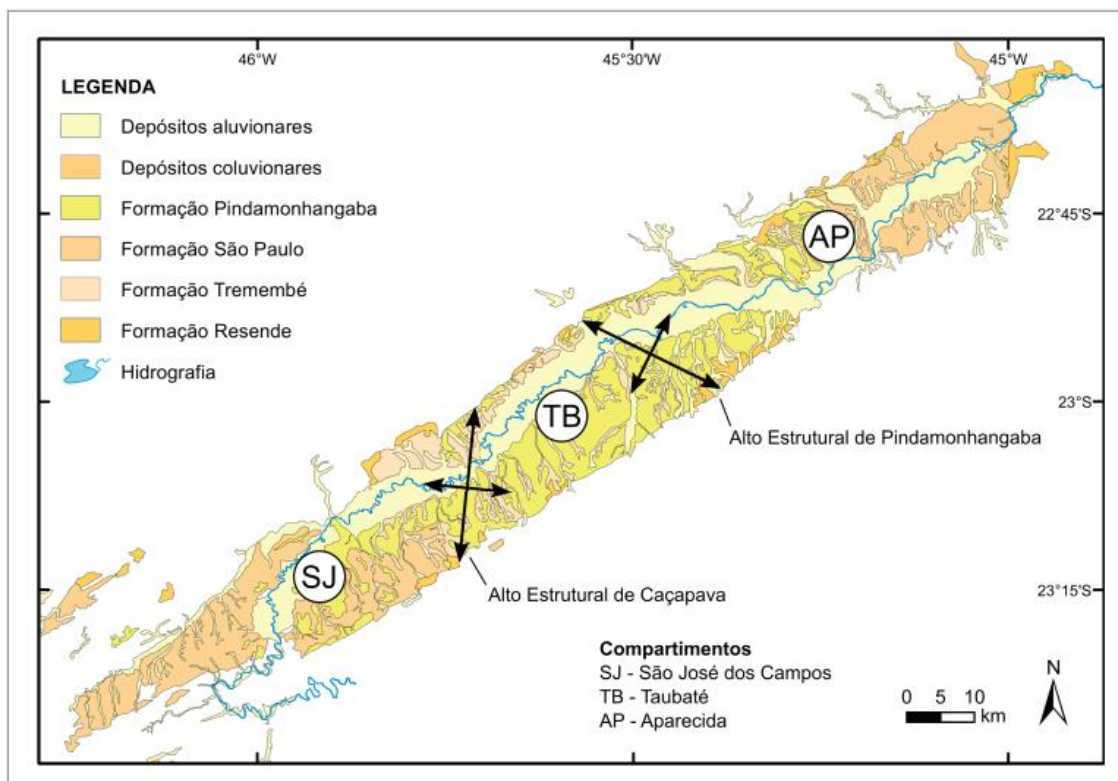
Figura 6 – Compartimentos estruturais da Bacia de Taubaté em perfil.



Legenda: a) Anomalia Bouguer residual e anomalia calculada. b) Perfil longitudinal ao longo das linhas sísmicas. c) Modelo da Bacia de Taubaté sobre o perfil Longitudinal.

Fonte: Andrade, 2022.

Figura 7 – Mapa geológico da Bacia de Taubaté e divisão dos compartimentos estruturais (adaptado de RICCOMINI et al., 2004).



Fonte: Andrade, 2022.

3.2 Litoestratigrafia

O substrato da Bacia de Taubaté é composto por rochas metamórficas (milonito-gnaisses, milonitos, gnaisses bandados, gnaisses, xistos, quartzitos e anfibolitos), rochas ígneas (granitos, pegmatitos e aplitos) e migmatitos provenientes do embasamento cristalino pré-cambriano. Algumas intrusões de diabásios, assumindo formas de diques e soleiras, principalmente no embasamento na Bacia de Resende, marcam a reativação Wealdeniana ocorrida no Jurrásico superior. Por fim, a presença de Rochas alcalinas do final do Cretáceo Superior e início do Paleógeno (~70 - 66 Ma), marcadas pelos grandes maciços, como Passa Quatro, Itatiaia e Morro Redendo, situadas nas proximidades da Bacia de Taubaté e Resende (Riccomini, 1989).

A sedimentação na Bacia de Taubaté ocorre de duas formas. A primeira é simultânea às fases deformacionais, sin-tectônica com a deposição dos sedimentos do Grupo Taubaté

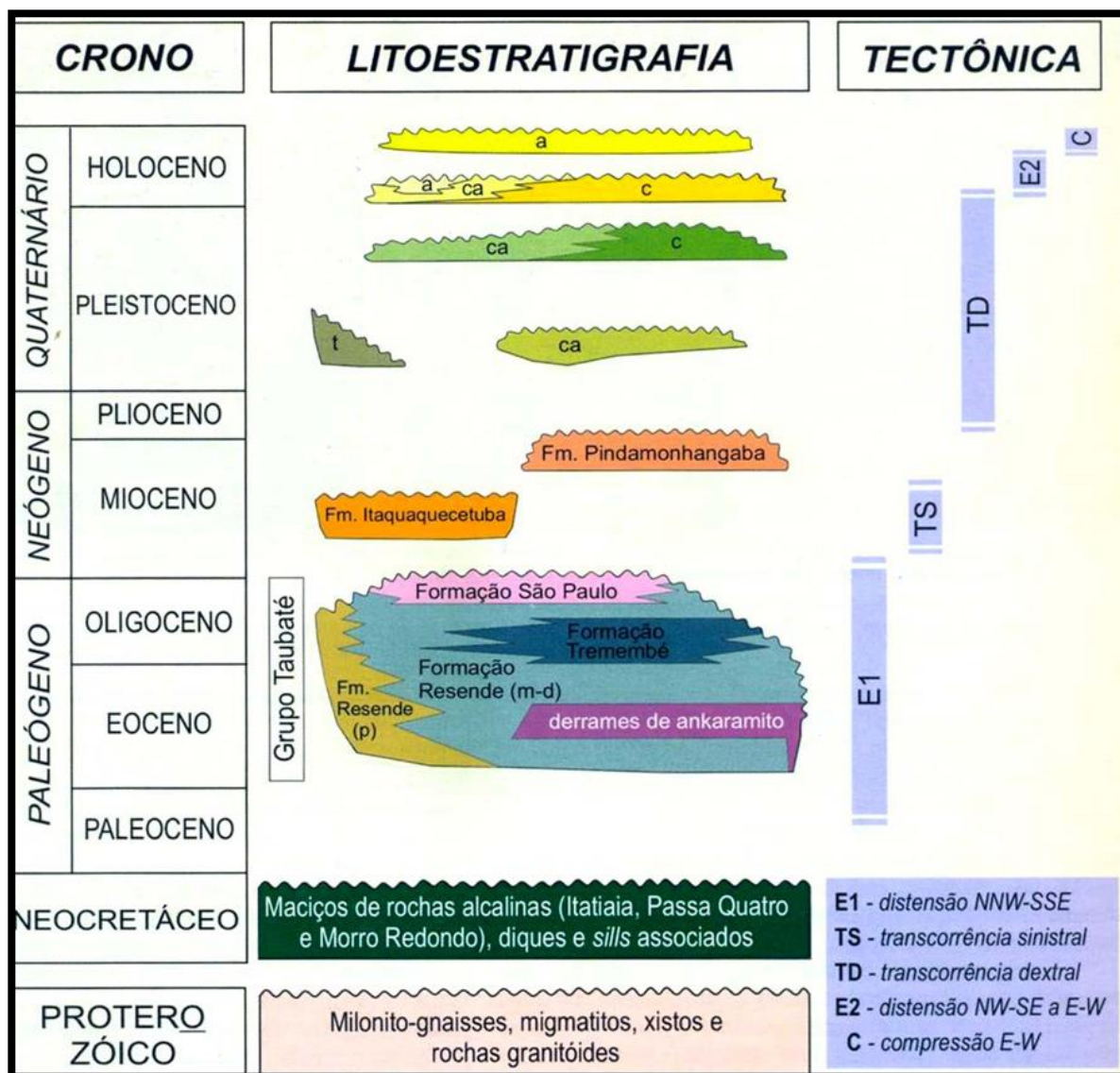
(Formações Resende, São Paulo e Tremembé). De forma geral, os depósitos de granulometria grossa ocorrem relacionados as bordas de falhadas e os depósitos de granulometria arenosa a argilosa ocorrem na parte central da bacia, sendo ligados a ambientes de sedimentação flúvio-lacustres. A segunda forma, posterior à tectônica diastrófica, ocorre com a deposição da Formação Pindamonhangaba e depósitos aluviais e coluviais (Riccomini, 1989).

No Eoceno ao Oligoceno a formação de um grande gráben originou a deposição de leques aluviais associados a rios entrelaçados (Formação Resende), cuja fácies proximais são compostas por conglomerados olímiticos, interdigitados com arenitos e lamitos arenosos de leques aluviais, oriundos de corridas de lama. Nas porções distais predominam os sedimentos formados em ambiente de planície aluvial, que correspondem a arenitos intercalados com lamitos (Vidal, Fernandes & Chang, 2004). A instalação de um sistema lacustre raso (Formação Tremembé) (Figura 8) se expandiu até um máximo transgressivo, marcado por camada de folhelho e as fases de ressecamento são representadas por camadas de argilito maciço (interpretado como uma região paludal) nas bordas do lago (Torres-Ribeiro, 2004). As Formações Resende e Tremembé ocorrem se intercalando, mantendo um aspecto de interdigitação na carta estratigráfica.

Os depósitos lacustres oligocênicos da Formação Tremembé resultantes de um sistema deposicional do tipo Playa-lake melhores desenvolvidos na parte central da bacia, compreendem argilitos e folhelhos ricos em conteúdo orgânico. Já para as bordas do paleolago podem ser encontrados dolomitos e arenitos com estratificação cruzada sigmoidal e granodecrescência de areia média até silte; e arenitos grossos, arcoseanos (Vidal, Fernandes & Chang, 2004).

Por fim, o lago foi preenchido por um sistema fluvial meandrante (Formação São Paulo), sendo as principais fácies sedimentares compostas por arenitos grossos, conglomeráticos, com abundante estratificação cruzada, siltitos e argilitos laminados e arenitos médios e grossos gradando para sedimentos mais finos. Na Bacia de Taubaté, a ocorrência desta formação está restrita à porção sudoeste (Vidal, Fernandes & Chang, 2004).

Figura 8 - Quadro litoestratigráfico e evolução tectono-sedimentar do segmento central do RCSB.



Legenda: A Formação Tremembé está estratigraficamente situada na porção intermediária do Grupo Taubaté, -
 Letras: p - leques aluviais proximais; m-d - leques aluviais medianos a distais associados à planície aluvial de rios entrelaçados; t - depósitos de tálus; c - depósitos coluviais; ca - depósitos colúvioaluviais; a - depósitos aluviais.

Fonte: Riccomini et al., 2004.

Após a movimentação que resultou na segmentação do gráben nas bacias tafrogênicas, ocorreu a sedimentação dos sistemas fluviais entrelaçados da Formação Itaquaquecetuba. A formação da soleira de Arujá propiciou a separação das drenagens dos rios Paraíba do Sul e Tietê.

No Pleistoceno (2,58-0,0117 Ma) houve a deposição da Formação Pindamonhangaba, com características de um sistema fluvial meandrante, composto por arenitos, argilitos e conglomerados, bem desenvolvidos na porção central da Bacia de Taubaté (região entre São

José dos Campos e Pindamonhangaba), aflorante numa faixa alongada situada ao sul do Rio Paraíba do Sul (Vidal, Fernandes & Chang, 2004).

No novo processo distensivo ocorrido no Quaternário houve a formação da sub-bacia de Bonfim, localizada na parte centro-sul da bacia e a deposição de sedimentos colúvio-aluviais do rio Paraíba do Sul.

3.3 Formação Tremembé

A formação Tremembé, inicialmente descrita por Almeida (1958), foi detalhada e caracterizada mais recentemente pelo trabalho de Riccomini (1989) como um sistema lacustre do tipo Playa-lake de idade oligocênica, desenvolvida na porção central da Bacia de Taubaté e, de forma mais restrita, na bacia de São Paulo (Freitas, 2007).

Riccomini (1989) em sua tese de doutorado fez uma revisão litoestratigráfica dos depósitos das Bacias de Taubaté, São Paulo, Resende e Volta Redonda, onde a Formação Tremembé está estratigraficamente situada na porção intermediária do grupo Taubaté. O sistema de leques aluviais da Formação Resende apresenta gradação lateral e vertical para o sistema playa-lake da Formação Tremembé, no qual Riccomini (1989) reconheceu cinco litofácies principais:

- a) fácies de argilitos verdes maciços, frequentemente fossilíferos (presença de moldes de ostracodes e restos de aves) e, localmente, com gretas de contração e concreções carbonáticas de dimensões até decimétricas;
- b) fácies de dolomitos com textura microesparítica, coloração verde acinzentada a branca, restrita à porção central da Bacia de Taubaté, onde ocorrem como camadas tabulares e contínuas, de espessuras decimétricas, intercaladas nos argilitos maciços;
- c) fácies de ritmitos formados pela alternância de lâminas ou camadas centimétricas de folhelhos e margas. Os folhelhos são de cor castanha a cinza escuro, laminados, localmente papiráceos, fossilíferos (presença de restos de peixes, coprólitos e impressões de plantas) e pirobetuminosos. As margas, por sua vez, são ricas em ostracodes;
- d) fácies de arenitos com estratificação cruzada sigmoidal, granodecrescência ascendente de areia média, ocasionalmente areia grossa ou grânulos, até silte,

forma de lobos, presença de laminações cavalgantes (climbing ripples), estando bem desenvolvida unicamente na borda norte da Bacia de Taubaté;

e) fácies de arenitos grossos, arcoseanos, conglomeráticos, localizadamente conglomerados polimíticos. Desenvolvem-se como camadas tabulares de grande persistência lateral, espessuras decimétrica a métrica e base erosiva. Apresentam gradação normal de arenitos grossos com seixos de argila na base, até arenitos finos quartzosos, com laminações cavalgantes (climbing ripples); para o topo ocorrem siltitos bioturbados e argilitos com gretas de contração. Estes sedimentos intercalam-se nos argilitos verdes maciços na porção central da Bacia de Taubaté.

A Formação Tremembé apresenta rico conteúdo fossilífero, existindo referências a restos de folhas e troncos de angiospermas, espículas de esponjas, tubos de vermes, gastrópodes, ostracodes, crustáceos, insetos (lepidóptera), peixes, aves, répteis (crocodilianos e quelônios) e mamíferos (quirópteros, taxodontídeos, roedores) (Mezzalira 1989).

De acordo com o modelo deposicional proposto por Torres-Ribeiro (2004) é possível identificar os possíveis sub – ambientes (figura 9):

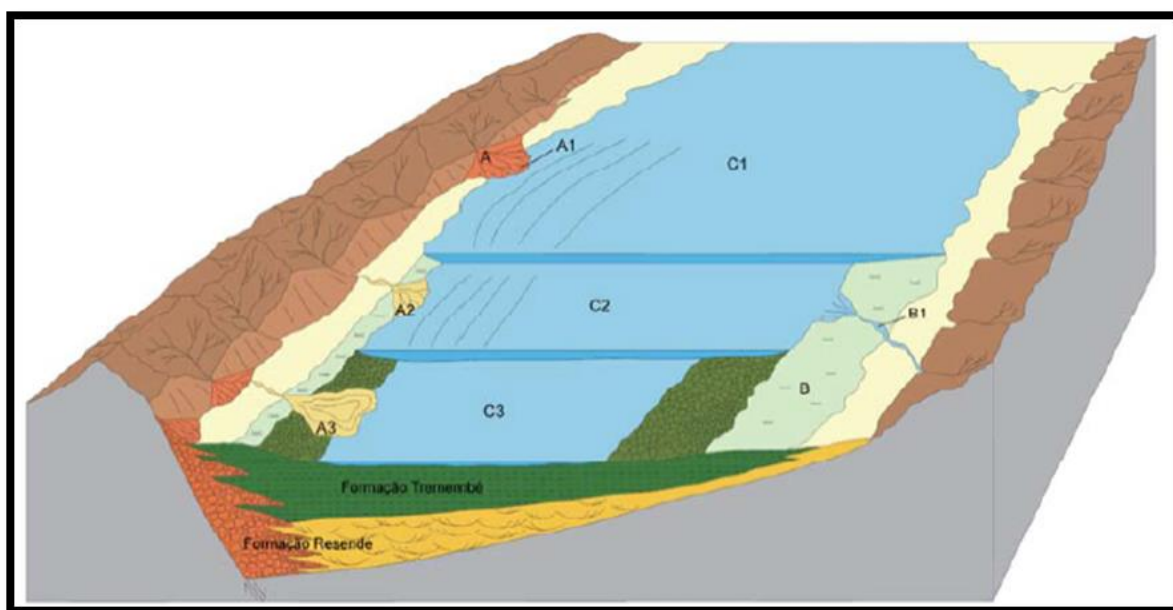
a) Borda da bacia composta por: Leques aluviais, fan-deltas e lobos deltaicos que alcançam a borda do lago (caracterizada por gradiente baixíssimo e lâmina d'água rasa ~ 0,5 m) através de fluxos turbulentos (inundações-relâmpago). Os leques (correspondente aos depósitos da Formação Resende) são interpretados como de clima árido, nos quais os processos trativos turbulentos imperam sobre os gravitacionais. Logo, apresentariam pequena distribuição espacial em resposta a enxurradas ocasionadas por chuvas torrenciais muito esporádicas.

b) A região ao redor do lago composta por: planície lamosa/paludal com gradiente baixo que se desenvolveu em resposta ao rebaixamento do lago e longa exposição subaérea do substrato, propiciando a formação de paleossolos. Durante períodos mais úmidos era temporariamente coberta por uma lâmina d'água rasa, ocasionando o desenvolvendo zonas paludais, por vezes carbonática.

c) A parte central do lago composta por: uma lâmina d'água relativamente rasa (~ 5 m a 10 m), na qual foram depositadas argilas em condição de baixa energia com aporte de siltes e areias finas por contribuição eólica.

A partir dos altos teores de matéria orgânica, do conteúdo palinológico (razão alta entre as algas *Pediastrum/Botryococcus*) e da grande quantidade de matéria orgânica amorfa verificada por Torres-Ribeiro (2004) em seu trabalho, propôs que se tratava de um lago estratificado devido à salinidade. O fundo era normalmente anóxico, intercalado com fases oxidantes/suboxidantes, que propiciavam o desenvolvimento de esteiras algálicas e a eventual bioturbação por anelídeos (*Planolites* isp.). Nos primeiros centímetros de sedimento o pouco oxigênio livre era rapidamente depletado pela oxidação da matéria orgânica por bactérias, passando para uma condição anóxida ou sulfídrica, com a degradação da matéria orgânica por bactérias sulfato-redutoras (formação de piritas framboidais) sucedidas por metanogênicas (precipitação de siderita, no caso de disponibilidade de ferro) (Torres-Ribeiro, 2004).

Figura 9 - Modelo deposicional proposto para a Formação Tremembé.



Legenda: Legenda: leques aluviais da Formação Resende (A), com leque deltaico (A1) e lobos deltaicos distais (A2); planície lamosa/paludal (B) com canais rasos (B1) e lago com nível d'água variável, ora recobrando a planície lamosa ora expondo o substrato, onde se desenvolvem gretas-de-contração. Eventuais fluxos gravitacionais distais recobriam essa planície exposta; Argila de baixa energia e aporte de siltes e areias finas por contribuição eólica.

Fonte: Torres-Ribeiro, 2004.

4 METODOLOGIA

4.1 Material de estudo

A metodologia utilizada neste trabalho buscou integrar estudos estratigráficos tais como os bioestratigráficos, palinofaciológicos e de geoquímica orgânica, com o intuito de se obter uma clareza maior a respeito do controle paleoambiental durante o momento da sedimentação das rochas geradoras da Formação Tremembé.

As amostras analisadas são provenientes de duas frentes de lavras que correspondem a duas mineradoras que se localizam em Tremembé na bacia de Taubaté, no estado de São Paulo. Foram coletadas de forma sistemática, preferencialmente, as que não haviam sofrido nenhuma exposição/oxidação na frente de lavra dessas pedreiras. Isso ajuda na obtenção de amostras bem preservadas e de coloração mais escura que são sinônimas para sedimentos ricos em conteúdo orgânico.

4.2 Seleção e preparação das amostras

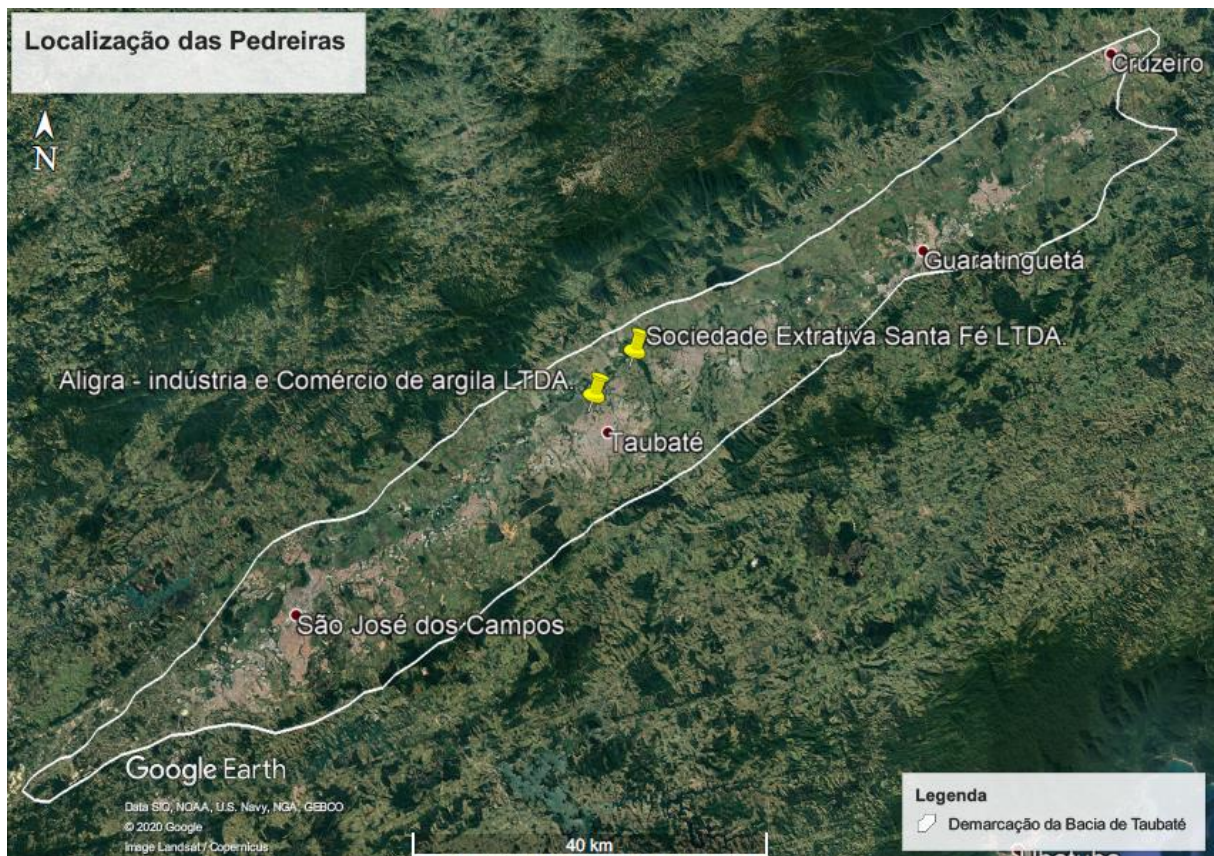
A primeira mineradora visitada (figuras 10 e 11) corresponde a Fazenda extrativa Santa Fé-Ltda (Latitude: 22°56'50.72"S/Longitude: 45°32'3.26"O), onde foram coletadas 16 amostras aflorantes ao longo de um paredão rochoso de cerca de 07 metros de altura, composto por folhelhos negros a esverdeados e altamente fossilíferos. Todas as amostras foram processadas para análise palinológica e palinofaciológica e 14 amostras sofreram o processamento para obtenção dos parâmetros de geoquímica orgânica (COT e Pirólise).

Figura 10 - Mineradora Fazenda Extrativa Santa Fé-Ltda.



Fonte: Modificado de Nicolau et al., 2021.

Figura 11 - Localização da Extrativa Santa Fé Ltda e Aligra - indústria e Comércio de Argila Ltda.



Fonte: Nicolau, 2021.

A segunda mineradora visitada (figuras 11 e 12) corresponde à mineradora Aligra - indústria e Comércio de Argila Ltda ((latitude: 23°0'08 "S/longitude: 45°35'3.5 "W), onde foram coletadas 3 amostras correspondentes a níveis representativos aflorantes ao longo de um paredão rochoso, composto por argilas de coloração esverdeadas. As três amostras sofreram o processamento para análise palinológica, palinofaciológica e de geoquímica orgânica (COT e Pirólise).

Figura 12 - Mineradora Aligra - indústria e Comércio de Argila Ltda



Fonte: Modificado de Nicolau et al., 2021.

O tratamento físico e químico para a confecção das lâminas palinológicas e palinofaciológicas foram realizados no Laboratório de Palinomacerais da Faculdade de Geologia (LBPM). Já as análises de Pirólise *Rock-Eval* e carbono orgânico total (COT) foram realizados no Laboratório de Geoquímica Orgânica (LGQM), ambos localizados na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

4.3 Pesquisa Bibliográfica

O levantamento bibliográfico foi de extrema importância em todas as etapas do trabalho. Nessa etapa, alguns dados referentes às Bacias de idade Cenozóica, em especial a Bacia de Taubaté, foram analisados, tais como: informações estratigráficas, palinológicas e de geoquímica orgânica foram tidas como base comparativa a parâmetros de discussão.

4.4 Preparação química das amostras, confecção das lâminas Palinológicas e Organopalinológicas

A preparação química das amostras para a concentração do querogênio e confecção das lâminas palinológicas e organopalinológicas, aplicando procedimentos não-oxidativos descritos por Antonioli et al., (2020).

Inicialmente são fragmentadas em almofariz e pistilo de ágata, aproximadamente 40 gramas de amostra em tamanhos de 5,0 mm, com o objetivo de facilitar a ocorrência das reações químicas. Após a maceração, estas são transferidas para bécheres de polipropileno devidamente identificados.

O primeiro ataque químico ocorre com a adição de ácido clorídrico (HCl) à 32% em quantidades suficientes para cobrir todo o material. O ataque com o ácido clorídrico é responsável pela eliminação da matriz carbonática inorgânica presente em cada amostra e o seu tempo de ação é de 2 horas, no mínimo. Para a sua neutralização, faz-se necessário a lavagem com água destilada, por pelo menos três vezes. A cada lavagem, o bécher deve ser preenchido até o topo e a espera na decantação da amostra é de extrema importância para a não perda de material.

O segundo ataque químico ocorre com a adição de ácido Fluorclor em quantidades suficientes para cobrir todo o material. O ataque com esse ácido é responsável pela eliminação do grupo dos silicatos presentes na amostra e o seu tempo de ação é de 18 horas, no mínimo. Para a sua neutralização, faz-se necessário a lavagem com água destilada, por pelo menos três vezes. A cada lavagem, o bécher deve ser preenchido até o topo e a espera na decantação da amostra é de extrema importância para a não perda de material.

Após a neutralização com o ácido Fluorclor as amostras sofrem mais um ataque químico com o ácido Clorídrico (HCl) a 32% e aquecimento para a remoção de cristais de fluorssilicatos ou sílica gel que possam ter sido formados após o tratamento com o Fluorclor. As amostras foram aquecidas por pelo menos 1 hora. Em seguida, há um novo processo de neutralização com água destilada.

Para a concentração do querogênio descarta-se o material que não reagiu com os ácidos utilizando peneira de abertura de 200 μm . Em seguida o material é transferido para um tubo de ensaio de 50 ml, onde é adicionado Cloreto de Zinco (ZnCl_2) com densidade de 1,9 a 2,0 g/cm^3 .

Esta etapa consiste em separar por decantação o conteúdo orgânico do inorgânico residual. O tempo mínimo para essa separação por decantação é de 24 horas (Antonioli et al., 2020). Após a separação, o concentrado líquido sobrenadante é transferido para outro tubo de ensaio de 50 ml e o precipitado é descartado. Para neutralização do Cloreto de Zinco é utilizado álcool e água destilada. Após, o resíduo insolúvel ou querogênio é transferido para recipientes de plásticos de 10 ml, devidamente identificados.

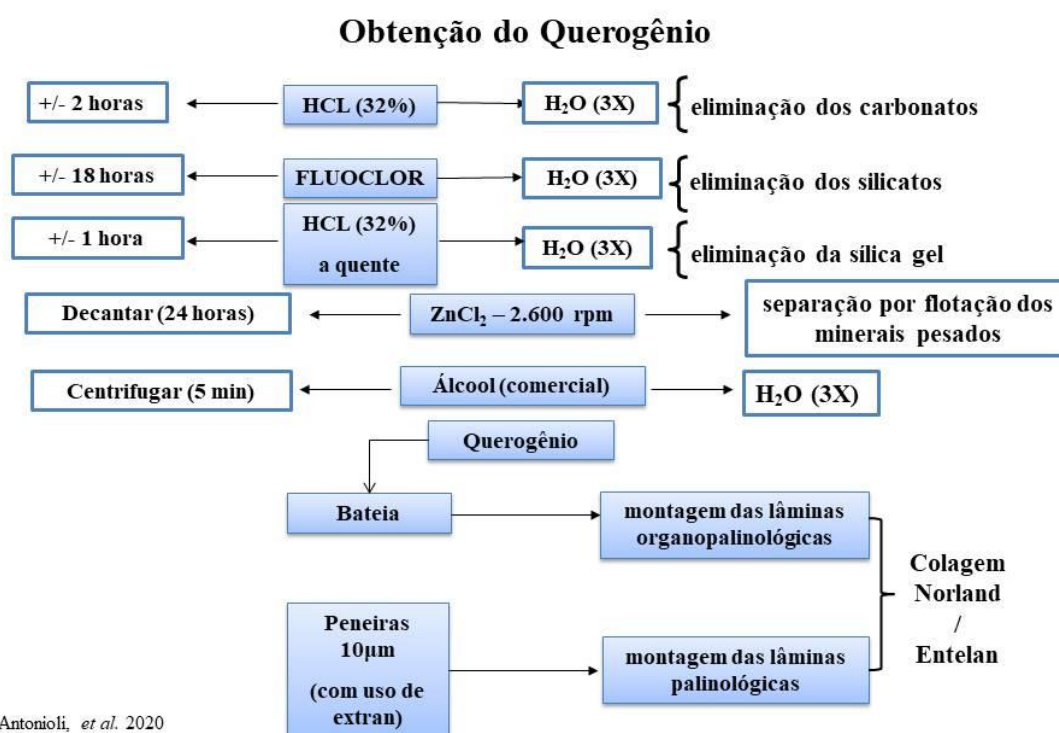
4.4.1 Montagem da lâmina organopalinológica

As lâminas foram montadas sobre uma chapa de aquecimento a 20°C. Primeiramente, prende-se a lamínula (24x32mm) sobre a chapa com uma gota de água destilada. Após, coloca-se uma gota de querogênio sobre a lamínula inteira sem que recaia sobre a chapa. Para uma melhor homogeneização do material sobre a lamínula, por vezes faz-se necessário adicionar gotas de água destilada. Depois de seca, a lamínula pode ser fixada sobre uma lâmina de vidro (24x76mm) com o auxílio de uma cola (Entellan-Merck), onde ficarão secando à temperatura ambiente por 24 horas, devidamente etiquetadas.

4.4.2_ Montagem da lâmina palinológica

Na confecção das lâminas palinológicas foi utilizado um peneirado em malha de poliéster de 10 µm para maior concentração dos palinomorfos, facilitando a identificação dos mesmos durante a leitura ao microscópio. (figura 13).

Figura 13 – Fluxograma da obtenção do querogênio e confecção de lâminas palinológicas e organopalinológicas.



Fonte:Antonioli et al., 2020.

4.5 Constituintes do querogênio

Segundo Tyson (1995), o querogênio não é uma substância individual variável. Trata-se de uma mistura complexa e heterogênea de materiais. Sua composição geral é resultante dos materiais precursores e o seu estado de preservação, simultaneamente a sua fossilização no sedimento. Portanto, é o conteúdo orgânico observados nas lâminas palinológicas e

organopalinológica. A seguir, serão listados os materiais precursores encontrados com maior frequência durante a realização do estudo.

4.5.1 Palinomorfos

Segundo, Tyson (1995) e Mendonça Filho et al. (2002, 2010, 2012) o Grupo dos Palinomorfos se divide em subgrupos de: Esporomorfos, Microplâncton de água doce, Microplâncton Marinho e Zoomorfos. Porém, no atual trabalho, por se tratar de um estudo de sedimentos de um paleoambiente de sedimentação continental, espera-se encontrar no Grupo dos Palinomorfos, os constituintes dos subgrupos dos Esporomorfos e Microplâncton de água doce.

4.5.2 Esporomorfos

O Subgrupo dos Esporomorfos são constituídos por grãos de Pólen e Esporos. Os Esporos são palinomorfos terrestres produzidos por pteridófitas, briófitas e fungos. Seu formato é triangular ou circular, apresentam a marca trilete (“Y”) ou monolete (cicatriz) e ornamentação variada. Podendo ocorrer como mássulas, aglomerados e tétrades. Sua ocorrência vai do Ordoviciano ao Recente. Já os Grãos de Pólen são também palinomorfos terrestres, porém produzidos por plantas caracterizadas como superiores, gimnospermas e angiospermas. Apresentam morfologia complexa a simples, usualmente esféricas a subesféricas e ornamentação variada. Usualmente apresentam aberturas. Podem ocorrer como aglomerados e tétrades. Sua ocorrência de idade vai do Carbonífero inferior ao Recente.

4.5.2.1 Microplânctons de água doce

O Subgrupo dos Microplânctons de água doce são constituídos pelas algas *Chlorococcales Botryococcus* e *Pediastrum*. As *Botryococcus* são colônias globulares

irregulares, de 30 à 2000µm e coloração laranja a marrom. Podem conter vários lóbulos. Sua ocorrência de idade vai do Carbonífero ao Recente.

4.5.3 Fitoclastos

Segundo Tyson (1995) e Mendonça Filho et al. (2002, 2010, 2012) os fitoclastos são tecidos derivados de vegetais terrestres superiores ou de fungos, podendo ser classificados nos subgrupos de Opacos e Não-opacos. Tyson (1995) relatou ainda a relação dos tipos de fitoclastos e sua capacidade de transporte e deposição em relação a sua área fonte. Entende-se que quanto maior a distância da área fonte, maior a tendência em se acumular os fitoclastos opacos ou lenhosos, por serem partículas mais resistentes e por apresentarem equivalência hidrodinâmica com sedimentos de tamanho silte até areia fina, podendo serem levados por flutuação a ambientes mais distais. Já os fitoclastos não-opacos ou não-lenhosos, possuem menor potencial de preservação e por esse motivo são menos resistentes ao transporte.

4.5.3.1 Fitoclastos opacos

São tecidos caracterizados pela sua coloração escura em Equimimensional, Alongado e Corroídos. Os fitoclastos Equidimensionais possuem forma quadrática e não apresentam bioestruturas internas. Os Alongados possuem um comprimento 3 vezes maior do que a largura. Não necessariamente possuem estruturas internas, mas apresentam comumente perfurações. Já os Fitoclastos corroídos apresentam contornos difusos e irregulares.

4.5.3.2 Fitoclastos Não – Opacos

São tecidos que possuem como uma das características principais a sua coloração variando de marrom a amarelo-pálido. Eles podem se apresentar de forma: não degradada (contorno nítido ou levemente irregular), degradadas (contorno irregular ou difuso),

pseudoamorfos (margens gradacionais), amorfizadas (contornos irregulares e possíveis inclusões) e em decomposição (perda da integridade física). Podem ser classificados em: Hifas de fungo - Filamentos individuais do micélio da fase vegetativa dos fungos; Bioestruturados - Partícula de cor marrom com estrutura estriada, listrada, bandada ou perfurada; não-bioestruturado - partícula de cor marrom com ausência de estrutura; tecido cuticular - partículas finas e com estrutura celular, possuem coloração de cor amarelo-pálido a marrom claro. Podem ocorrer materiais cuticulares mais espessos, nesse caso a cutícula está associada às camadas mais internas do vegetal, como a epiderme; Membrana - partícula de cor amarelo-pálido, comumente transparentes, sem estrutura celular.

4.5.4 Matéria Orgânica Amorfa

O grupo da Matéria Orgânica Amorfa é constituído pelos subgrupos da "MOA" (Material orgânico derivado da gedração microbiológica), MOA Bacteriana (Material orgânico derivado da produtividade microbiológica) e resina (derivada de vegetais terrestres superiores de florestas tropicais e subtropicais). A "MOA" é descrita como material sem estrutura e com forma variada, coloração amarela-laranja-vermelho, laranja-marrom e cinza, podendo ter intrusões de palinomorfs, fitoclastos e até piritas, podendo exibir ou não fluorescência. a MOA bacteriana é descrita como material não estruturado, intensamente fluorescente e de origem bacteriana. Já a Resina também é uma partícula não estruturada, hialina, usualmente arredondada e homogênea, podendo exibir ou não fluorescência.

4.6 **Observação microscópica**

Para a observação microscópica foi utilizado o microscópio triocular da marca Carl Zeiss, modelo Axioskop 40, da Faculdade de Geologia, contendo além de luz branca transmitida, fonte com luz incidente (fluorescência- lâmpada de mercúrio HBO - 100 W).

As fotomicrografias foram confeccionadas com luz branca transmitida e luz incidente (fluorescência) obtidas com objetivas de 20X, 50X e 100x, utilizando a câmera AxioCamMRc.

4.6.1 Análise palinológica quantitativa e qualitativa

As análises palinológicas quantitativas são realizadas através da leitura das lâminas, seguindo trajetórias fixas e paralelas entre si. Segundo Tyson (1995), para a realização da frequência relativa dos grãos, deve ser feita a contagem dos primeiros 300 palinomorfos, realizando de forma conjunta a análise qualitativa de caracterização e identificação dos morfogrupos. Com a contagem e representação, consegue-se padronizar e representar com aproximadamente 3% de erro, o conteúdo total de palinomorfos em cada lâmina. Porém, para Chang (1967), contar 200 espécimes dá uma margem de erro de apenas 5% da população presente na lâmina; margem bastante aceitável para os objetivos propostos.

4.6.2 Análise palinofaciológica quantitativa e qualitativa

Para análise palinofaciológica foi realizada através uma contagem de no mínimo 300 partículas, com dimensões superiores a 10 micras, dos três principais grupos de constituintes morfológicos que compõem o querogênio que são os fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa (Tyson, 1995).

As representações das análises quantitativas foram elaboradas utilizando-se o programa Grapher versão 10 para Windows, através do qual o valor percentual do tipo de componente orgânico é obtido e representado em gráficos de linhas.

Para verificação do estado de preservação do material orgânico foi utilizado microscópio com sistema de fluorescência.

4.7 Preparação das amostras para análise de Geoquímica Orgânica

4.7.1 Carbono Orgânico Total (COT) e Enxofre (S)

Para as análises de Carbono Orgânico Total (COT) e Enxofre (S) as amostras foram maceradas em almofariz e pistilo de ágata. Posteriormente, o material foi passado em uma peneira de 80 Mesh. Logo, a fração mais fina que 80 Mesh foi utilizada para as análises de COT e Enxofre (figura 14).

Após as amostras se encontrarem abaixo de 80 Mesh ocorreu a pesagem de 0,25 gramas de rocha pulverizada em "barquinhas" de cerâmica de material filtrante. O seguinte procedimento é colocar essas "barquinhas" em bandeja de acrílico que serão levadas à capela para sofrerem o processo de acidificação com ácido clorídrico (HCl) a 50%, por um período de 24 horas, com objetivo de eliminar a fração de carbono inorgânico presente na amostra.

Posterior ao processo de acidificação por um período de 24 horas, as amostras devem ser lavadas, no mínimo, quatro vezes. A primeira lavagem deve ocorrer com água destilada quente (100°C) e as outras três com água destilada fria. O objetivo dessas lavagens é a eliminação de Cloretos formados durante a acidificação com o HCl a 50%. Em seguida, as amostras são secas a uma temperatura de 80°C.

Como uma última etapa, as amostras são levadas para uma nova pesagem para obtenção do Resíduo insolúvel (RI) e da fração carbonática perdida durante a acidificação, seguindo as fórmulas abaixo.

$$RI (\%) = \frac{\text{Peso do Insolúvel}}{\text{Peso inicial da amostra}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Carbonatos (\%)} = 100 - RI \quad (2)$$

Para o processo de combustão, as amostras foram colocadas no analisador elementar, marca LECO, modelo SC 632 e, no programa do equipamento, foi indicado o valor da massa inicial (massa antes da acidificação). No aparelho, as "barquinhas" foram levadas a um forno numa atmosfera com oxigênio à temperatura de 1350°C. As amostras sofreram combustão total e todo carbono e enxofre contidos nas amostras sofreram oxirredução neste processo

formando, respectivamente, dióxido de carbono (CO₂) e dióxido de Enxofre (SO₂). O sistema de medida consiste em um detector de infravermelho que realizou a leitura dos gases e as concentrações que foram obtidas em porcentagem.

4.7.2 Pirólise Rock-Eval

Normalmente, os resultados de Pirólise *Rock-Eval* são realizados em amostras com um Conteúdo orgânico Total (COT) superior a 1%, o que demonstra uma boa concentração para a avaliação do potencial gerador. Porém, devido a pequena quantidade de amostra em número e da elevada concentração do conteúdo orgânico na maioria das amostras, as análises de pirólise *Rock-Eval* foram realizadas em todas as amostras coletadas.

A Pirólise *Rock-Eval* corresponde ao método físico-químico mais usado para caracterizar qualitativamente (tipos de querogênio e evolução térmica) e quantitativamente o conteúdo orgânico e fornecer os possíveis e respectivos potenciais para geração (figura 14).

Nas análises para pirólise *Rock-Eval* foram adotados os procedimentos estabelecidos por Espitalié et al., (1977), onde o equipamento reproduz uma simulação da alteração térmica do querogênio em uma atmosfera inerte. Cerca de 100 mg de material pulverizado foi enviado para o pirolisador *Rock-Eval* 6, marca Vinci Technologies, no laboratório do LGQM/DEPA/FGEL. No equipamento, a amostra sofre aquecimento variando entre 300 a 550 °C, utilizando o hélio como gás carreador, aumentando a temperatura cerca de 25 °C por minuto, fazendo com que o processo todo dure 21 minutos. Os hidrocarbonetos e o CO₂ liberados são medidos, respectivamente, por detectores de ionização de chama e de condutividade térmica. Os resultados são expressos em mg HC (hidrocarboneto)/gR ou mg CO₂/gR e são representados por três picos (S1, S2 e S3).

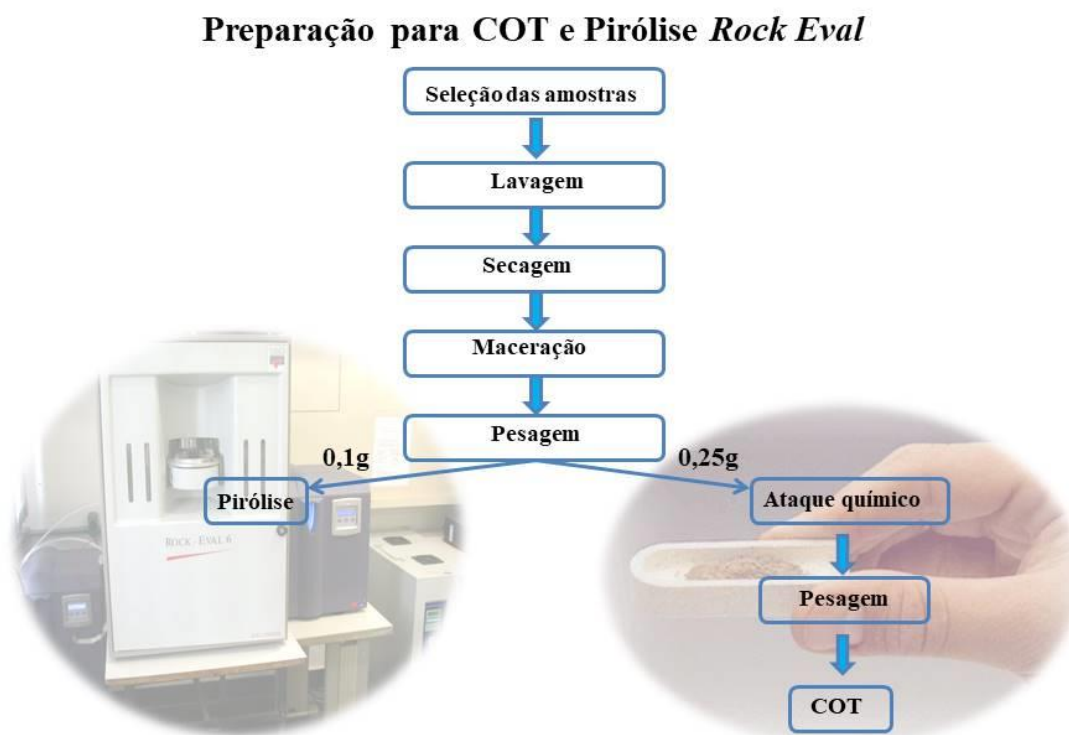
Os principais parâmetros obtidos pela pirólise *Rock-Eval* são (figura 15):

- **O pico de S1 (mg HC/g rocha):** hidrocarbonetos livres presentes na rocha, ou seja, a quantidade de hidrocarbonetos que foram gerados e maturados na natureza e que ficaram impregnados nos poros da rocha. Esse pico ocorre em até 350 °C.

- **O pico de S2 (mg HC/g rocha):** hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento térmico do querogênio, representando os hidrocarbonetos ainda não gerados na natureza e indicando o potencial para geração. Esse pico ocorre entre 350 e 550 °C. Os valores de Temperatura Máxima (TM_{ax}) são obtidos na altura máxima do pico de S2.

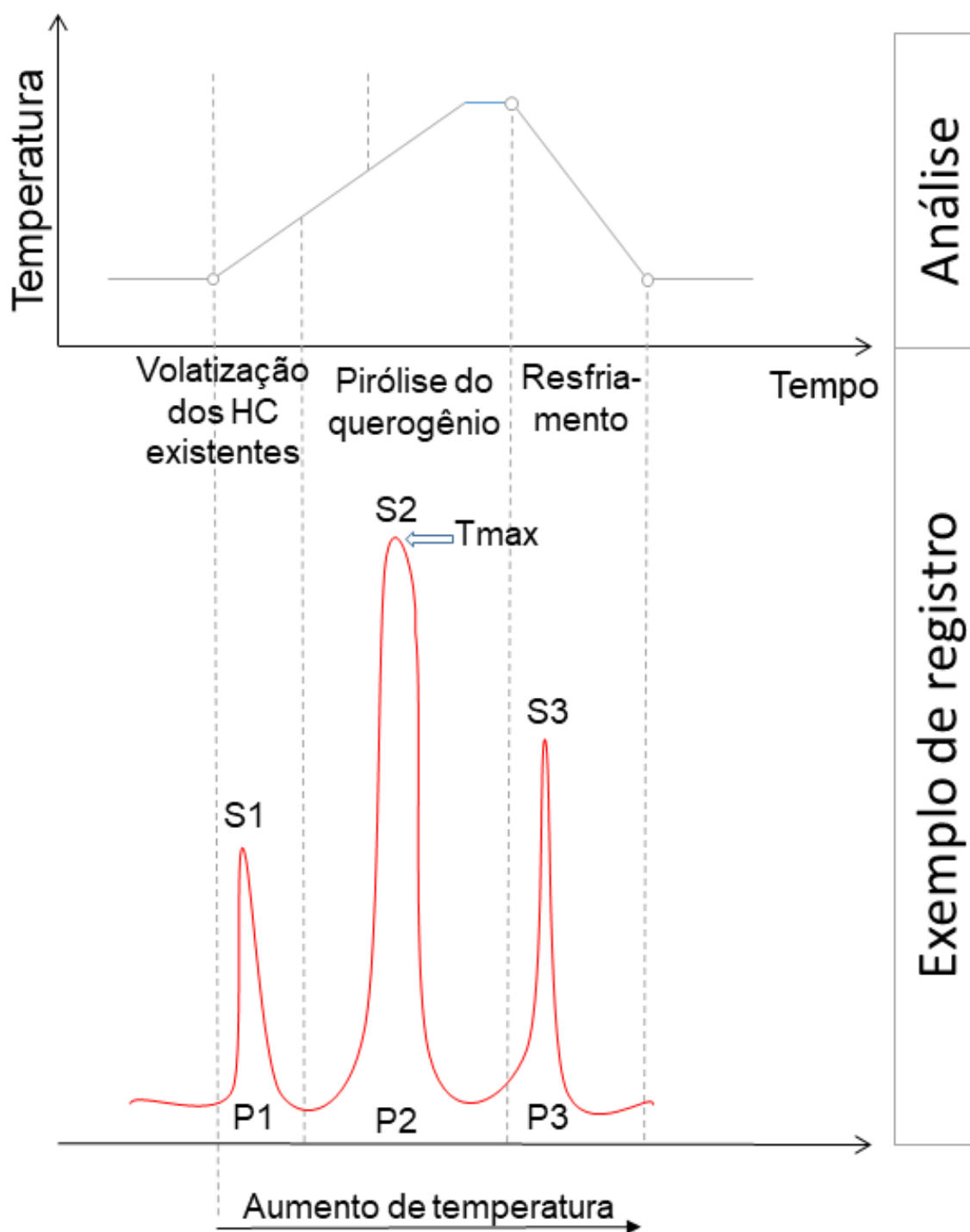
- **O pico de S3 (mg CO₂/g rocha):** Representa a quantidade de oxigênio presente no querogênio. Esse pico ocorre entre 250 e 390 °C.

Figura 14 - Fluxograma da preparação de amostras para COT e Pirólise Rock – Eval.



Fonte: Nicolau, 2021.

Figura 15 - Ciclo de análise e registro obtido pela Pirólise *Rock-Eval*



Fonte: Tissot & Welte, 1984.

A conjunção dos dados de carbono orgânico total (COT) e pirólise *Rock-Eval*, principalmente os picos de S2 e S3 nos permitem calcular os valores dos índices de hidrogênio ($IH = S2/COT \times 100$) e de oxigênio ($IO = S3/COT \times 100$).

Através de uma relação entre os Índices de Hidrogênio e Oxigênio, Espitalié et al., 1977 diferenciou quatro tipos básicos de querogênio, plotados no diagrama de Van Krevelen (figura 16):

- **querogênio tipo I:** rico em hidrogênio e pobre em oxigênio, correspondendo por sua composição ao melhor tipo de matéria orgânica para a geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos;
- **querogênio tipo II:** menos rico em hidrogênio que o tipo precedente, mas ainda adequado à formação de grandes volumes de hidrocarbonetos;
- **querogênio tipo III:** agrupa um conjunto de matéria orgânica com muito oxigênio e pouco hidrogênio, mais compatível à geração de hidrocarbonetos gasosos, mesmo assim com um potencial de geração bem inferior ao dos querogênios tipos I e II;
- **querogênio tipo IV:** engloba a matéria orgânica oxidada, não possuindo qualquer potencial para geração de óleo ou gás.

Através de uma avaliação semi-quantitativa do potencial gerador da matéria orgânica de cada amostra, utilizando os valores de IH (mg Hidrocarboneto/g COT) e do pico S2 (mg Hidrocarboneto/g rocha), sugeriu-se que as escalas (Espitalié et al., 1985) são:

IH < 200 mg HC/g COT = potencial para gás.

200 - 300 = potencial para gás e condensado.

> 300 = potencial para óleo.

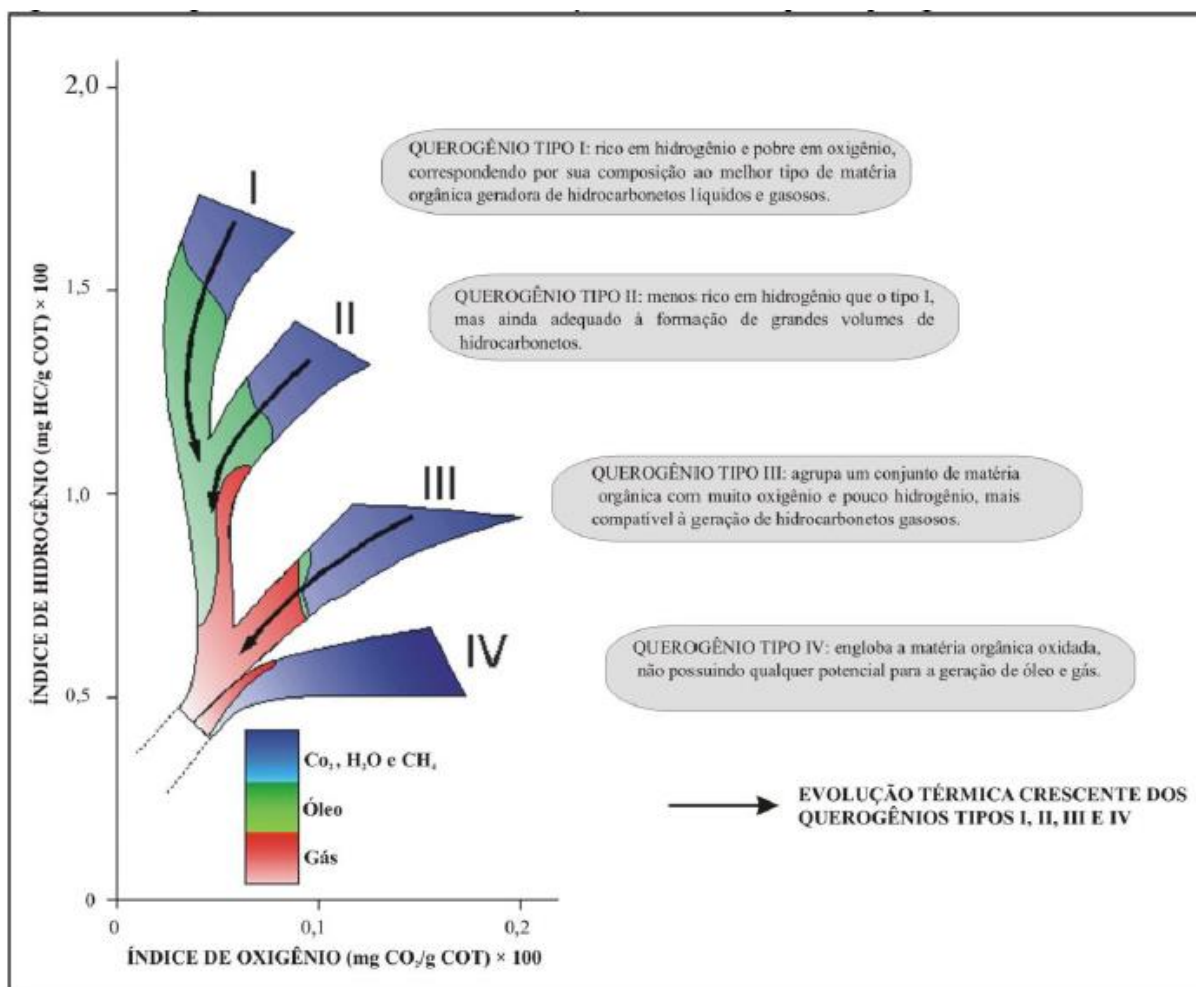
S2 < 2,0 mg HC/g rocha = baixo potencial gerador.

2,0 - 5,0 = moderado potencial gerador.

5,0 - 10 = bom potencial gerador.

> 10 = excelente potencial gerador.

Figura 16 — Diagrama de Van Krevelen e diferenciação dos diferentes tipos de querogênio.



Fonte: Van Gijssel, 1982.

4.7.3 Grau de preservação do material orgânico – Análise da Fluorescência

O grau de preservação do conteúdo orgânico depende da natureza original dessa matéria orgânica e do ambiente em que foi preservada. Assim sendo, o material caracterizado como querogênio do tipo I e II, seguindo a classificação de Espitalié et al., 1977, possui um melhor tipo de matéria orgânica, principalmente em relação a formação de hidrocarbonetos líquidos. Contudo, a qualidade do querogênio estudado não garante a sua preservação. Para que o conteúdo orgânico seja preservado faz-se necessário que ambiente de sedimentação seja anóxico, ou seja, com ausência de organismos aeróbicos.

Portanto, esses dois fatores afetam diretamente a intensidade da fluorescência. Materiais com alta fluorescência são resultados de um ambiente anóxico e com querogênio de boa qualidade.

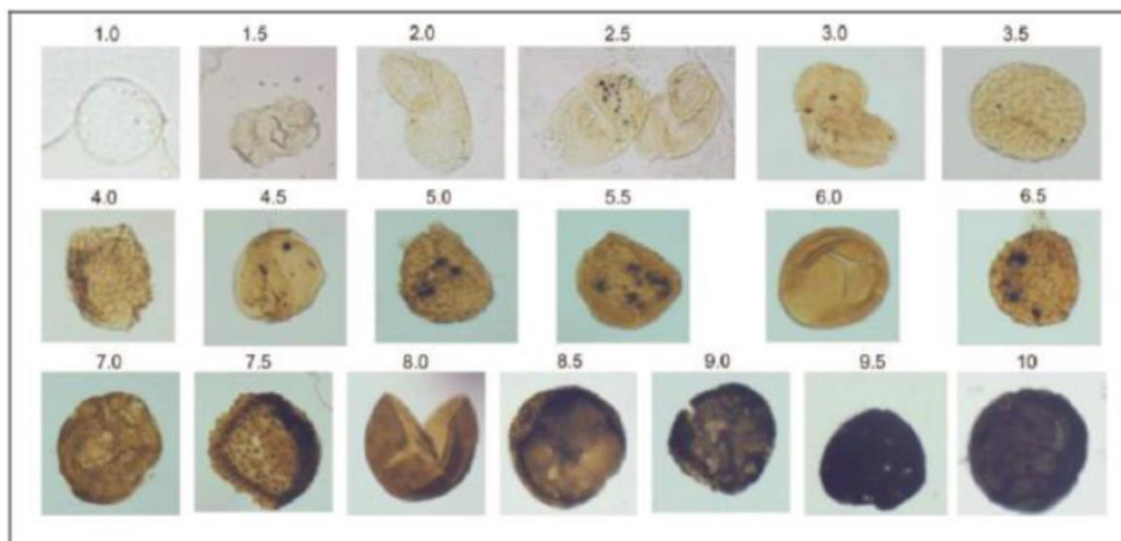
4.7.4 Grau de maturação térmica

Os melhores indicadores de maturação térmica foram baseados em técnicas de microscopia óptica, Índice de Coloração dos Esporos (ICE), e na técnica de aquecimento progressivo de pirólise *Rock – Eval*, descrita anteriormente.

4.7.4.1 Índice de Coloração de Esporos (ICE)

O índice de Coloração de Esporos é uma ferramenta importante para o estudo da evolução ou maturação térmica de alguns compostos orgânicos empregados nas rochas sedimentares. Esta medida é feita através da coloração dos esporos. O material orgânico contido nas rochas, sofre aquecimento quando submetidos a aumento de temperatura provocado pelo soterramento, alterando assim, sua coloração. Segundo Tyson (1995), o estudo da maturação térmica possui uma escala de 1 a 10 apresentando uma variação de cor do amarelo pálido ao preto. O índice é analisado através das lâminas palinológicas ou palinofaciológicas em microscopia de luz branca transmitida, utilizando como referência a tabela de lâminas – padrão da *Robertson Research International Limited* (figura 17).

Figura 17 - Índice de coloração de esporos (ICE) e sua relação com outros parâmetros de maturação térmica.
Robertson Research–International Limited.



Fonte: Modificado de Tyson, 1995.

4.7.4.2 Temperatura Máxima (TM_{áx})

A análise da temperatura máxima (TM_{áx}) ocorre como uma projeção realizada pelo aparelho de Pirólise Rock-Eval simulando o aquecimento na natureza provocado pela sobrecarga sedimentar. O valor de TM_{áx} ocorre em conjunto com a curva S2 em seu pico mais elevado, já mencionada anteriormente, e ocorre entre 350 e 550 °C. Assim, a curva de S2 e o dado da TM_{áx} nos fornece a informação do potencial gerador de hidrocarboneto que a amostra em estudo possuiria caso tivesse atingido a temperatura adequada para a sua maturação.

4.8 Preparação das amostras para análise dos argilominerais.

Para a determinação dos grupos de argilominerais as amostras foram processadas e analisadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), onde foi utilizada a técnica de quantificação de materiais argilosos seguindo a metodologia de Biscaye (1965) através dos dados de cada amostra adquiridos no difratômetro da Bruker-AXS D8 Advance ECO

utilizando uma faixa de 2θ de 4 a 70° com uma velocidade de varredura de $0,02^\circ/\text{s}$, usando banco de dados do International Center for Diffraction Data (PDF-4+) (ICDD). Para amostras de rochas totais ou brutas foram utilizadas frações menores que 63 micras, sem tratamento prévio. Para amostras nas frações menores que 2 micras (fração argila) uma série de procedimentos físicos e químicos foram realizados para a confecção das lâminas naturais, calcinadas (aquecimento a $550^\circ\text{C}/1\text{Hora}$) e solvatadas com etilenoglicol, seguindo a metodologia proposta por Moore & Reynolds (1997) e Alves (1989). Já para a confecção das lâminas foram separadas entre 0,4997 – 0,5003 gramas de cada amostra com 20 mililitros de água destilada para a homogeneização no ultrassom de ponteira ou caneta, cada uma a 1 minuto a 50 rpm. Além do DRX, outra técnica utilizada nas análises foi a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o acoplamento de EDS (Detector de Energia Dispersiva), no intuito de melhor caracterizar os argilominerais.

4.8.1 Caracterização e preparação das amostras para análise de Difração de Raio X (DRX)

Primeiramente, as amostras precisaram ficar na estufa por um período de 24 horas ou tempo suficiente para que elas se mantivessem secas para uma melhor desagregação. Esta, por sua vez, faz-se importante para as análises de DRX. Devidamente secas, os maiores pedaços de rochas ou aqueles que não haviam sofrido nenhuma outra desagregação proveniente de alguma etapa relacionada a metodologias anteriores foram escolhidos, com o objetivo de amostrar de forma representativa o conteúdo proveniente de cada nível de amostragem.

A desagregação foi realizada no moinho planetário de bolas (figura 18) onde a cúpula escolhida para a moagem é composta por ágata. As bolas, responsáveis pelo atrito e impacto com a amostra, também são compostas por ágata, sendo ao todo utilizadas 16 bolas pequenas, 3 bolas médias e 2 bolas grandes. A utilização de cúpula e bolas de ágata é responsável por uma desagregação menos agressiva, sem deteriorar as características internas dos minerais (amorfização). Portanto, a utilização da cúpula e bolsas de tungstênio só é escolhida em caso de amostras de rochas extremamente endurecidas, o que não é o caso nesse estudo. Por fim, as amostras foram desagregadas no equipamento a 300 rpm por 5 minutos, por pelo menos 3 vezes ou o suficiente para a passagem completa de todo o material moído na peneira de 106 meshes.

Figura 18 - Moinho planetário de bolas. Marca Fritsch; modelo Pulverisette 6.



Fonte: A autora, 2023.

Após o processo de desagregação e peneiramento das amostras, para uma melhor homogeneização, o quarteamento (figura 19) foi realizado. Apenas uma pequena quantidade foi separada, cerca de 10 a 12 gramas, para o tratamento químico (descarbonatação) e o restante das amostras foram guardadas para arquivo.

Figura 19 – Quarteador. Marca: Quantachrome Instruments



Fonte: A autora, 2023.

4.8.2 Descarbonatação

O processo de descarbonatação tem por objetivo a remoção dos possíveis sais presentes nas amostras através de uma solução de ácido acético 10% e Acetato de sódio 10% com pH entre 4 e 5. O ataque é dividido em três passos:

4.8.2.1 Preparação da solução de ácido acético 10% e Acetato de sódio 10% (Coimbra et al., 2021; Carrado et al., 2006).

- Em um bécher de 1 litro colocar 164 gramas de Acetato de sódio (10%), 500 mililitros de água destilada e 114 mililitros de ácido acético. Solubilizar a 150°C em uma chapa de agitação (figura 20).

- Verificar o pH da solução que deve permanecer entre 4 e 5

- Passar a solução do bécher para uma proveta de 500 mililitros até seu ponto de aferição e transferir para o balão volumétrico de 1 litro.
- O que sobrou no bécher deve ser transferido novamente para a proveta onde deverá ser completado com água destilada até completar 500 mililitros.
- Transferir o conteúdo da proveta para o balão volumétrico de 1 litro e homogeneizar a solução (figura 21).

Figura 20 - Solução de Ácido Acético (10%) e Acetato de Sódio (10%) sobre agitador magnético da marca IKA C MAG HS 7.



Fonte: A autora, 2023.

Figura 21 - Ácido Acético (10%), balão volumétrico com a solução de ácido acético (10%) com acetato de sódio (10%) e proveta de 500 mililitros.



Fonte: A autora, 2023.

4.8.2.2 Ataque químico e centrifugação

- Em um Béquer de vidro, adicionar 200 mililitros da solução preparada e cerca de 10 a 12 gramas da amostra devidamente quarteada e deixar agitando a uma temperatura de 190°C, por uma hora (figura 22).

- Após o tempo, colocar em tubos de ensaio devidamente tapados. O material deve ser distribuído em cinco tubos e todos devem atingir a mesma quantidade. Assim sendo, os que não atingirem, devem ser preenchidos com água destilada.

- Centrifugar as amostras por 5 minutos, por pelo menos três vezes. A primeira vez deve-se descartar a solução em um recipiente próprio para descarte. Já as seguintes lavagens, só serão realizadas com o objetivo de neutralizar o ácido, sendo todas neutralizadas com água destilada.

- Por fim, depois de neutralizada, a amostra deverá permanecer por no máximo um dia na estufa.

Figura 22 - Béquer de vidro com amostras sofrendo o processo de carbonatação



Fonte: A autora, 2023.

4.8.2.3 Pesagem

- Após seca, a amostra deve ser desagregada no almofariz e pistilo de ágata para a devida pesagem do material. O objetivo da nova pesagem é a observação da quantidade de sais retirados na amostra.

- Transferir para uma embalagem, devidamente identificada com os nomes e pesos (figura 23).

Figura 23 - Amostras após o processo de decarbonatação.



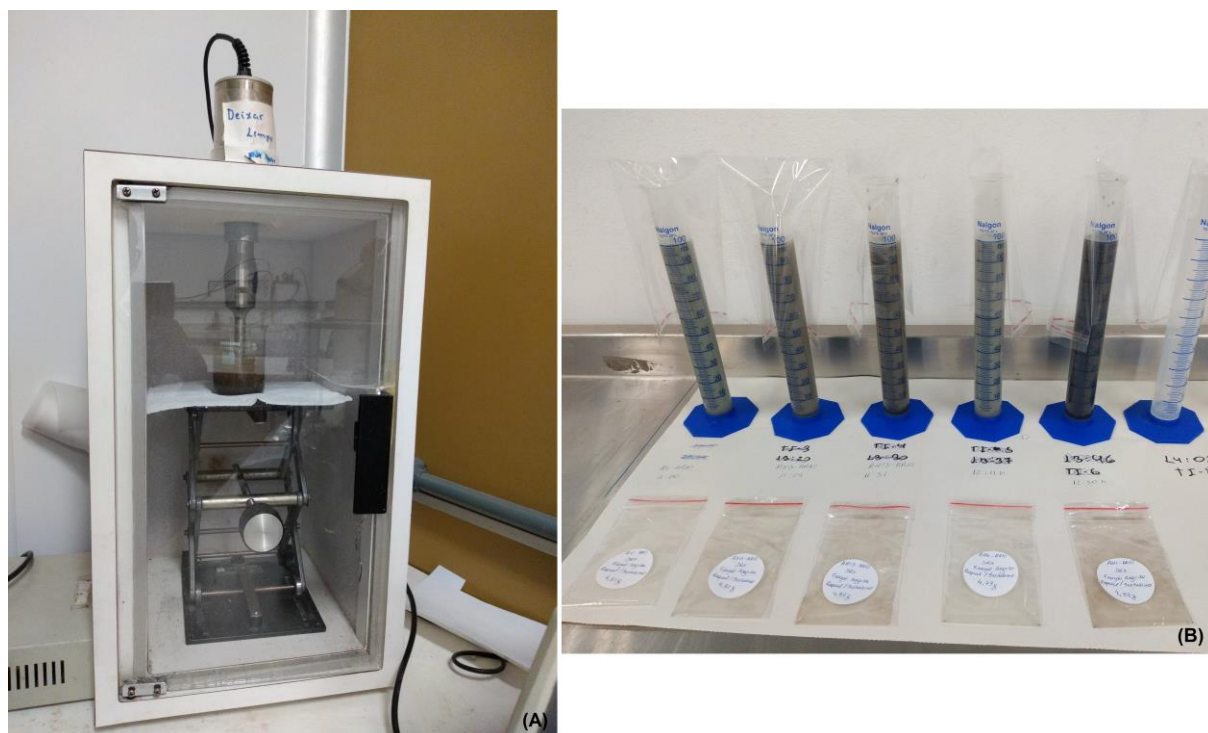
Fonte: A autora, 2023.

4.8.3 Separação da fração argila (menor que 2 micras)

Uma etapa posterior à decarbonatação é a separação da fração argila, esta é fundamental para a separação do material menor que duas micras (fração argila), aplicando a Lei de Stokes (Moore and Reynolds, 1997). A etapa que se precede a separação é novamente o quarteamento das amostras em busca da homogeneização do material. O ideal é que seja separado cerca de 4,8 a 5g de material para o procedimento.

Em um Bécher pequeno de 100 mililitros deve-se adicionar 25 mililitros de dispersante, o Hexametáfosfato de sódio (0,001%), e o conteúdo da amostra (entre 4,8 e 5 gramas). Para homogeneizar o conteúdo, além do bastão de vidro, utiliza-se o ultrassom de ponteira por 1 minuto (figura 24 - A). Após a fase de homogeneização, o conteúdo deve ser repassado e avolumado para uma proveta de 100 mililitros, sendo resguardado e tapado por um período de 23 horas (figura 24 - B).

Figura 24 - (A) Ultrassom de ponteira. (B) Proveta com material.



Fonte: A autora, 2023.

No final desse período, utilizou-se o Kitasato e um sistema de sucção acoplado com uma borracha. A cada amostra foi necessário a sucção do conteúdo até os 10 mililitros iniciais da proveta. O que foi sugado para o Kitasato corresponde a fração argila (menor que 2 micras) e este material foi colocado em uma placa de teflon devidamente identificada. Já os primeiros 10 mililitros correspondem a fração maior que 2 micras, sendo também colocado em uma placa de teflon devidamente identificada. Para cada amostra foi utilizada duas placas de teflon, uma para frações maiores que 2 micras e outras para as menores (fração argila). Essas placas foram deixadas na estufa por um período de 24 horas (figura 25).

Após esses procedimentos, as massas de cada amostra, seja da fração menor quanto da maior que 2 micras, devem ser medidas. O objetivo maior é observar os rendimentos entre as duas frações (figura 26).

Figura 25 – Estufa Fisher Scientific com as amostras separadas em placas de teflon.



Fonte: A autora, 2023.

Figura 26 – Amostras das mineradoras Santa Fé e Aligra proveniente da separação da fração argila. (A) Menor que duas micras. (B) Maior que duas micras.



Fonte: A autora, 2023.

4.8.4 Confecção das lâminas para DRX (Brindley and Brown, 1980).

4.8.4.1 Lâmina Natural

- Colocar 20 ml de água destilada em tubos com tampas e separar uma quantidade de material equivalente ao intervalo de 0,4997 - 0,5003 gramas.
- Posteriormente homogeneizar a amostra em um ultrassom de ponteira ou caneta a 1 minuto por 50 rpm;
- Para a confecção das lâminas finas, separa o quantitativo de lâmina referente a quantidade de amostra separada, no caso, serão 6 lâminas. É importante salientar que as lâminas devem estar numeradas e os números correspondentes a cada amostra deverá ser guardado (figura 27).
- Em seguida, as Lâminas foram secas de forma natural, sem a estufa.

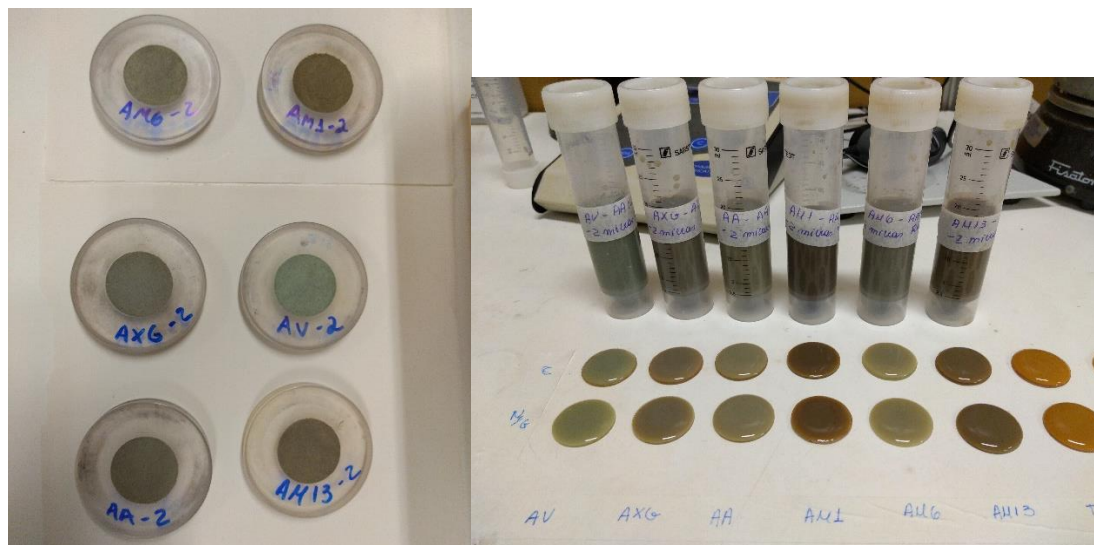
4.8.4.2 Lâmina Glicolada

- Para a sua confecção o mesmo procedimento adotado para a Lâmina natural foi utilizado, devendo ser ressaltado o reaproveitamento da Lâmina fina utilizada no procedimento anterior.
- Deve-se colocar as Lâminas em um dissecador a vácuo com etilenoglicol durante 16 horas.
- No caso dessas lâminas é necessário fazer a análise uma de cada vez para não ter alteração no glicol.

4.8.4.3 Lâmina Calcinada

- Para a sua confecção o mesmo procedimento adotado para a Lâmina natural foi utilizado, porém com Lâminas mais grossas (figura 27).
- As mesmas foram submetidas a uma temperatura de 550 °C no período de duas horas.

Figura 27 - Lâminas Fração argila; lâminas Natural/solvatadas com etilenoglicol e calcinadas, provenientes das mineradoras Santa Fé e Aligra.



Fonte: A autora, 2023.

Os três tipos de lâminas foram analisadas no difratômetro da Bruker-AXS D8 Advance ECO utilizando uma faixa de 2θ de 4 a 70° com uma velocidade de varredura de $0,02^\circ/\text{s}$, usando banco de dados do International Center for Diffraction Data (PDF-4+) (ICDD).

4.9 Difratoграфия de Raio -X

Os Raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda $\text{\AA}$ entre 0,1 e 100 , estando situadas entre as radiações gama e ultravioleta do espectro eletromagnético (Alves, 2005). Os comprimentos de onda dos raios X, mais utilizados em cristalografia encontram-se entre 0,5 e $2,5 \text{\AA}$ (SOUZA SANTOS, 1989).

Os estudos de Raios - X são empregados em estudos de cristalografia nos chamados tubos de raio x, que fazem parte dos difratogramas de raios x. Na produção desses raios os elétrons são emitidos pelo Cátodo e acelerados em direção ao ânodo, porém alguns elétrons acelerados sofrem desaceleração antes mesmo de colidirem com o ânodo, dando origem a chamada radiação branca. Além desta, alguns picos que constituem os raios X são formados pelas transições eletrônicas que ocorrem entre os níveis de energia dos átomos que constituem

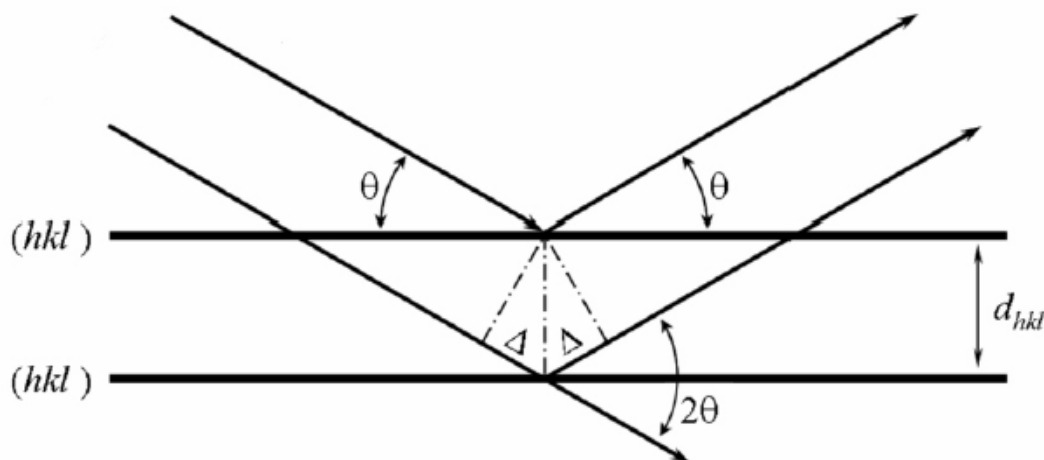
o ânodo. Após a colisão dos elétrons acelerados que possuem energia cinética suficiente para remover elétrons das camadas mais internas dos átomos do ânodo, as vacâncias são preenchidas por elétrons mais externos que, por meio de saltos quânticos, perdem parte de sua energia sob a forma de fótons de raios X de comprimentos de onda bem definidos passando a ocupar orbitais de menor energia. Os saltos quânticos que ocorrem da camada L para a camada K dão origem aos chamados raios X $K\alpha$. Além dos raios X $K\alpha$, podem-se observar também aqueles produzidos nas transições eletrônicas M K, também chamados de raios X $K\beta$ (Boletim de pesquisa e desenvolvimento-Embrapa 2005). As radiações $K\alpha$ e $K\beta$, geradas no tubo de raios X têm comprimento de onda definidos, sendo que a $K\alpha$ é de interesse na difração de raio X, enquanto a radiação $K\beta$, de menor comprimento de onda, deve ser eliminada através do uso de monocromador de cristal ou de filtros (CULLITY, 1967)

Na difração de raio x (DRX) o fenômeno de interação entre o feixe de raios - x incidente e ao espalhamento dos elétrons provenientes da natureza do material, por exemplo, em um material onde os átomos estejam arranados periodicamente no espaço, como nas estruturas cristalinas, o fenômeno da difração ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg (CULLITY, 1967). Seguindo a Lei de Bragg (figura 28), quando os átomos estão organizados em um retículo, o feixe incidente sofrerá interferência construtiva em certas direções e destrutivas em outras. Na interferência construtiva, a radiação espalhada ocorre quando a diferença de percurso do feixe espalhado por planos sucessivos forem iguais a um número inteiro de comprimento de onda (KLUG & ALEXANDER, 1974).

Considerando um feixe de determinado comprimento de onda (λ), incidente sobre um cristal de ângulo θ (Ângulo de bragg), distância entre os planos (D) e a ordem de difração (n), tem-se a expressão matemática que define a Lei de Bragg (equação 3).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

Figura 28 - Ilustração geométrica da Lei de Bragg



Fonte: Boletim de pesquisa e desenvolvimento da Embrapa Solos (Alves et al., 2005).

O instrumento utilizado para registrar a intensidade do pico difratado no ângulo 2θ em determinado plano do cristal chama-se difratômetro.

As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl (reflexões hkl) (MOORE & REYNOLDS, 1997).

A radiação incidente na amostra promove fenômenos de difração, espalhamento e fluorescência, como a técnica utiliza apenas as radiações difratadas, devem ser eliminadas as interferências dos demais que provocam ruídos aos difratogramas. O maior causador de linhas adicionais aos difratogramas é a natureza da fonte, sendo a emissão de $\text{CuK}\alpha$ o tipo mais utilizado (GOBBO, 2009).

Na análise dos materiais policristalinos utiliza-se o método em pó, onde a amostra pulverizada é fixada em um porta-amostra por prensagem ou colagem para ser submetida a um feixe de raios-x monocromático. Assim, cada partícula irá se comportar como um pequeno cristal e com uma orientação aleatória em relação ao feixe de raios-x. No método do pó a identificação das substâncias cristalinas é feita da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (International Center for Diffraction Data, antigo JCPDS - Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Além da identificação, consegue-se calcular os parâmetros de célula unitária, avaliar o grau de cristalinidade e quantificar as fases presentes (GOBBO, 2009).

4.10 Preparação das amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Primeiramente, as análises precisam ser separadas de forma representativa e, posteriormente, devem ser transferidos para uma câmara do equipamento de secagem ao ponto crítico (CPD - Critical point drying) do CO₂. Assim sendo, as amostras são submetidas a uma tensão superficial igual a zero, garantindo que todo líquido presente se converta a gás, evitando o efeito da tensão superficial na amostra. Posteriormente, a câmara foi despressurizada até a pressão atmosférica, e a amostra, recoberta por uma fina camada de prata. (Ag) ou algum material que seja condutor. Para este procedimento utiliza-se a câmara de uma metalizadora a qual é acoplado um sistema para aquecimento das fibras de carbono (figura 29) (Dedavid et al., 2007).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons, ponto a ponto, sobre a superfície da amostra. O sinal que resulta na imagem é produto da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. Devido essa necessidade de interação, alguns elétrons são absorvidos pela amostra que tem o papel de conduzir para o fio terra. Por tal motivo é preciso que as amostras sejam condutoras ou se tornem condutoras. Com isso é feito o recobrimento das amostras por deposição de íons metálicos de ouro (Au), Platina (Pt), Prata (Ag), entre outros. Assim sendo, diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra que são originados dos elétrons secundários (elétrons resultantes são de baixa energia (<50eV), que formarão imagens com alta resolução (3-5 nm) e boa morfologia dos grãos) e/ou dos elétrons retroespalhados (possuem energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário, que não garante uma alta resolução) (Dedavid et al., 2007).

Figura 29 - Câmara de uma metalizadora da marca Baltec SDC 005



Fonte: A autora, 2023.

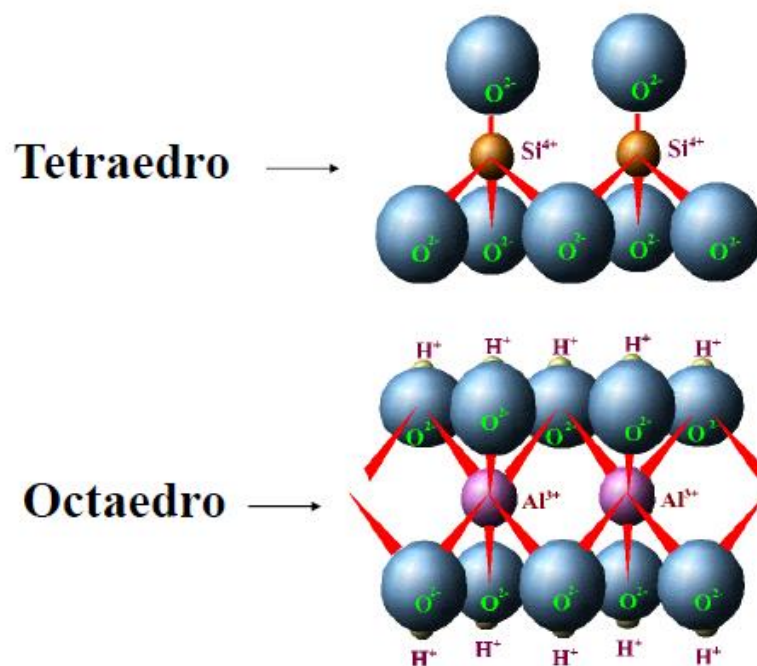
4.10.1 Estrutura dos Argilominerais

O termo argila, de forma geral, se refere a partículas com diâmetros menores que 2 micrômetros. Já o termo argilominerais refere-se aos filossilicatos que ocorrem na natureza predominantemente nessas dimensões, com estruturas cristalinas constituídas por grupos de octaédricos e tetraédricos de íons de oxigênio e hidroxila ao redor de pequenos cátions. Assim sendo, partimos da premissa que todo argilo-mineral é uma argila, mas nem toda argila é um argilo-mineral (Grim, 1953).

O grupos de tetraedros e octaedros (figura 30) são ligados entre si constituindo um empilhamento de folhas contínuas ao longo do eixo cristalográfico c. De acordo com o arranjo espacial, podem ser formadas diversas estruturas que dão origem aos diversos grupos de argilominerais. As ligações entre os íons de uma mesma folha são ligações fortes (covalentes e iônicas), mas as ligações entre as folhas ou camadas se dão de maneira fraca (forças de Van

Der Walls). Esse último tipo de ligação é a responsável pela facilidade de ocorrer a clivagem paralela aos planos basais, conferindo aos sistemas argilosos a sua característica de plasticidade (SOUZA SANTOS, 1989).

Figura 30 - Estrutura Tetraédrica e Octaédrica



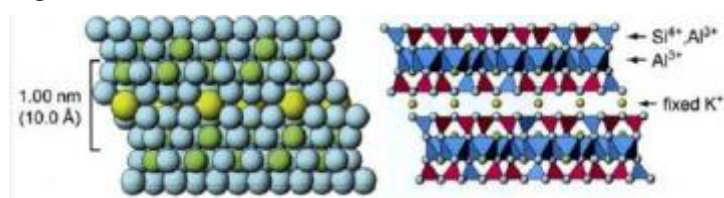
Fonte: Departamento de Engenharia Civil - Pós-graduação (Argilominerais propriedades e aplicações) – 2011.

Uma camada corresponde a um conjunto de folhas e pode ser classificada como grupos 1:1 ou 2:1. Estruturas 1:1 constituem-se do empilhamento de uma folha tetraédrica e uma octaédrica que correspondem ao grupo da Kaolinita, diásmita, narsita, haloisita; enquanto as estruturas 2:1 fundamentam-se em duas folhas tetraédricas com uma octaédrica entre elas, que correspondem ao grupo da Illita; Grupo da vermiculita, Grupo da Clorita, Grupo da smectita; montmorillonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita e volconscoita. A distância entre planos idênticos de camadas adjacentes é denominada distância interplanar (d) ou espaçamento basal, e atua como característica para cada grupo de argilominerais (Fazio, 2018). A seguir serão apresentados somente os grupos principais encontrados no estudo.

4.10.1.1 Illita

O grupo das Illitas tratam-se de filossilicatos com composição dioctaédrica e que possuem estrutura cristalina 2:1 e camadas estruturais rigidamente ligadas que não sofrem expansão quando hidratadas. O cátion predominante da estrutura octaédrica é o Alumínio, podendo estar presentes o magnésio e o ferro. O Alumínio frequentemente é substituído por silício e eventualmente neutralizado pelo átomo de potássio que se localiza na intercâmara.

Figura 31 - Estrutura das Illitas



Fonte: Departamento de Engenharia Civil - Pós-graduação (Argilominerais propriedades e aplicações) - 2011

A composição química das Illitas é semelhante a das micas (muscovita), se diferem por apresentarem maior quantidade de água e menor quantidade de íons alcalinos. A illita ocorre frequentemente em partículas muito pequenas, de dimensões coloidais e se mistura com outros argilominerais, de modo que a regularidade do empilhamento de camadas sucessivas não pode ser determinada (MOORE e REYNOLDS, 1997). As illitas possuem espaçamento basal da reflexão d(001) em torno de 10Å e se mantém constante com tratamentos de solvatação por etilenoglicol e de aquecimento (Não é considerado um argilomineral expanssivo).

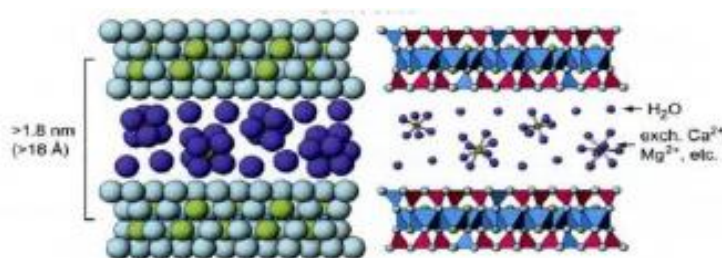
Os minerais do grupo da illita são os mais comuns nos sedimentos. Sua morfologia ao microscópio eletrônico de varredura evidencia lamelas de forma alongada e bordas irregulares, com diâmetros, que normalmente se situa entre 0,1 – 0,2 µm.

4.10.1.2 Smectitas ou Montmorillonitas

As Smectitas tratam-se de filossilicatos que possuem estrutura cristalina 2:1 são constituídas por três camadas estruturais: uma octaédrica, situadas entre duas folhas de silicatos tetraédricas unidas por oxigênios comuns as folhas (figura 32). Pode haver substituição isomórfica em porcentagem moderada, cerca de 15% do alumínio por silício nas posições tetraédricas, e a população das posições octaédricas pode ser: alumínio, ferro, magnésio e outros, isoladamente ou em combinações (SOUZA SANTOS, 1989).

As substituições isomórficas nas posições tetraédricas e octaédricas, juntamente com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas (dependendo do pH), origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, que são compensadas por cátions interlamelares. Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica (MENEZES et al., 2009).

Figura 32 - Estrutura das smectitas ou montmorillonitas



Fonte: Departamento de Engenharia Civil - Pós-graduação (Argilominerais propriedades e aplicações)-2011.

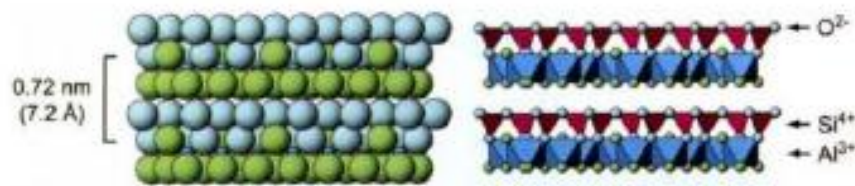
Entre as folhas situam-se cátions e moléculas de água, podendo separar-se ou aproximar-se de maneira reversível quando se hidratam, aumentando assim o espaçamento basal. Nessas condições os cátions podem ser trocados por outros cátions. O espaçamento interplanar (d) é variável conforme a natureza do cátion coordenado, da quantidade de água disponível no sistema ou de outras moléculas polares, de modo que as distâncias interplanares podem ser superior a $40\text{\AA}$ (GOMES, 1986). Portanto, as smectitas quando solvatadas por etileno-glicol

podem sofrer expansão e quando aquecidas, o mesmo pode sofrer diminuição do espessamento interplanar. A figura mostra uma fotomicrografia de uma montmorillonita.

4.10.1.3 Kaolinita

8A Kaolinita é um filossilicato de estrutura 1:1 e são constituídos por duas camadas estruturais: uma octaédrica de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ e outra de tetraédros $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ - unidas por oxigênios comuns as folhas. Os cristais de kaolinita são formados pelo empilhamento de várias dessas camadas, de forma quase hexagonal e tipicamente da ordem de $1\mu\text{m}$ (VAN VLACK, 1970) e com uma distância interplanar basal (d) de $7,15 \text{ \AA}$. (Figura 33).

Figura 33 - Estrutura da Kaolinita



Fonte: Departamento de Engenharia Civil - Pós-graduação (Argilominerais propriedades e aplicações) -2011.

As argilas cauliniticas contêm normalmente 80% ou mais de kaolinita, pequenas quantidades de quartzo, diversos óxidos, que são em sua maioria fundentes. As duas fases estáveis de alta temperatura desenvolvidas quando a kaolinita é sinterizada são: mulita e cristobalita (GOMES, 1986). A figura mosra uma fotomicrografia de uma Kaolinita.

4.11 Gênese dos Argilominerais

As argilas são materiais muito heterogêneos, cujas características dependem da sua formação geológica e da localização da extração, observando-se grande complexidade e variabilidade composicional em argilas extraídas de jazimentos muito próximos, em virtude

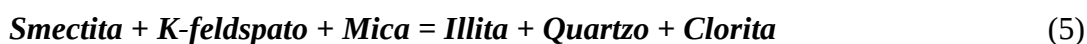
de suas características e particularidades geológicas (MENEZES et al., 2009). Os argilominerais possuem três tipos de origem, podendo ser herdados, neoformados e transformados.

Os minerais pertencentes ao grupo dos silicatos, exceto o quartzo, podem ser transformados em argilominerais, conhecidos como minerais secundários. Os argilominerais herdados ou detríticos se originam através de processos intempéricos (físico ou químicos), seguindo de erosão da área fonte até a deposição. Esse processo não ocasionam modificações na estrutura dos minerais. A gênese dos argilominerais detríticos também podem ser produtos pedogenéticos em diversas condições climáticas. Após a deposição de sedimentos, o processo diagenético, processo anterior a primeira fase de metamorfismo, dá origem aos argilominerais transformados. Além dos argilominerais transformados, a diagênese gera também argilominerais neoformados, constituindo uma importante mudança química. Os argilominerais neoformados, também denominados autigênicos, são aqueles cristalizados a partir de material amorfo ou precipitados diretamente na bacia sedimentar. Esses argilominerais são comumente encontrados em lagos salinos alcalinos e alterações hidrotermais (FAZIO, 2018).

O processo de formação da illita, comumente vem associado a ilitização da smectita. Esse processo é comum com o aumento da profundidade e temperatura, também é um processo frequente em áreas marginais de lagos salinos submetidos a contrastes de estações (GONÇALVEZ et al., 2006). Segundo HOWER et al., (1976) e FAZIO (2018), o processo ocorre pela liberação de água, sílica e outros íons e incorporação de potássio e alumínio. Portanto, áreas com lixiviação limitada, como ocorre tipicamente em regiões temperadas, favorecem a sua formação. Este processo também auxilia na formação da Clorita, comumente encontrada em solos ácidos (baixo pH), podendo facilmente oxidado (GONÇALVES et al., 2006).



ou



Porém, a ilitização é um processo que pode ocorrer com ou sem a presença de smectita a partir de um mineral precursor como, por exemplo, a kaolinita, desde que ocorra um suprimento de potássio adequado (GONÇALVES et al., 2006). Há também registros de formação da Illita na ausência de smectita em perfis de paleossolos através de um

enriquecimento de potássio oriundo de atividades de plantas (Gill & Yemane 1999 e GONÇALVES et.al, 2006) e enriquecimento de biogênico de potássio (GONÇALVES et al., 2006).

O processo de formação da Kaolinita está associado a hidrólise de silicatos precursores nos perfis de intemperismo. Assim sendo, são favorecidas em condições de boa dreagem (alta precipitação/lixiviação) (equações 6 e 7) e pH baixo (ácido). Assim como a Illita, a Kaolinita ocorre em depósitos marginais de lago em situação de clima tropical úmido.



Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas bentonitas. Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorillonita), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência. Portanto, a smectita é típica de regiões com lixiviação restrita e solos alcalinos, ocorrendo comumente sob climas áridos ou com tendência à aridez (MENEZES et al., 2009).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Artigo

O artigo apresentado a seguir foi publicado na revista “*Journal of South American Earth Sciences*”, volume 138, June 2024, página 104868 e doi (doi.org/10.1016/j.jsames.2024.104868).

Palynological, palynofaciological and organogeochemical analysis of Oligocene microclastics sediments from the Tremembé Formation - São Paulo State, Brazil.

Raquel Barbosa Xavier Nicolau¹, Luzia Antonioli¹, Rodolfo Dino¹, Helena Antunes Portela¹, Giovanni de Oliveira Eneas¹

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Departamento de Estratigrafia e Paleontologia, Faculdade de Geologia, Rua São Francisco Xavier, 524 Bloco A, Maracanã, CEP: 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. raquelbxnic@gmail.com, luziaa@uerj.br, dino@uerj.br, helenaportela@gmail.com, giovannideoliveiraa@gmail.com.

Abstract

Samples of outcrops from the mining companies Extrativa Santa Fé Ltda and Aligra - Indústria e Comércio de Argila Ltda provided the base material for this investigation into palynological, palynofaciological and organogeochemical analyses of the Taubaté Basin, São Paulo State. The sediments belong to the Tremembé Formation and comprise microclastic rocks. The Tremembé Formation is known for its rich fossil record and clay mineral content, widely used as raw material for various industrial processes. The generating potential of the sediments was evaluated through qualitative and quantitative analyses of organic content, percentage of total organic carbon (TOC), and Rock-Eval pyrolysis.

Furthermore, using transmitted light optical microscopy, observation of the palynological content allowed the identification of characteristic species in terms of age and thermal maturation through the Spore Color Index (SCI) and depositional paleoenvironment.

Palynofacies were individualized via reflected light optical microscopy, and together with Rock-Eval pyrolysis data, the quality and type of kerogen were determined. The organic content of the two mining companies shows a predominance of amorphous, globose, and dispersed organic matter of lacustrine origin. Moreover, it is composed mainly of the genera *Botryococcus* and *Pediastrum* algae. Palynological associations allowed the section to be temporally positioned in the Oligocene.

The abundance of bisaccate pollen grains attributable to conifers, represented mainly by the species *Podocarpidites marwickii* and *Dacrydiumites florinii*, combined with the presence of spores, suggests a temperate paleoclimate with humid niche conditions. The pyrolysis results and microscopic observation of the organic content in fluorescence mode show that deposition occurred under anoxic conditions, allowing better preservation of organic matter with high potential for generating hydrocarbons.

Keywords: Palynology; Organic Geochemistry; Palynofacies; Oligocene

INTRODUCTION

The best-studied sediments in the Taubaté Basin undoubtedly make up the Tremembé Formation. It is recognized for its rich fossil deposits of vertebrates (Alvarenga, 1990), palynomorphs (Yamamoto, 1995; Melo, 2003), flamingos and crocodile coprolites (Carvalho & Fernandes, 1987), insects and crustaceans (Martins-Neto, 1989, and Martins-Neto & Mezzalana, 1989, 1991) and fragments of fish and ostracods (Mandarim-de-Lacerda et al., 1997). Much of its collection was systematically collected at the Mineradora Extrativa Santa Fé in the municipality of Tremembé and is displayed in geochronological order at the Taubaté Natural History Museum - TNHM.

In addition to the vast paleontological collection, the Taubaté Basin has different mineral resources and their uses, essential to economic activities, were described by Saad (1990) and Campanha (1994), such as sand, in the civil construction sector and clays, in the chemical industry, foundry, agriculture and civil construction sectors, both found in the municipalities of Taubaté, Tremembé and Jacareí; and, oil shales in the various industries sector, found in the municipality of Tremembé.

Considering all the economic potential and aiming to disseminate geological knowledge, geophysical, geological, geotechnical, hydrological, and paleoenvironmental analyses were carried out in several projects. The most recent survey, developed by the Geological Survey of Brazil, the project “Geophysical-Geological Model of the Taubaté Basin - SP” was carried out by the Geology and Mineral Resources Management of the Regional Superintendency of São Paulo in collaboration with the Remote Sensing and Geophysics Division, both linked to the Geology and Mineral Resources Directorate, which started from January 2020 to December 2021.

Despite the substantial volume of data mentioned above prevailing in the current literature, doubts persist regarding the temporal positioning of the Tremembé Formation. Higher density and precision of biostratigraphic and faciological data are necessary for better chronological positioning and a more accurate correlation with contemporary strata from other Tertiary basins in Southeastern Brazil. Fundamentally based on the same suite of data and parameters, divergences are still evident even in the depositional model with dichotomous interpretations (Riccomini, 1989; Ribeiro, 2004).

Thus, the challenge is that applying palynofacies concepts in faciological analyses and palynology in biostratigraphic and chronostratigraphic analyses provides additional support for the interpretations now claimed. Like other depositional systems, the lacustrine can contain several subenvironments, such as shallow and deep parts, beaches, swamps, deltas, deltaic fans, muddy plains, salt plains, and others, which can be identified through palynofacies studies. This technique will include visual analyses of the kerogen components (insoluble fraction of organic content), which should complement the organic geochemistry results previously existing in the Tertiary of the Taubaté Basin.

GEOLOGICAL CONTEXT

The Continental Rift of Southeast Brazil, of Paleogene age, is an elongated depression just over 900 km long, developed between the cities of Tijucas do Sul, in the State of Paraná (PR), and the submerged area in front of the city of Macaé, in the State of Rio de Janeiro (RJ). The Rift follows the current coastline, an average of 70 km away, reaching the Atlantic Ocean in its western segment and at its northeastern end (Riccomini, 1989). Its central part houses the largest basin remaining from the rifting process, the Taubaté Basin (Riccomini et al., 2004). In addition, there are morphostructural

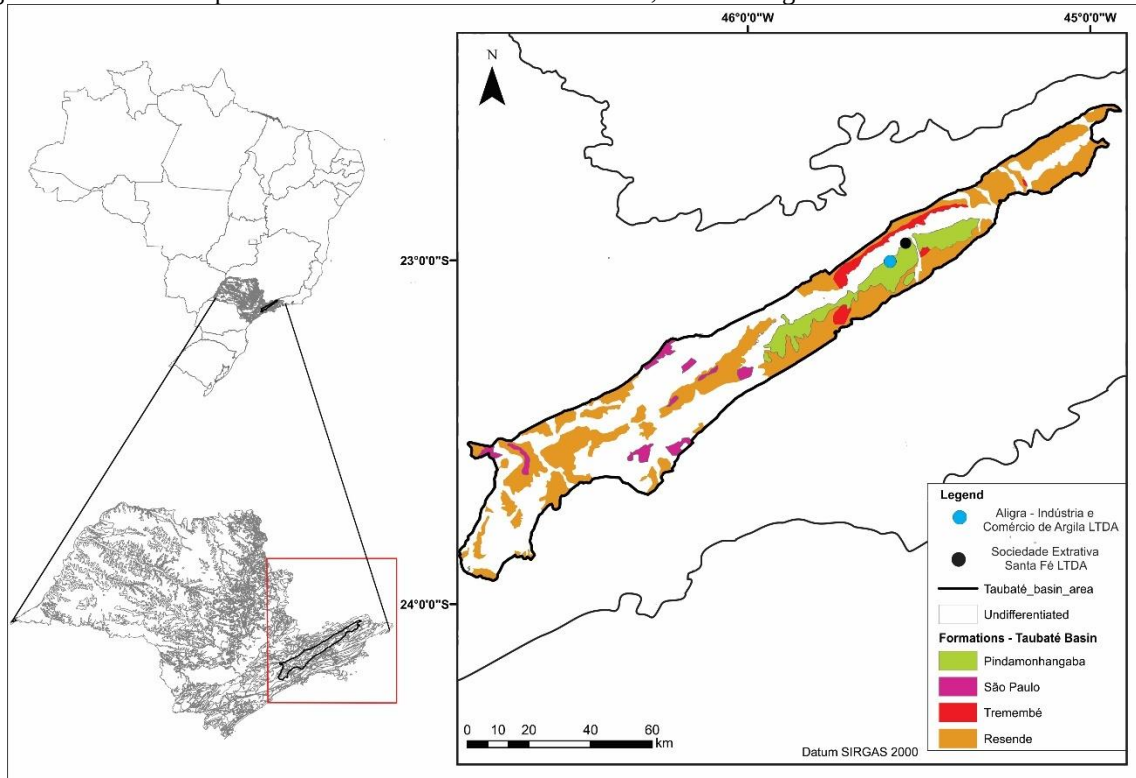
features, such as the coastal plain, Serra do Mar, the Paraíba do Sul River valley, and Serra da Mantiqueira (Hiruma et al., 2010).

The formation of the Continental Rift of Southeast Brazil still needs to be well-defined. Riccomini (1989) concluded that its formation and the sedimentary and volcanic filling of the Paleogene age basins occurred due to extensional efforts and, consequently, the reactivation of old shear zones and normal faults. Zalán & Oliveira (2005) attributed the regional uplift and

subsequent collapse that resulted in the formation of grabens to a thermal anomaly.

The Taubaté Basin is in the eastern portion of the São Paulo State (figure 1), between the municipalities of Queluz and Itaquaquecetuba, and is characterized by an elongated trough with a WSW-ENE direction and limited by the Serra do Mar and Serra da Mantiqueira. It is 170 km long, with a width varying between 10 and 25 km (Marques, 1990).

Figure 1 - Location map of the Taubaté Basin – São Paulo State; Datum: Sirgas 2000



The substrate of the Taubaté Basin is composed of metamorphic, igneous rocks and migmatites originating from the crystalline basement of Precambrian age, originating from the Ribeira Belt fold belt. Sedimentation in the Taubaté Basin occurs in two ways. The first is simultaneous to the syntectonic deformational phases with sediments deposition from the Taubaté Group (Resende, São Paulo, and Tremembé Formations). After tectonic events, the second form occurs with the deposition of the Pindamonhangaba Formation and alluvial and colluvial deposits (Riccomini, 1989). Riccomini et al., (2004) presented a lithostratigraphic review of the deposits of this basin that occurred from the beginning of the Eocene in the Paleogene until the end of the Holocene in the Quaternary (figure 2) and, precisely, located the Tremembé Formation stratigraphically in the intermediate portion of the Taubaté Group, interdigitating laterally and vertically with the Eocene deposits of the Resende Formation, which contains a thick alluvial-lacustrine sedimentary record.

The Tremembé Formation is characterized by shales, partly bituminous ("bituminous shales"), and mudstones, interspersed with sandstones, siltstones, and intraformational breccias (Suguio, 1969). The depositional environment that would give rise to these rocks would be an initial environment predominantly lacustrine, changing to fluvial and interdigitation with clastic wedges of the marginal facies, recognized and described by Hasui & Ponçano, 1978.

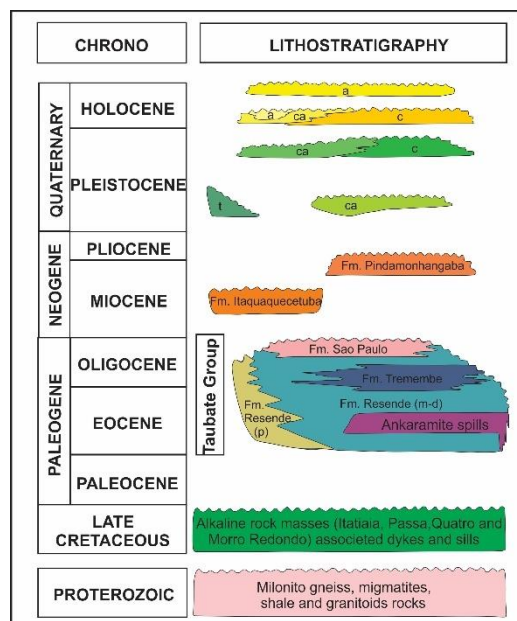


Figure 2 – Stratigraphic map of the Taubaté Basin – SP.

Source: Adapted from Riccomini et al., 2004

MATERIALS AND METHODS

The samples analyzed come from two mining fronts and correspond to two mining companies in the Taubaté Basin in São Paulo State. Those that had not suffered any exposure/oxidation at the mining front of these quarries were collected systematically, preferably helping obtain well-preserved and darker-colored samples that are synonymous with sediments rich in organic content.

The first mining company visited corresponds to Fazenda Extrativa Santa Fé-Ltda (Latitude: 22°56'59"S/Longitude: 45°32'20" W), where 15 outcrop samples were collected along a rock wall approximately seven meters high, composed of black to greenish and highly fossiliferous shales (figure 3). The second mining company visited corresponds to the mining company Aligra - Indústria e Comércio de Argila Ltda (Latitude: 23°0'08"S/Longitude: 45°35'3.5" W), where three samples were collected corresponding to representative outcrop levels along a rocky wall, composed of greenish clays (figure 4). All samples underwent processing for

palynofaciological and organic geochemical analysis (TOC and Pyrolysis).

The physical and chemical treatment to produce palynological and palynofaciological slides was carried out at the Palynomacerals Laboratory of the Faculty of Geology, following the methodology of kerogen concentration and slide production, applying non-oxidative procedures described by Antonioli et al., 2020. With the organic residue concentrated in kerogen obtained, organopalynological slides were made, and after sieving through a ten μm mesh, palynological slides were made. The slides were examined using transmitted light

microscopy to identify palynomorphs and fluorescence microscopy to elucidate the possible origin and state of preservation of the organic matter. Total organic matter was evaluated based on the count of 200 palynomorphs and 300 organic particles per sample, considering four main categories: phytoclasts, amorphous organic matter (AOM), palynomorphs, and algae (Tyson, 1995). Rock-eval pyrolysis and total organic carbon (TOC) analyses were carried out at the Organic Geochemistry Laboratory using the methodology of Espitalié et al., (1977). Both laboratories are at the State University of Rio de Janeiro.

Figure 3 - Schematic profile with red sampling points at Fazenda Extrativa Santa Fé- Ltda in Tremembé, São Paulo State



Figure 4 - Schematic profile with red sampling points at Aligra – Indústria e Comércio de Argila Ltda, in Tremembé, São Paulo State.



Lithological description of selected samples

The samples collected at Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda correspond to predominantly clayey shales, laminated to massive, greenish to dark gray, characterized as bituminous, presenting millimetric carbonate concretions and the presence of thin layers of silt, and coprolites and fish remains.

The three samples collected at Aligra - Indústria e Comércio de Argila Ltda correspond, from base to top: "Sandy clay" - 0.2 meters deep - consisting of solid to laminated shale, presenting a granulometric variation from clayey to silty with a dark gray color; "Fat shale clay" - 0.45 meters deep - being characterized by papyraceous shale, consisting of intense and fine lamination, dark gray to black color, absence of fish remains (although usual) and presence of ostracods; "Green clay" - 0.9 meters deep

- corresponds to the level of greenish-colored and completely massive clay.

It should also be noted that the names attributed to the samples (Sandy Clay, Fat Shale Clay, and Green Clay) have a connotation focused on the issue of clay processing and not the character of a petrographic description, which is common among mining companies.

RESULTS

Palynological association

The palynological association identified at Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda were represented: *Proteacidites* sp., *Syncolporites pericostatus*, *Ulmoidepites krempii*, *Psilatricolpites* sp., *Retitricolporites irregularis*, *Echiperiporites akanthos*, *Psilatricolporites operculatus*, *Psilastephanoporites stellatus*, *Podocarpidites marwickii*, *Verrucatosporites usmensis*, *Perisyncolporites pokorny*, *Echinatisporis*

sp., *Bombacacidites* sp., *Striatopollis catatumbus*, *Cicatricosisporites dorogensis*, *Dacrydiumites florinii*, *Scabraperiporites nativensis*, *Rhoipites* sp., *Cyathidites* sp., *Leiotriletes adriennis*, *Polypodiaceoisporites* sp. *Laevigatosporites ovatus*, *Botryococcus* and *Pediastrum*. Figure 5 represents the stratigraphic distribution of the main age-diagnostic species recorded in each sample analyzed.

Despite being poor in quantity, the palynological association identified at Aligra – Indústria e Comércio Ltda showed significant species diagnostic of age and environment. The species *Psilatricolpites* sp., *Podocarpidites* sp., *Cicatricosisporites dorogensis*, *Dacrydiumites florinii*, *Rhoipites* sp. are part of this association, and *Laevigatosporites ovatus* and algae of the *Botryococcus* and *Pediastrum* types.

Plates 1, 2, and 3 present photomicrographs of the main palynomorphs identified in the studied areas.

To determine the biochronostratigraphic position of the section, the occurrences of essential guide species of age that were recorded in several basins of South America and studied by authors such as Regali et al., 1974; Lima et al., 1991; Lima and Melo, 1994; Lima et al., 1985; Yamamoto, 1995; Lorente, 1986; Muller et al., 1987; and Germeeraad et al., 1968. Figure 6 shows this distribution with the primary diagnostic forms identified in the section. The occurrence of the species *Cicatricosisporites dorogensis*, *Dacrydiumites florinii*, *Psilatricolporites operculatus*, *Striatopollis catatumbus*, and *Verrucatosporites usmensis* allowed the section to be placed in the Oligocene.

Figure 5 – Stratigraphic distribution table with the main species analyzed in the Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda quarry.

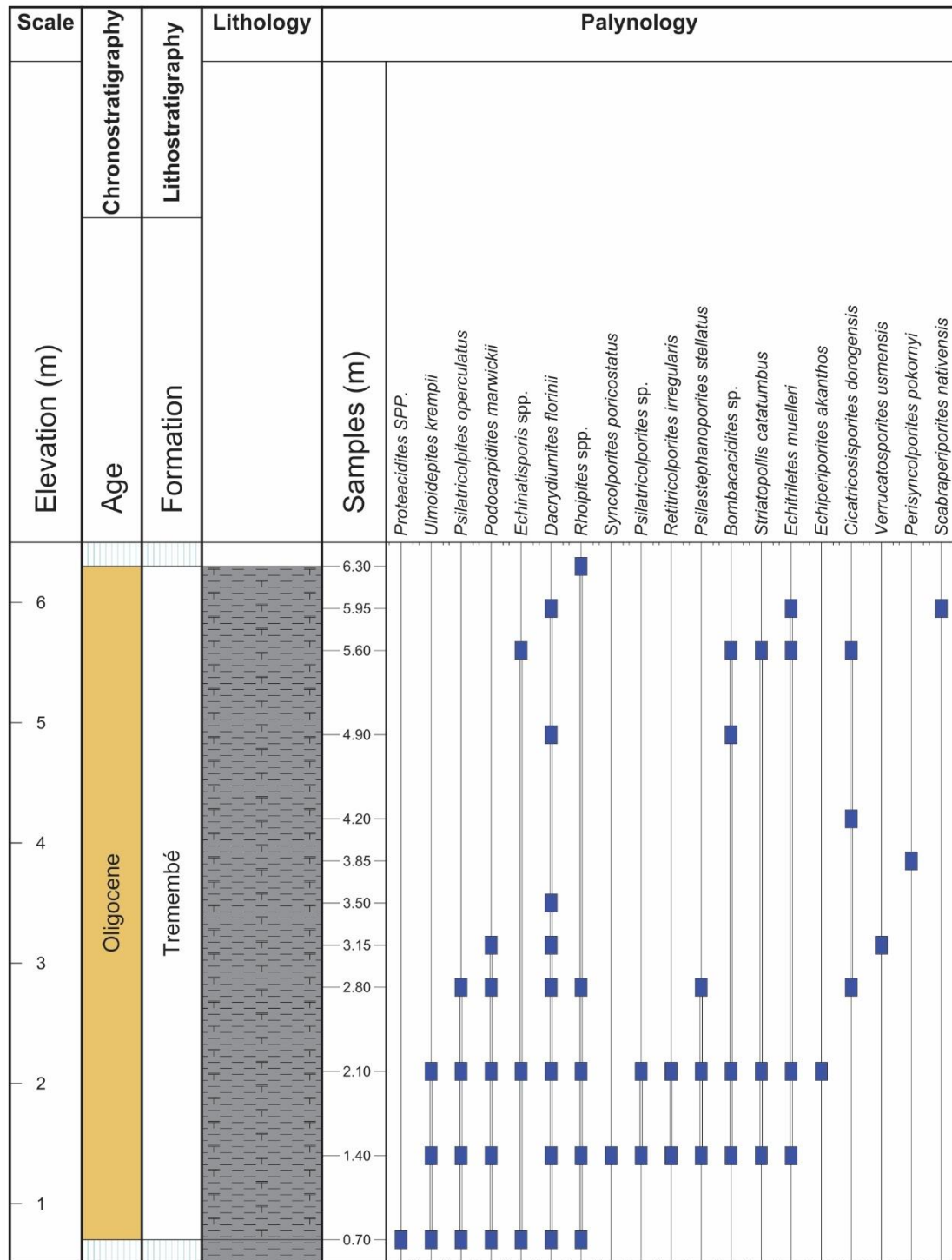
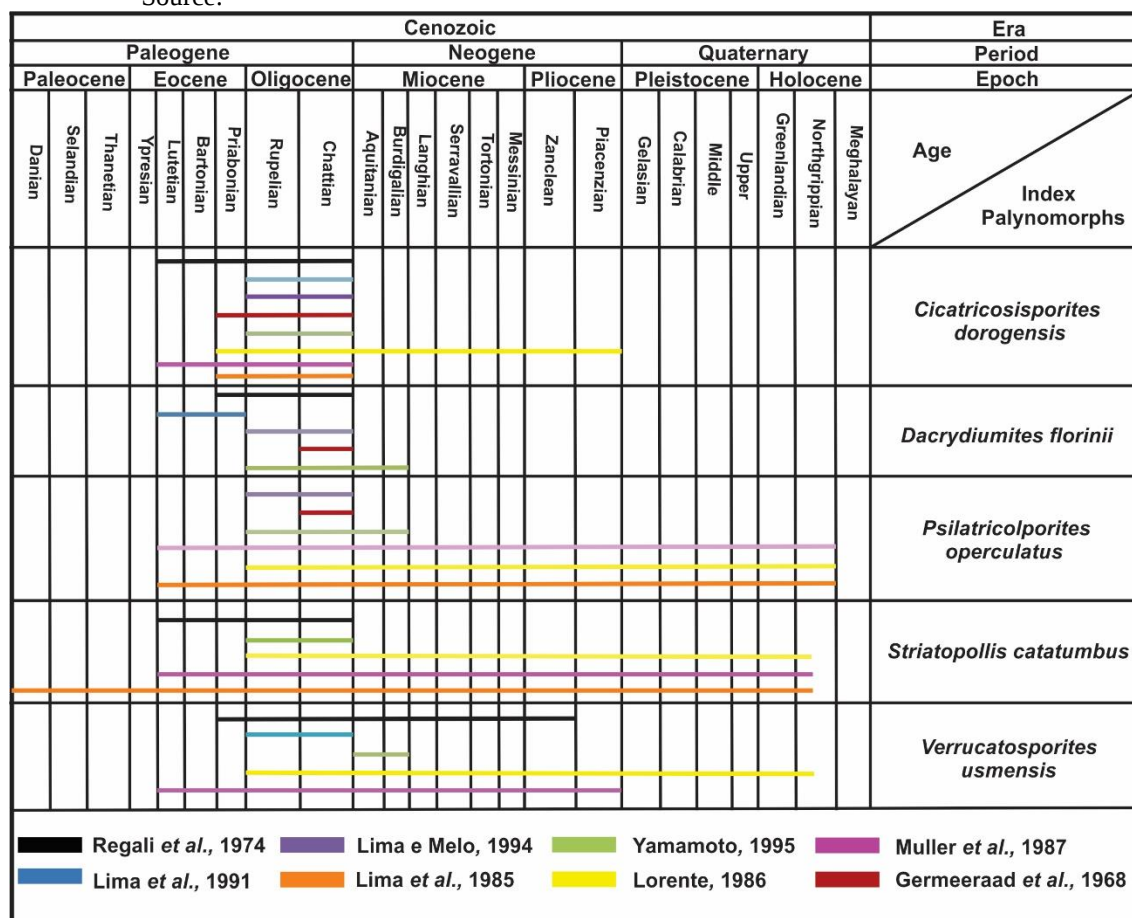


Figure 6 - Palynostratigraphic distribution of palynomorphs identified according to the mentioned authors.
Source:



Source: – Adapted from Antonioli et al., 2008

Organic geochemistry

The data presented refers to the geochemical parameters of total organic carbon (TOC) and rock-eval pyrolysis in the two mining companies studied.

Extrativa Santa Fé Ltda

The samples analyzed showed significant levels of total organic carbon (TOC) ranging between 0.5% and 18.9%, which indicates a good concentration of organic material. The rock-eval pyrolysis data (table 1) reveals that the S1 data reach values of, at most, 4.0 mg HC/gR. S2 data does not exceed 127.63 mg HC/gR. Regarding the hydrogen index (IH), the results vary between 148.78 and 675.29 mg HC/gTOC, and the oxygen indexes (IO) vary from 16.77 to 53.66 mgCO₂/gCO (figure 7). The Van Krevelen diagram (figure 8) for samples from the

Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda mining company indicates a type I/II kerogen predominance. Following the classification established by Tyson (1995), it is possible to characterize kerogen as being derived from organic matter of algal origin and well-preserved AOM with terrestrial components deposited under anoxic/dysoxic conditions.

TMax data range from 419 to 430 °C, indicating an immature zone (diagenesis).

Table 1 - TOC (%) and Rock-Eval Pyrolysis results of the samples analyzed in the tabular section referring to the mining company Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda

DEPTH (m)	TOC (%)	S1 MgHc/gR	S2 MgHc/gR	S3 MgCO ₂ /gR	HI MgHc/gTOC	OI MgCO ₂ /gTOC	TMáx (°C)
6.70*	0	0	0	0	0	0	0
6.30	6.7	1.79	41.63	1.74	621.34	25.97	425
5.95	6.79	1.56	42.75	1.57	629.6	23.12	426
5.60	10.9	3.04	60.69	2.85	556.79	26.15	430
5.25	3.7	0.54	18.35	1.15	495.95	31.08	426
4.90	1.12	0.11	2.25	0.55	200.89	49.11	427
4.55	18.9	4	127.63	3.17	675.29	16.77	430
4.20	14.5	2.56	74.3	4.28	512.41	29.52	425
3.85	10.3	2.14	59.23	2.56	575.05	24.85	408
3.50	0.82	0.09	1.22	0.44	148.78	53.66	419
3.15*	0	0	0	0	0	0	0
2.80	1.43	0.13	4.22	0,6	295.1	41.96	429
2.10	5.18	1.2	31.64	1.22	610.81	23.55	425
1.40	9.62	1.21	48.58	2.12	504.99	22.04	429
0.70	13	3.19	70.68	2.92	543.69	22.46	424

*Absence of samples for geochemical analysis.

Figure 7 - TOC (%) and Rock-Eval Pyrolysis results of samples from Extrativa Santa Fé Ltda analyzed in the section as a line graph.

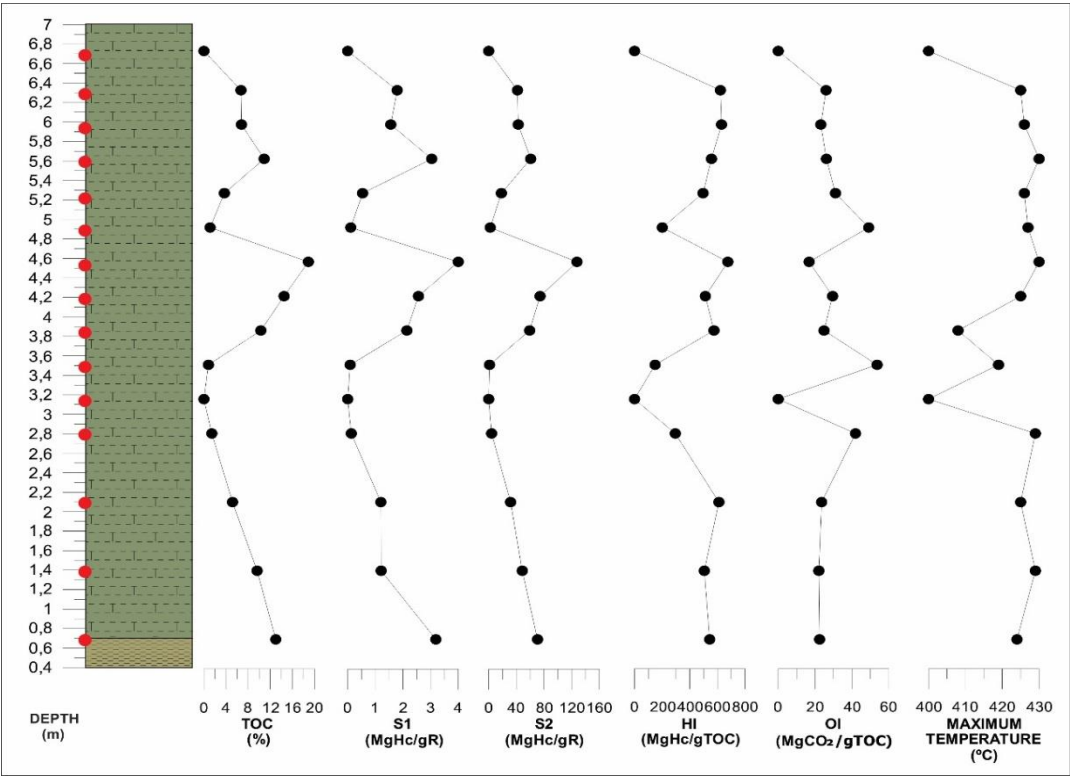
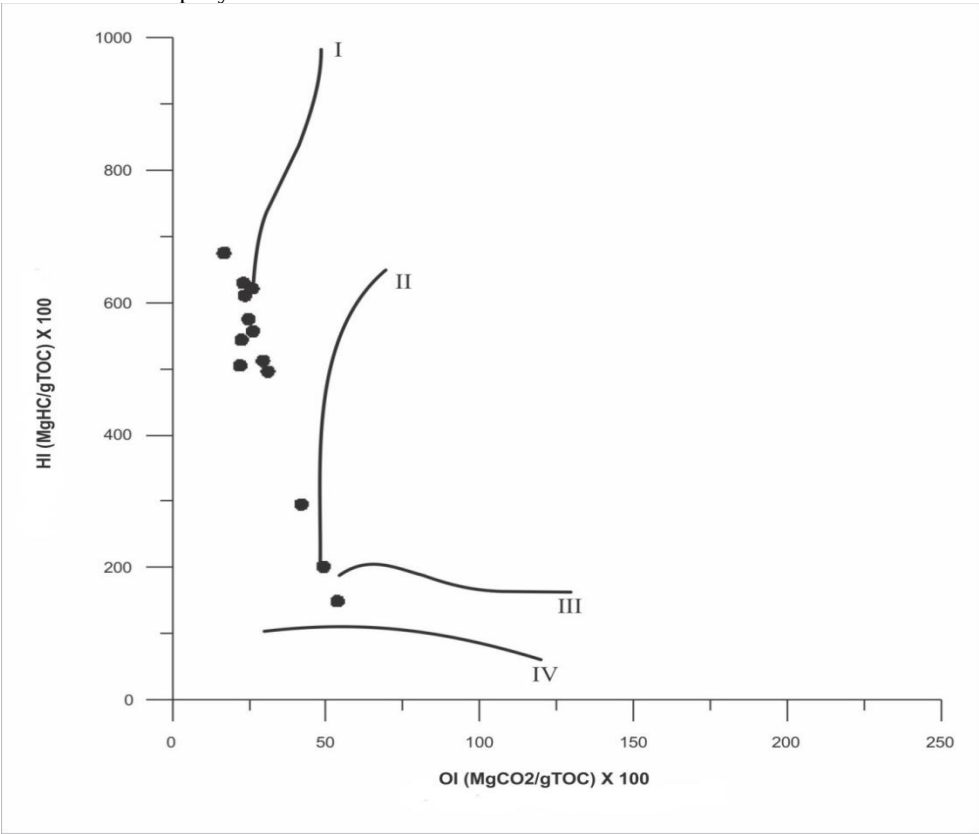


Figure 08 - Van Krevelen diagram for characterizing kerogen from the Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda mining company



Aligra – Indústria e Comércio Ltda.

The analyzed samples, corresponding to the Aligra - Indústria e Comércio de Argila Ltda quarry, present total organic carbon (TOC) contents varying between 0.15% and 1.72%. Similarly, the mining company Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda indicates a high concentration of organic content. The results corresponding to the Rock-Eval Pyrolysis data (Table 2) reveal that the S1 data are at most 0.14 mg HC/gR. Data from S2 reaches values of 7.99 mgHC/gR. Concerning the hydrogen index (IH), the results vary between 140 and 473 mg HC/gTOC, and in the oxygen indexes (IO), they vary from 33 to 200 mg CO₂/gTOC (figure 9).

The three samples analyzed (Green Clay, Fat Shale Clay, and Sandy Clay) were plotted on the Van Krevelen diagram and corresponded to types II/III kerogen (figure 10). The “Fat Shale” and “Sandy Clay” samples are Type II kerogen. Following the classification established by Tyson, 1995, this type of organic composition is derived from well-preserved organic material with components of terrestrial origin. The “Green Clay” sample - Type III kerogen - indicates a poorly preserved material of terrestrial origin.

TMax data ranges from 425 to 444 °C, indicating entry into the mature zone (catagenesis).

Table 2 - TOC (%) and *Rock-Eval* Pyrolysis results of the samples analyzed in the section in table form

DEPTH (m)	TOC (%)	S1 MgHc/gR	S2 MgHc/gR	S3 MgCO ₂ /gR	HI MgHc/gTOC	OI MgCO ₂ /gTOC	TMáx (°C)
0.2	1.69	0.14	7.99	0.55	473	33	444
0.45	1.72	0.14	5.85	0.87	340	51	442
0.9	0.15	0.02	0.21	0.30	140	200	425

Figure 9 - TOC (%) and *Rock-Eval* Pyrolysis results of samples from the mining company Aligra - Indústria e Comércio de Argila Ltda analyzed in the section as a line graph.

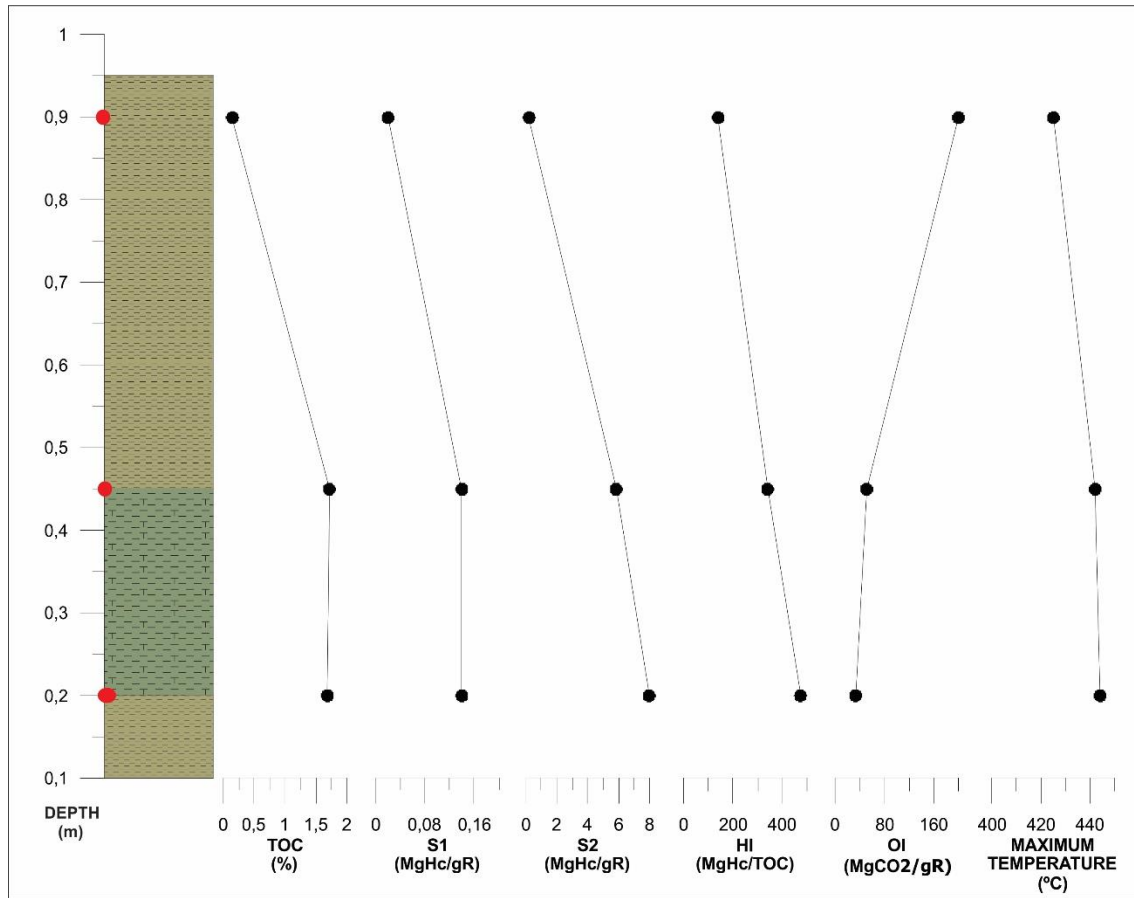
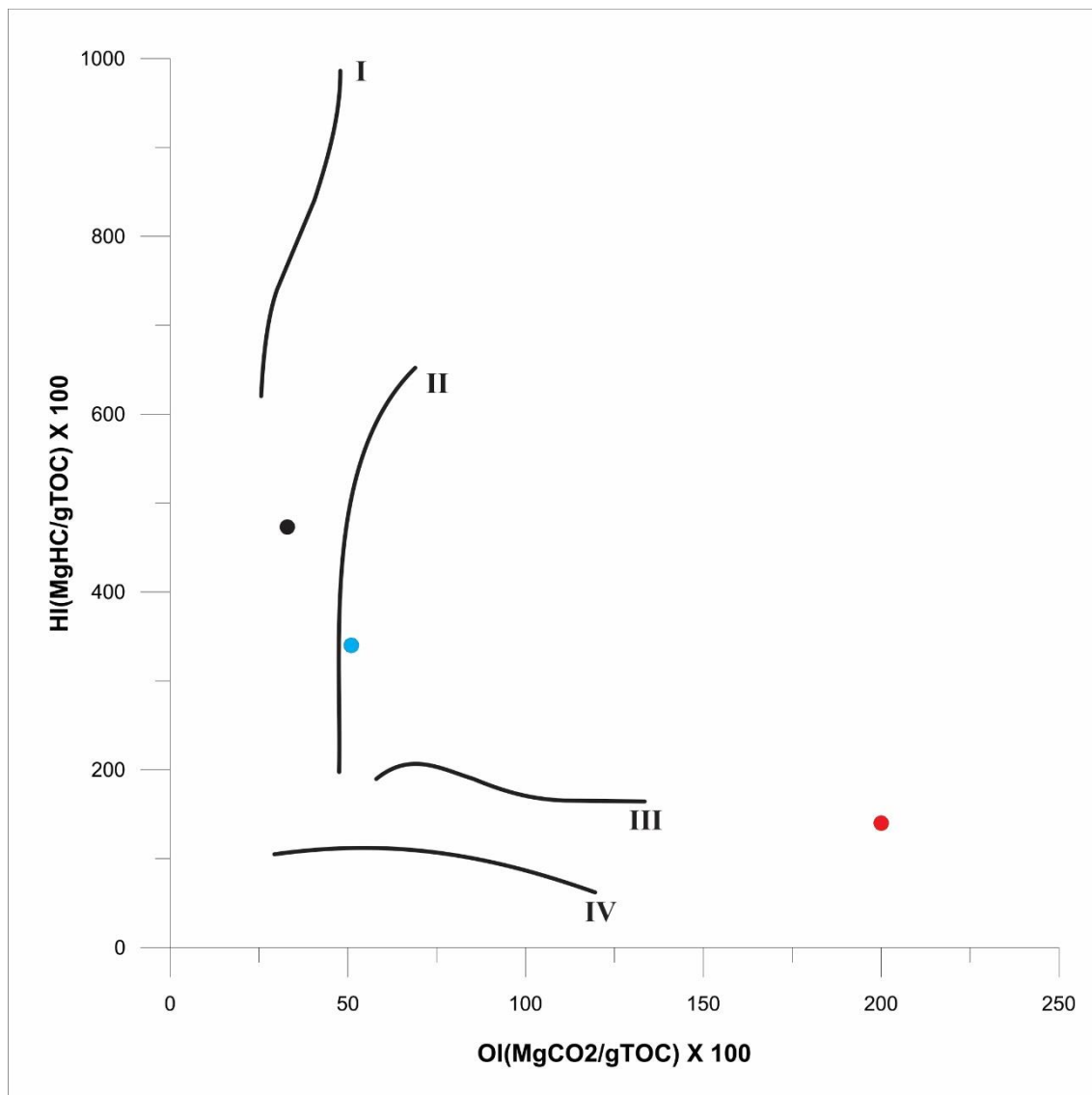


Figure 10 - Van Krevelen type diagram for characterizing kerogen from the Aligra - Indústria e Comércio de Argila Ltda quarry



Legend: Black- Sandy Clay (0.2 m); blue – Fat shale clay (0.45 m); red – Green clay (0.90 m).

Thermal maturation – SCI

Using the Robertson Research standard table, the SCI values were determined in all samples analyzed in the two mining companies. At Fazenda Extrativa Santa Fé they range from 1.0 to 2.0. At Aligra - Indústria e Comércio, SCI values range between 2.5 and 4.0. Therefore, the analyzed kerogen appears to be at an immature stage for the generation of hydrocarbons, corroborating the Maximum Temperature data obtained in the parameters of this study.

Palynofacies

It was possible to delimit the palynofacies with the integration of quantitative analyses of percentage values of Amorphous Organic Matter (AOM), phytoclasts, palynomorphs, and algae (Combaz, 1964), and qualitative analyses described by organic petrography parameters (Durand, 1980). All this is associated with the organic geochemistry parameters of rock-eval pyrolysis (Espitalié et al., 1977) and total organic carbon (TOC). According to Tyson (1995), *Palynofacies* is “a body of sediment containing a distinct assemblage of palynological organic matter that reflects a specific group of environmental conditions and may be associated with a characteristic hydrocarbon generation potential.”

Considering the parameters mentioned above, it was possible to obtain the following results.

Extrativa Santa Fé Ltda

At Extrativa Santa Fé Ltda, it was possible to identify two distinct palynofacies along the outcropping section (table 3- figure 11).

Palynofacies 1 (figure 11) was characterized by a predominance of globose AOM (80 to 100%) with moderate to high fluorescence (figure 12), a percentage of phytoclasts (up to 5%) and palynomorphs (up to 10%), and higher algal contribution (up to 25%). It has TOC percentage values of up to 18.9% and HI of up to 675 MgHc/gTOC, characterizing a Type I and II kerogen. Environmental factors suggest an anoxic/dysoxic regime and a high sediment accumulation rate.

Palynofacies 2 (figure 11) was characterized by a decrease in the percentage of AOM (60 to 85%) concerning palynofacies 1. However, it predominates dispersed and globose AOM with high fluorescence intensity (figure 12). Considerable increase in the percentage of phytoclasts (up to 30%) and palynomorphs (up to 10%) and with a decrease in algal contribution (5%). It has TOC percentage values of up to 13% and HI of up to 610 mg HC/gTOC, characterizing a Type II kerogen. Environmental factors suggest an anoxic/dysoxic regime, and a high sediment sedimentation rate.

Table 3 – Palynofacies analysis of the Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda quarry.

DEPTH (m)	AOM (%)	PHYTOCLASTS (%)	PALYNOMORPHS (%)	ALGAE (%)	PALYNOFACIES
6.70	90	0	10	0	II
6.30	70	10	20	0	I
5.95	60	30	10	0	I
5.60	80	0	10	10	II
5.25	90	2.5	2.5	5	II
4.90	90	0	5	5	II
4.55	60	30	5	5	I
4.20	70	20	5	5	I
3.85	95	0	2.5	2.5	II
3.50	95	0	2.5	2.5	II
3.15	90	0	5	5	II
2.80	65	0	10	25	I
2.10	85	2	8	5	II
1.40	85	4	6	5	II
0.70	85	5	5	5	II

Figure 11- Correlation between total organic carbon (TOC), hydrogen index (HI), and kerogen constituents with representative levels equivalent to palynofacies 1 (P1) and 2 (P2) for the Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda quarry.

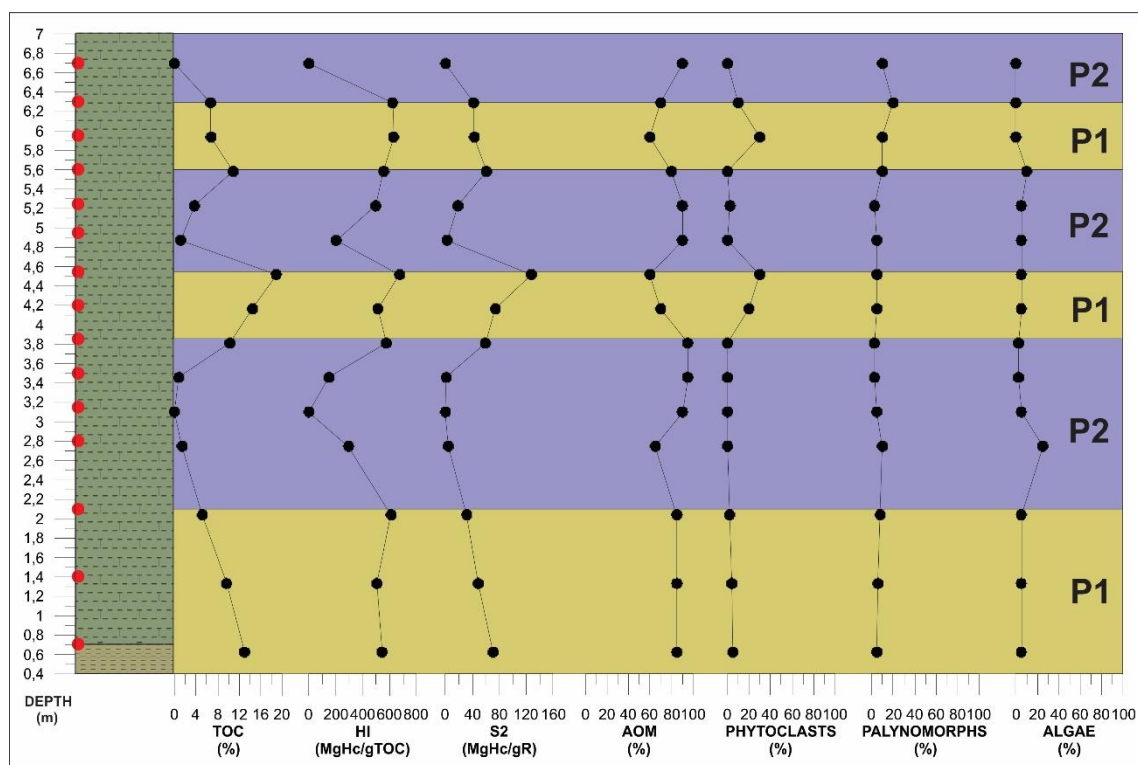
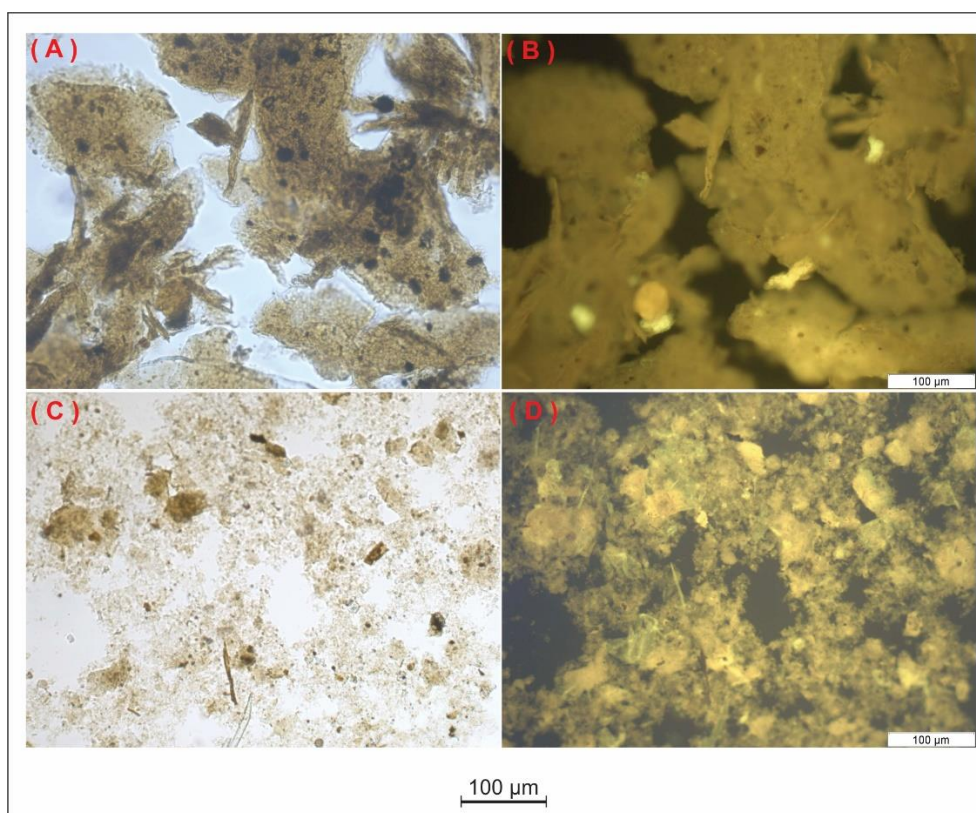


Figure 12 - Pairs of microphotographs of reflected and transmitted light of organic material from the mining company Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda. (A, B) represents Palynofacies 1, and (C, D) represents Palynofacies 2



Aligra – Indústria e comércio Ltda

The organic material corresponding to sandy clay predominates globose AOM, high to moderate fluorescence (figure 13), and low contribution of phytoclasts, palynomorphs, and lake algae. It has TOC percentage values of 1.69% and HI of 473 MgHc/gTOC, characterizing a Type II kerogen. These data allow us to infer environmental factors with anoxia regime and high and distal sediment accumulation rate.

The organic material corresponding to the Fat Shale sample comprises 50% amorphous organic matter with a dispersed/globose AOM texture, high fluorescence, and 50% algae, predominantly of the genus *Pediastrum* (figure 14). The percentage values of TOC are 1.72% and HI 340 MgHc/gTOC, characterizing Type II kerogen.

Environmental factors suggest anoxia regime and high and distal sediment accumulation rate.

The organic material corresponding to the Green Clay sample comprises dispersed amorphous organic matter with moderate fluorescence (figure 15), with a low representation of phytoclasts, palynomorphs, and algae. The low TOC values are 0.15% and HI 140 MgHc/gTOC, characterizing Type III kerogen. Environmental factors suggest an oxide environment with a low sedimentation rate and more proximal. This fact explains the low presence of organic material preserved or not deposited in the material.

Figure 13 – Pair of photomicrographs of transmitted and reflected light of the organic material of the Sandy Clay.

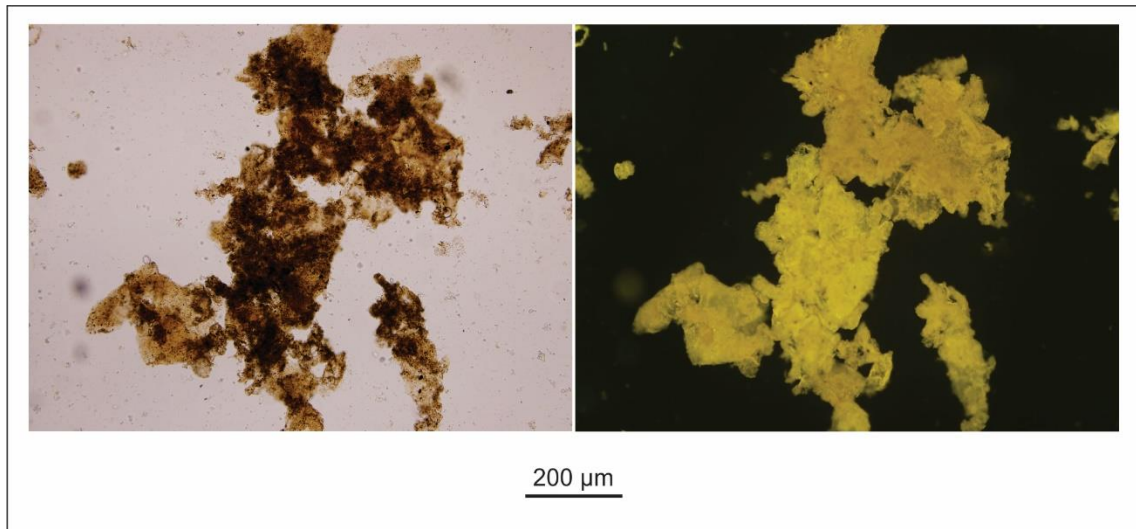


Figure 14 – Pair of photomicrographs of transmitted and reflected light of the organic material of the Fat Shale Clay

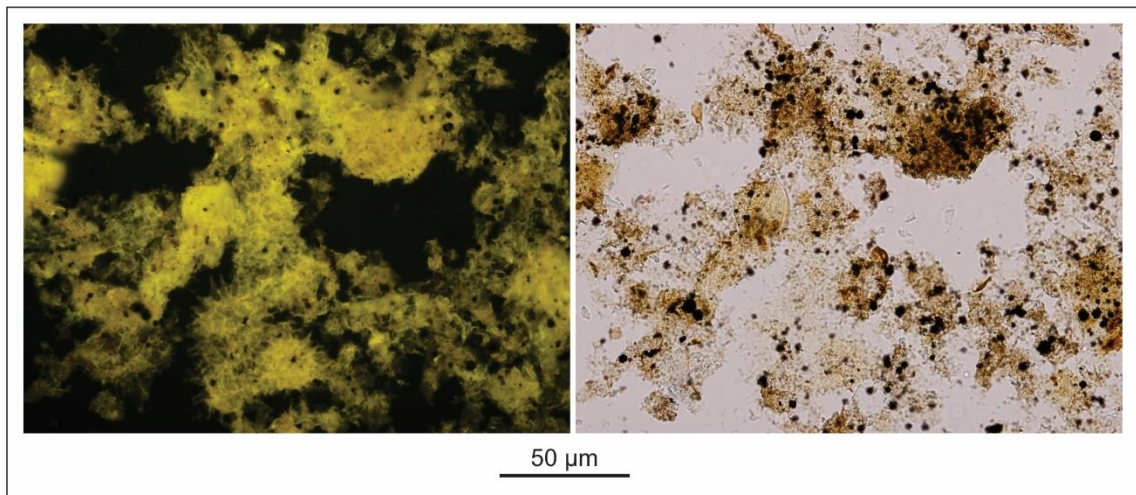
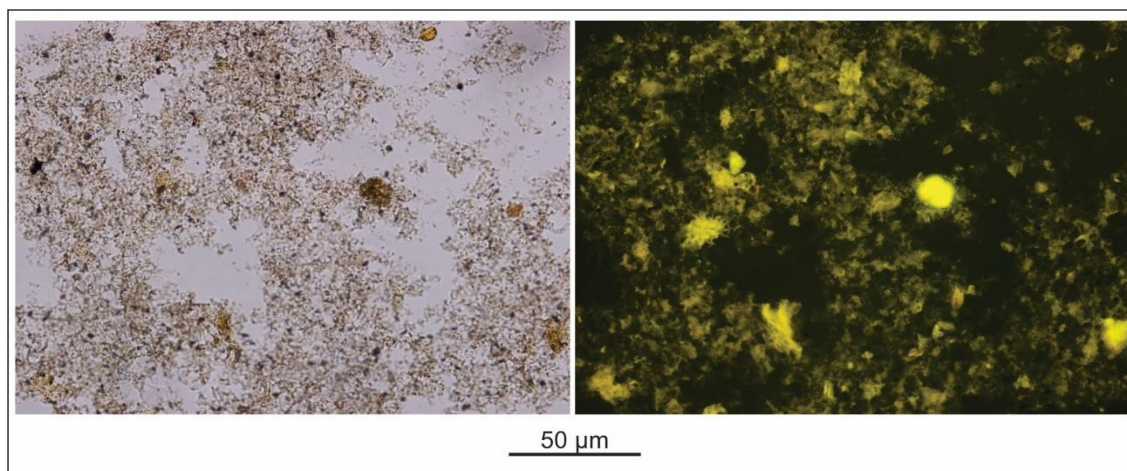


Figure 15 – Pair of photomicrographs of transmitted and reflected light of the organic material of the Green Clay



DISCUSSIONS AND CONCLUSIONS

The palynological association identified in the sediments belonging to the mining company Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda was generally represented by 28 species of continental palynomorphs: 9 spores, 17 pollen grains, and two types of lake algae of the *Botryococcus* and *Pediastrum* types. The palynological association identified in the mining company Aligra – Indústria e Comércio Ltda was poor, with few representative species: 2 species of spores, four pollen grains, and two types of lake algae, most likely due to the predominance of amorphized organic material.

The occurrence mainly of some species, such as *Cicatricosisporites dorogensis*, *Dacrydiumites florinii*, *Psilatricolporites operculatus*, *Striatopollis catatumbus*, and *Verrucatosporites usmensis*, allowed us to position the studied section in the Oligocene. Furthermore, the high frequency of bisaccate pollen grains attributable to conifers, represented mainly by *Podocarpidites* and *Dacrydiumites* genera, suggests temperate climate conditions with humid niches due to spores.

The organic geochemistry results obtained from the Extrativa Santa Fé mining company samples show that TOC values reach 18.9%, with HI varying from 300 and 600 MgHc/gTOC and kerogen

classified as types I and II, indicating that there is a potential generator for oil (Espitalié et al., 1977 and 1985). S2 values do not exceed 130 MgHc/gR, indicating that this generating potential for oil is exceptionally high (Espitalié et al., 1985). TMax values do not exceed 430°C, ensuring that the material is in an immature generation phase. However, it is observed that in Aligra mining company samples, the TMax values vary from 425 to 444 °C, indicating that in this area, the material has reached the zone close to thermal maturation. This variation indicates that the section corresponding to the Aligra mining company is, stratigraphically, in a deeper position than the Extrativa Santa Fé mining section. However, this factor does not guarantee confirmation of the area as a depot of the Taubaté Basin. Furthermore, we can conclude that the samples present in the Extrativa Santa Fé area were in better conditions for deposition, both in terms of preservation in an environment where anoxia prevails and in terms of the amount of organic content. Thus, the TOC and Pyrolysis values from Extrativa Santa Fé concerning samples from the Aligra mining company have the best results.

The organopalynological results show the predominance of AOM subordinated to phytoclasts, pollen grains, spores, and lake algae (*Botryococcus* and *Pediastrum*) in the two mining companies. Variations in the presence of *Botryococcus*

and *Pediastrum* algae throughout the sections may be related to constant fluctuations in the lake level (Esteves, 1988; Tyson, 1995). In the integration of palynological and organic geochemistry results, it was possible to individualize two palynofacies for the section referring to the Extrativa Santa Fé: palynofacies 1 with a domain of dispersed AOM in a good state of preservation at the high incidence of fluorescence, TOC values reaching percentages of approximately 18.9%, indicating an excellent potential for generating hydrocarbons, and palynofacies 2 with a globose AOM domain in a good state of preservation at a high incidence of fluorescence, TOC values reaching percentages of approximately 4%, indicating good potential for generating hydrocarbons. In the section referring to Aligra mining company, types of organic composition were identified in the three samples studied. Corresponding to Sandy Clay (0.2m), the palynofacies are characterized by globose AOM, with a high fluorescence index and low contribution of phytoclasts, palynomorphs, and lake algae. It has TOC percentage values of 1.69% and HI of 473 MgHc/gTOC. The sample corresponding to the Fat Shale sample (0.45m) is composed of dispersed/globular AOM (50%) and algae predominantly of the genus *Pediastrum* (50%) (figure 13). The percentage values of TOC are 1.72% and HI 340 MgHc/gTOC. The representative sample from the Green Clay level (0.9m) is characterized by containing dispersed AOM with a moderate incidence of fluorescence and a low representation of phytoclasts, palynomorphs, and lake algae. TOC values do not exceed 0.15% and HI 140 MgHc/gTOC. This data may be related to oxidizing environmental conditions, low sedimentation rates, and more proximal conditions in the area corresponding to the Aligra mining company.

REFERENCES

- Alvarenga, H. M. F. 1990. Flamingos fósseis da Bacia de Taubaté, estado de São Paulo, Brasil: descrição de nova espécie. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 62 (4): 335-345.
- Antonioli, L., Dino, R., ABREU, C. J. D., Appi, C. J., & Garcia, M. J. (2008). Caracterização palinoestratigráfica e paleoambiental da Bacia de Taubaté.
- Antonioli, L., Dino, R., Portela, H. A., & Amaral, P. F. (2020). New Method of Rock Samples Preparation for Palynological and Palynofaciological Analysis. *Anuário do Instituto de Geociências*, 43(1), 339-345
- Campanha, V.A. 1994. A Arquitetura Depositional da Bacia Sedimentar de Taubaté, SP, como subsídio à delimitação das zonas de produção mineral. PhD Thesis. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. UNESP, Rio Claro, SP, Brazil.
- Carvalho, A.C., Fernandes, B.S., 1987. Presença de coprólitos de crocodilos em áreas de nidificação de flamingos. *Revista Brasileira de Biologia* 47 (4), 613–616.
- Combaz (1964), Combaz (64) Les Palynofacies. *Revue de Micropaléontologie*, 7, 205-18
- Cookson, I.C., 1947. Fossil pollen grains of Proteaceae from Tertiary deposits in Australia. *Proceedings of the Linnean Society of New South Wales* 72 (3–4), 221–230
- Cookson, I.C., Pike, K.M., 1953. The fossil pollen genus *Acacia*. *Australian Journal of Botany* 1 (2), 191–206
- Couper, R.A., 1953. Upper Mesozoic and Cainozoic spores and pollen grains from New Zealand, (Vol. 22).. Alexander Doweld.
- Durand, B. (Ed.). (1980). *Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Editions technip.
- Espitalié, J.; Laporte, J. L.; Madec, M.; Marquis, F.; Lepat, P.; Paulet, J.; Boutefeu, A. Méthode rapide de

- caractérisation des roches mère, de leur potentiel pétrolier et leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, v. 32, p. 23-42, 1977.
- Esteves, F.A. 1988. Fundamentos da Limnologia. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 575 p.
- Germeeraad et al., 1968 Germeeraad, J.H., Hopping, C.A. & Muller, J. 1968. Palynology of Tertiary sediments from tropical areas. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 6:189-348
- Guzmán, A.G., 1967. A palynological study on the upper Los Cuervos and Mirador formations. Brill Archive.
- Hasui, Y. & Ponçano W.L. Organização estrutural e evolução da Bacia de Taubaté. In: SBG, CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30, 1978. Recife: SBG, v.1, p. 368-381
- Hiruma ST, Riccomini C, Modensei-Gauttieri MC, Hackspacher PC, Neto JCH, & Franco-Magalhaes AO. 2010. Denudation history of the Bocaina Plateau, Serra do Mar, southeastern Brazil: Relationships to Gondwana breakup and passive margin development. *Gondwana Research*, 18 (4), 674-687
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística., 2023. SIRGAS2000. Retrieved from. <https://www.ibge.gov.br/geociencias/informacoes-sobre-posicionamento-geodesico/sirgas.html>.
- Kützing, F. T. (1849). *Species Algarum.-Lipsiae*, Brockhaus 1849. FA Brockhaus.
- Lima, M.R. & Melo, M.S. 1994. Palinologia os Depósitos Rudáceos da Região de Itatiaia, Bacia de Resende, RJ. *Geonomos*, 2 (1): 12-21
- Lima, M.R.; Melo, M.S. & Coimbra, A.M. 1991. Palinologia de sedimentos da bacia de São Paulo, Terciário do estado de São Paulo, Brasil. *Revista do Instituto Geológico*, 2(1):7-20.
- Lorente, M.A. 1986. Palynology and Palynofacies of the Upper Tertiary in Venezuela. *Dissertationes Botanicae*, 99:1-224
- Marques, A. Evolução tectono-sedimentar e perspectivas exploratórias da Bacia de Taubaté, São Paulo, Brasil. *Boletim de Geociências da PETROBRAS*, 4:221-340. 1990.
- Mandarim-de-Lacerda, A. F.; Saad, A. R. Bernardes-de-Oliveira, M. E. & Garcia, M. J. 1997 - Afloramentos fitofossilíferos da Formação Tremembé, Município de Tremembé, Eoterciário da Bacia de Taubaté, Leste do estado de São Paulo, Brasil. Roteiro para a Excursão de Taubaté - Terciário- IX RPP Reunião de Paleobotânicos e Palinólogos 1997, pp. 1- 16.
- Martins-Neto, Rafael Gioia. Novos insetos terciários do estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 19, n. 3, p. 375-386, 1989.
- Martins-Neto, R. G. & Mezzalira, S. 1989. Revisão dos paleomonídeos terciários brasileiros (Crustacea – Caridae) com descrição de novas taxa. *An. Acad. bras. Ci., Rio de Janeiro*, 61(4): 476. Resumo das Comunicações.
- Martins-Neto, R. G. & Mezzalira, S. 1991. Revisão dos paleomonídeos terciários brasileiros (Crustacea – Caridae) com descrição de novas taxa. *An. Acad. bras. Ci., Rio de Janeiro*, 63(4): 361-367
- Muller, J.; Di Giacomo, E.D. & Van Erve, A.W. 1987. A palynological zonation for the Cretaceous, Tertiary and Quaternary of northern south América. *American Association of Stratigraphic Palynologists Contributions Series*, 19:7-76
- Melo, D.J., 2003. Afinidades botânicas dos fósseis da Bacia de Taubaté, Formação Tremembé. *Paleontologia em Destaque* 44, 21.
- Muller, J., Di Giacomo, E.D., Van Erve, A.W., 1987. A palynological zonation for the Cretaceous, Tertiary and Quaternary of northern south América.

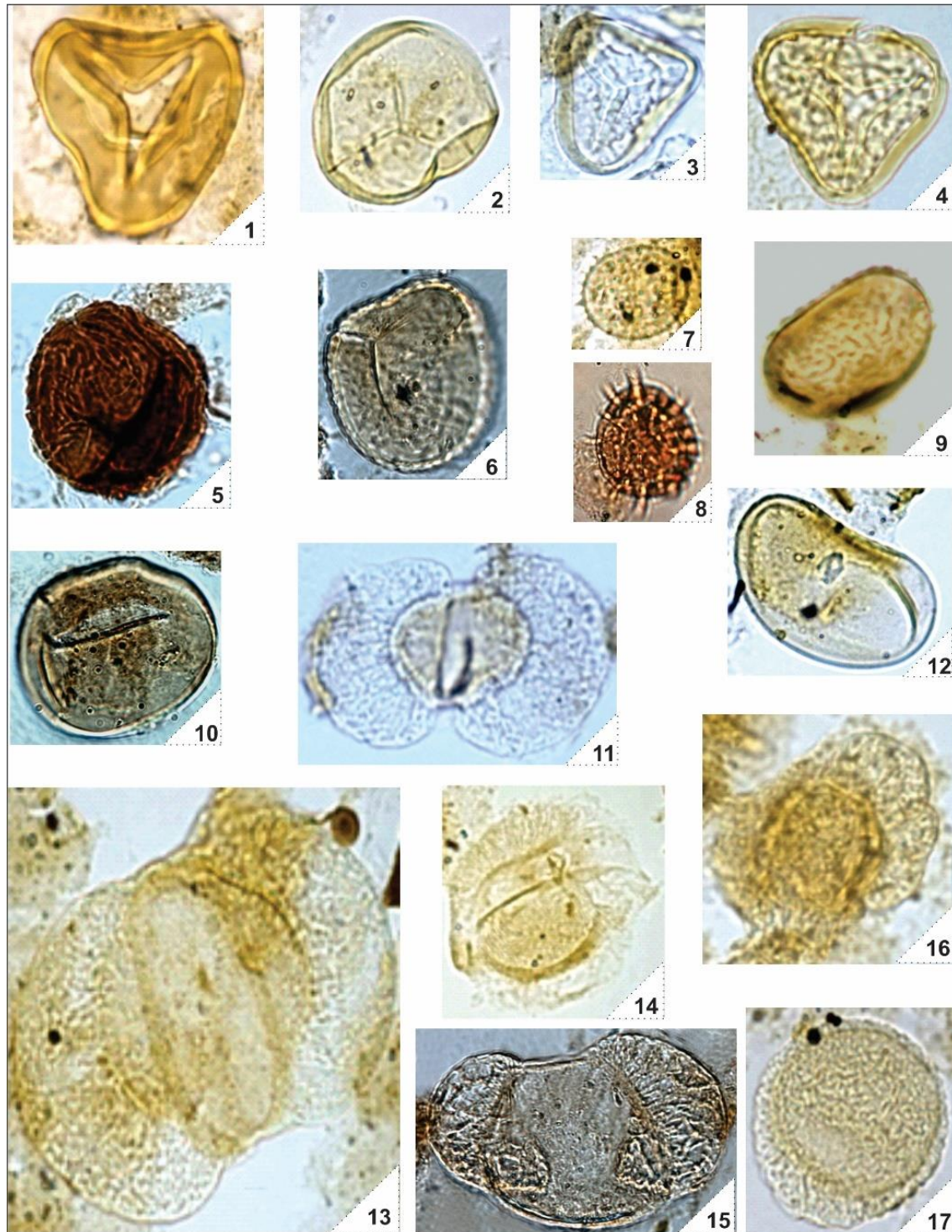
- Am. Assoc. Stratigr. Palynol. Contrib. Ser. 19, 7–76.
- Potonié, R., Gellertich, J., 1933. Neues Jahrbuch für Mineralogie. Geologie und Paläontologie, Beilage-Band 70, 112–139.
- Regali et al., 1974; Regali, M.S.P.; Uesugui, N. & Santos, A.S. 1974a. Palinologia dos sedimentos mesoceno-zóicos do Brasil (I). Boletim Técnico da Petrobrás, 13(3):177-191.
- Regali, M.S.P., Uesugui, N., Santos, A.S., 1974a. Palinologia dos sedimentos mesoceno-zóicos do Brasil (I). Bol. Tec. Petrobras 13 (3), 177–191.
- Ribeiro, M.T., 2004. Fácies microclásticas de um sistema lacustre oligocênico do sudeste do Brasil (Formação Tremembé, Bacia de Taubaté). Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio.
- Riccomini, C. 1989. O rift continental do sudeste do Brasil. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Tese de doutorado, 256 p.
- Riccomini, C.; Sant'anna, L.G. & Ferrari, A.L. 2004. Evolução geológica do rift continental do sudeste do Brasil. In: Mantesso-Neto, V.; A.A. Bartorelli; C.D.R. Carneiro & B.B. Brito-Neves (orgs.) Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Marques de Almeida, Beca, p. 351-373.
- Saad, A. R. 1990. Potencial Econômico da Bacia de Taubaté (Cenozóico do estado de São Paulo, Brasil) nas regiões de Jacaré, Taubaté, Tremembé e Pindamonhangaba. Rio Claro. (Tese de Doutorado, IGCE, UNESP).
- Suguio, K. (1969). Contribuição à Geologia da Bacia de Taubaté-Vale do Paraíba-estado de São Paulo. Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo. Mineralogia, 3-106.
- Tyson, R.V. Sedimentary Organic Matter. Organic Facies and Palynofacies. London: Chapman and Hall, 615 p. 1995.
- Van der Hammen, T., 1956. Description of some genera and species of fossil pollen and spores. Boletín Geológico 4 (2–3), 111–117.
- Van der Hammen, T., Wilmstra, T.A., 1964. A palynological study of the Tertiary and Upper Cretaceous of British Guiana. Leidse Geologische Mededelingen 30, 183–241.
- Wilson, L.R., Webster, R.M., 1946. Plant microfossils from a Fort Union coal of Montana. American journal of botany 271–278.
- Yamamoto, I.T. 1995. Palinologia das bacias tafrogênicas do sudeste (bacias de Taubaté, São Paulo e Resende): análise bioestratigráfica integrada e interpretação paleoambiental. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Dissertação de Mestrado, 217 p.
- Zalán, P. V. & Oliveira, J. A. B., 2005. Origem e evolução estrutural do Sistema de Riftes Cenozóicos do Sudeste do Brasil. Boletim de Geociências da Petrobrás, v. 13, n.2, p.269-300, maio/nov. 2005.

PLATE 1

- (1) *Cyathidites* sp. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 0.7 m; England Finder.: E59)
- (2) *Leiotriletes adriennis* - Potonie and Kremp, 1954 (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: Q54)
- (3) *Polypodiaceoisporites* sp1. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: O44-4)
- (4) *Polypodiaceoisporites* sp2. . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 0.7 m; England Finder.: H 41 - 4)
- (5) *Cicatricosisporites dorogensis* - Potonié & Gelletich, 1933 (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 5.6 m; England Finder.: P18-2)
- (6) *Ischyosporites* sp. . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.8 m; England Finder.: W 17)
- (7) *Echinatisporis* sp. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: F 51 - 3)
- (8) *Echinatesporites* sp. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: Q15 - 2)
- (9) *Verrucosisporites usmensis* - Van der Hammen, 1956 . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 3.15 m; England Finder.: W43)
- (10) *Laevigatosporites ovatus* - Wilson and Webster, 1946 . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 0.7 m; England Finder.: J28).
- (11) *Podocarpidites libellus* – Cookson, 1947 . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: H46-4)
- (12) *Laevigatosporites ovatus* - Wilson and Webster, 1946 (Aligra – Indústria e comércio de argila - Deepth: 0.2 m; England Finder.: E51)
- (13) *Podocarpidites marwickii* – Couper, 1953 . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: O33 - 4)
- (14) *Striatopollis catatumbus* - Gonzalez-Guzman, 1967 . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: T37-2)
- (15) *Podocarpidites* sp. (Aligra – Indústria e comércio de argila - Deepth: 0.45 m; England Finder.: L28-4).
- (16) Indeterminate bisaccate. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 0.7 m; England Finder.: P 23-3)

(17) *Dacrydiumites florinii* - Cookson & Pike, 1953 . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: G53-3).

PLATE 1



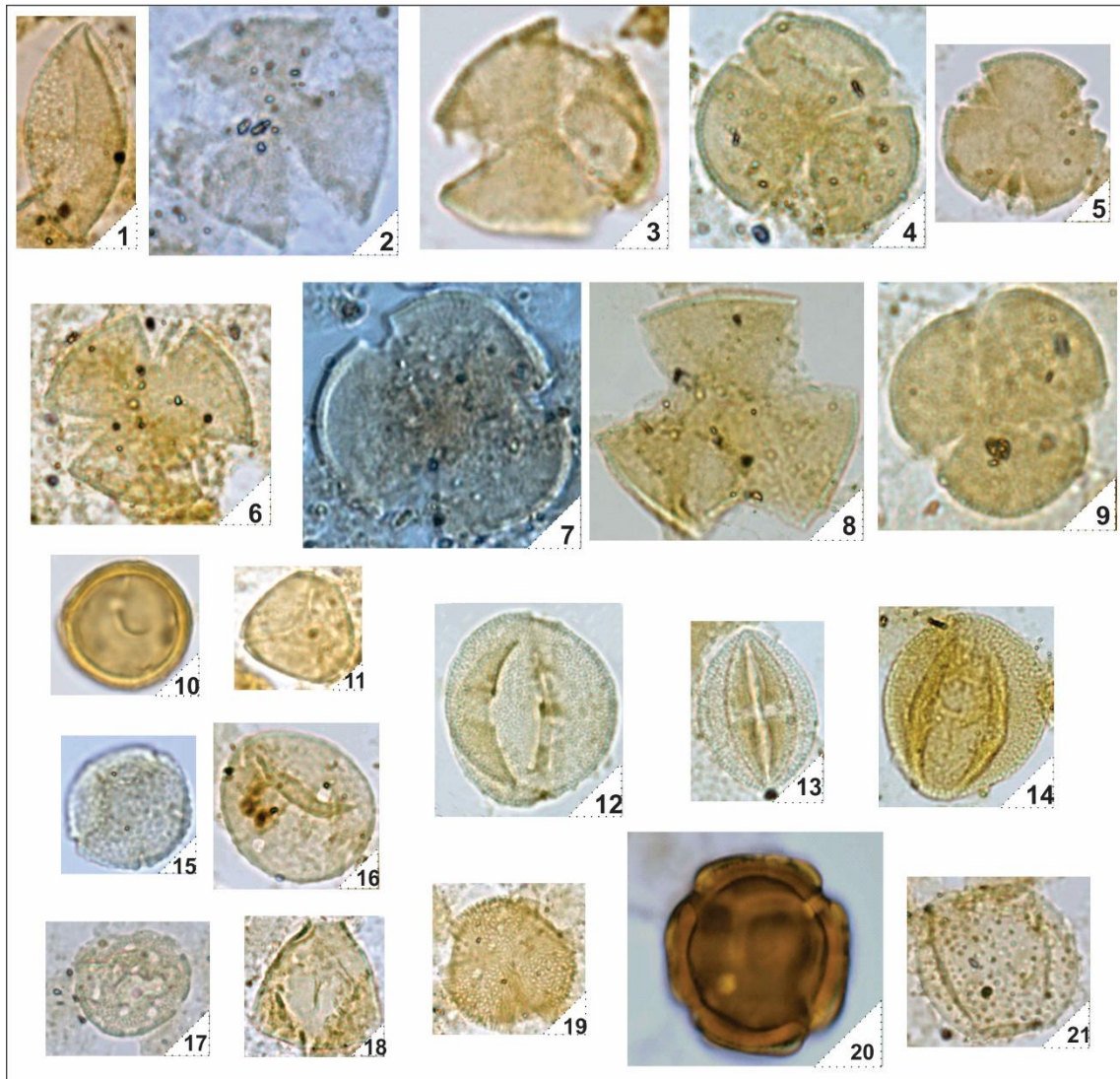
20 μm

PLATE 2

- (1) *Liliacidites* sp. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: L49);
- (2) *Tricolpites* sp1. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.:U56 - 3).
- (3) *Tricolpites* sp2. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.:Y46-2).
- (4) *Tricolpites* sp. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: V 38-2).
- (5) *Psilatricolporites operculatus* - Van der Hammen & Wijmstra, . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: G39-2).
- (6) *Psilatricolporites operculatus* - Van der Hammen & Wijmstra, 1964 (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 0.7 m; England Finder.: U 33-2).
- (7) *Bombacacidites* sp. . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.8 m; England Finder.: F30-2).
- (8) *Psilatricolpites* sp. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: K32-4).
- (9) *Tricolpites* sp. . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: G 34- 4).
- (10) *Psilastephanoporites stellatus* - Regali et al. 1974 . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 1.4 m; England Finder.:L38-2).
- (11) *Syncolporites poricostatus* - Van Hoeken-Klinkenberg, 1966 . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 1.4 m; England Finder.: V45-3).
- (12) *Rhoipites* sp. . (Aligra – Indústria e comércio de argila - Deepth: 0.45 m; England Finder.: L35-3).
- (13) *Rhoipites* sp. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 0.7 m; England Finder.: F36-1).
- (14) *Rhoipites* sp. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder: L39 -2).
- (15) *Ulmoideipites krempii* – Anderson, 1960. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: P43-3).
- (16) *Ulmoideipites krempii* – Anderson, 1960 . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: V51-3).
- (17) *Scabraperiporites nativensis* - Regali, Uesugui & Santos, 1974. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 5.95 m; England Finder.:R56-4).
- (18) *Proteacidites* sp. . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 0.7 m; England Finder.:F54-4).
- (19) *Retitricolporites irregularis* - Van der Hammen & Wijmstra, 1964 (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: L56).
- (20) *Perisyncolporites pokorny* - Germeraad et al. 1968 . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 3.85 m; England Finder.:44-4).

(21) *Echiperiporites Akanthos* - Van der Hammen and Wijmstra, 1964 . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: Y43).

PLATE 2

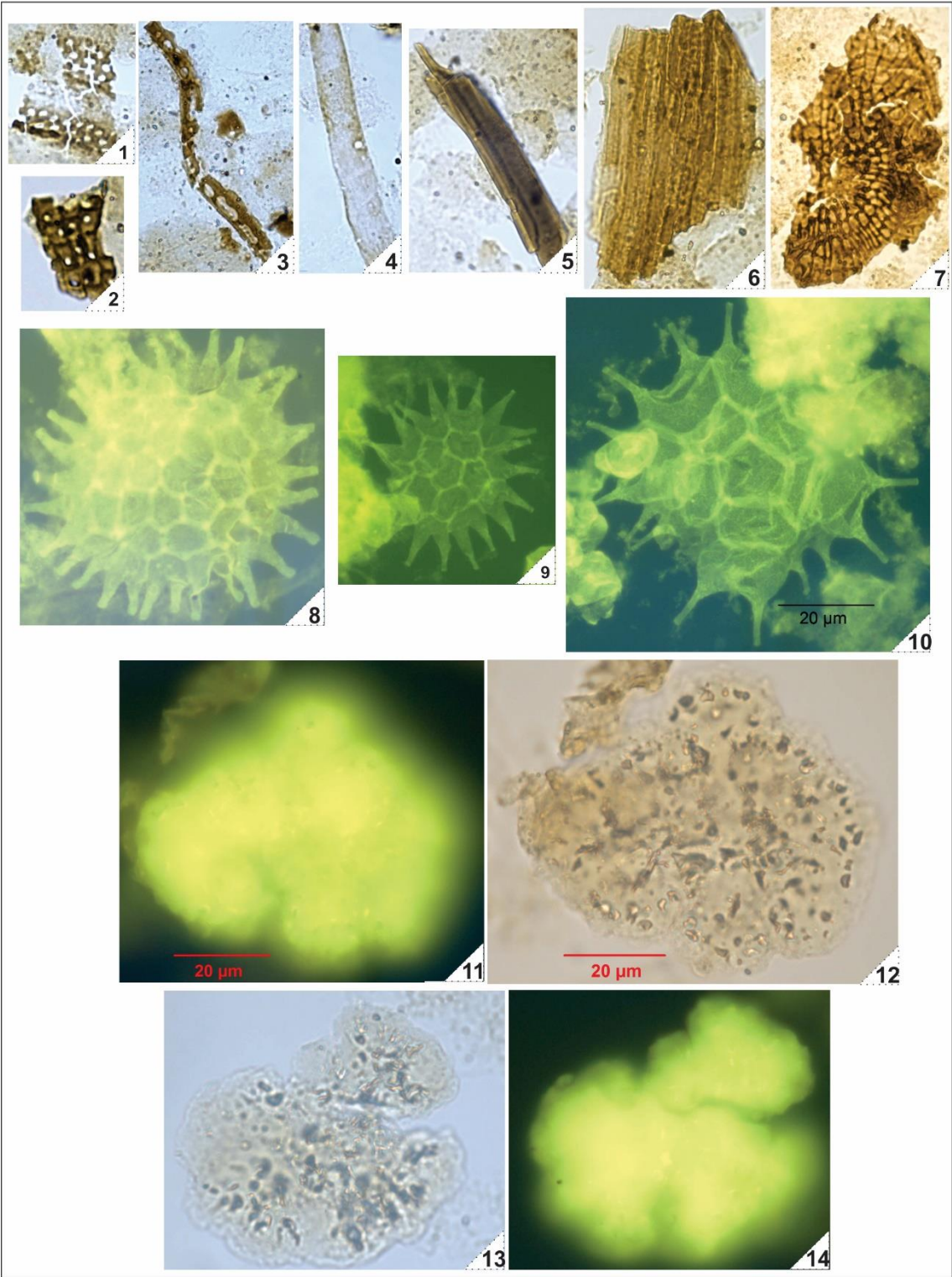


20 μ m

PLATE 3

- (1) Cuticle. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: O49-1).
- (2) Tracheid (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.:F51-3).
- (3) Tracheid (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.:X55-4).
- (4) No opaque Phytoclasts (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.:C51-1).
- (5) No opaque Phytoclasts (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.:K51).
- (6) Cuticle (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.: J33).
- (7) Indeterminate fungi (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 2.1 m; England Finder.:O49).
- (8) *Pediastrum* sp. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 0.7 m; Fluorescence Light; England Finder.: W52-3).
- (9) *Pediastrum* sp. . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 0.7 m; England Finder.: C40-4)
- (10) *Pediastrum* sp. (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 0.7 m; Fluorescence Light; England Finder.: Z45-4).
- (11) *Botryococcus braunnii* (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 0,7 m; Fluorescence Light; England Finder.: M54).
- (12) *Botryococcus braunii* – Kütz, 1849 . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 07 m; Fluorescence Light; England Finder.: M54).
- (13) *Botryococcus braunii* – Kütz, 1849 . (Fazenda Extrativa Santa Fé - Deepth: 0.7 m; England Finder.: E33).

PLATE 3



20 μ m

5.2 Argilominerais

Para o estudo dos argilominerais foram realizadas análises de DRX para amostra total (menores que duas micras), figura 34, natural (tratadas com peróxido de hidrogênio), solvatadas com etilenoglicol e calcinadas a 500 °C com objetivo de caracterizar a mineralogia (figura 35). Para observar a morfologia dos grãos utilizou-se a microscopia eletrônica por varredura (MEV) com dispositivo acoplado em EDS para concentrar a porcentagem em massa dos elementos químicos (figura 36 a 41). Na Fazenda Extrativa Santa Fé foram analisadas a amostra 1 - base (0,7 metros), amostra 6 (3,5 metros) e amostra 13 (5,95 metros). Na mineradora Aligra foram analisadas as amostras Argila arenosa (0,2 metros), Argila Xisto Gordo (0,45 metros) e Argila verde (0,90 metros).

Na mineradora Fazenda Extrativa Santa Fé as análises de EDS demonstraram a presença em comum dos elementos químicos Si, O, Mg, Al, S, K, Ti e Fe (figura 36, 37 e 38). Em conjunto com as análises de DRX foram possíveis classificar a mineralogia dos argilominerais predominantemente compostos por: montmorillonita $((\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O})$; illita $((\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})])$; Kaolinita $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$; mica $(\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH,F})_2(\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10})$; e, quartzo (SiO_2) (figura 35). Além disso, as amostras 1 (0,7 metros) e a 13 (5,95 metros) contam com a presença do elemento cálcio e enxofre, podendo indicar a presença de pirita (FeS_2) e gipsita $(\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O})$. Porém, a amostra 6 (3,5 metros) não apresenta os elementos cálcio e enxofre. Diferentemente das amostras da Extrativa Santa Fé, as análises das amostras da mineradora Aligra apresentaram o elemento químico cálcio e ausência de enxofre, também indicando a ausência dos minerais pirita e gipsita. Contudo, a amostra correspondente a Argila Verde (AV) apresenta os elementos sódio e fósforo, possibilitando a identificação de fosfatos de cálcio com terras raras, minerais do grupo da apatita.

Nas amostras correspondentes as mineradoras Santa Fé e Aligra os difratogramas obtidos para amostra total - menor que duas micras - apontou a contribuição de montmorillonita (smectita) associada a mica, kaolinita, quartzo e illita. Os picos de illita, kaolinita, quartzo e smectita apresentaram reflexões de alta intensidade, representados por picos bem acentuados nos difratogramas. Após o tratamento das amostras com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a smectita passou a exibir reflexão de baixa intensidade e forma alargada; os picos de illita, kaolinita e quartzo permaneceram elevados (figura 35).

O tratamento com etilenoglicol realçou a expansão da smectita, exceto na amostra Argila Verde da mineradora Aligra Indústria e Comércio de argila Ltda., confirmando a sua ausência ou pouca quantidade, demonstradas também nos gráficos anteriores (menor que duas micras e natural) e com tratamento térmico 500 °C, onde não alterou o pico característico da Smectita, porém ela foi interpretada como uma mica. Inicialmente, por ter os elementos cálcio e fósforo concentrados para a formação do mineral apatita e tendo o sódio presente somente nesse intervalo, acreditou-se que a possível smectita era de composição sódica. Essa teoria não foi confirmada, visto que uma das formas de caracterizar a smectita sódica é baseada na sua capacidade de inchamento, quando se adiciona água. A bentonita, tendo o sódio como elemento dominante ou como um íon tipicamente trocável, possui elevada capacidade de inchamento e tem as características de uma massa, quando se adiciona água. Quando a bentonita tem o cálcio como íon predominante, possui menor capacidade de inchamento. As bentonitas sódicas/cálcicas, denominadas mistas, incham de forma moderada e formam géis de menor volume do que as bentonitas sódicas (Luz & Oliveira, 2008). Dessa forma, as bentonitas são classificadas como de alto inchamento ou sódica, baixo inchamento ou cálcica e de moderado inchamento ou tipo mista. Já o mineral Illita não sofreu nenhuma alteração por etilenoglicol e por tratamento térmico; segundo Moore, D. M. and Reynolds, (1997), a kaolinita se torna amorfa quando aquecida a 500 °C, por esse motivo, seu pico torna-se ausente.

As imagens de MEV obtidas para o folhelho ilustram uma matriz argilosa fina do sedimento e os espectros de EDS, a composição das argilas, contendo Si, Al, Mg, K e Fe. Observa-se placas de micas sendo alteradas e, em seu espectro de EDS, a abundância em K e Ti (figuras 36 a 41). Os critérios utilizados para interpretação da gênese dos minerais, quanto a serem detríticos ou autigênicos, foram considerados com base na caracterização morfológica e textural analisadas através dos estudos por MEV, integrados aos dados de DRX. Segundo Suguio (1969), os elementos texturais e mineralógicos indicam que o transporte dos sedimentos foi muito pequeno. Parece que na Bacia de Taubaté as condições climáticas da área-fonte e da área de deposição seriam mais ou menos similares. A tendência paleoclimática no sudeste brasileiro, durante o Eoceno Inferior a Médio, tendia à aridez, sob um clima temperado a semi-árido quente (Santanna, 1999). Estando de acordo com a tendência paleoclimática global que registra o período do Cretáceo Superior ao Eoceno inferior como um dos períodos mais quentes do Fanerozóico (Frakes et al., 1994). Segundo Suguio (1969), grupos de solos são caracterizados por certos minerais de argila que parecem ocorrer em ambientes distintos. Os minerais de argila do tipo kaolinita são formados em solos onde a

precipitação excede a evaporação, ou seja, onde a lixiviação é intensa/forte e há a oxidação de matérias orgânicas e inorgânicas. Em contraste com os solos cauliníticos, os solos com montmorillonitas acontecem onde a precipitação é menor que a evaporação. A água que entra na zona de intemperização é suficiente apenas para o efeito de hidrólise das rochas, mas a maior parte dos cátions metálicos e sílica liberados durante a hidrólise permanece ativa no sistema, porque a água é muito pouca para lixiviá-los. Assim sendo, poderiam ser formadas argilas mistas de constituição montmorillonítica-caulinítica, em um ambiente para formação de um ou outro mineral. Partindo dessa observação, os argilominerais coletados nas duas mineradoras foram depositados em um paleoambiente de sedimentação com alternância de períodos mais chuvosos e mais secos, onde há alagamento e raseamento no paleolago, caracterizando um paleoclima temperado com tendência a aridez. Além disso, outro fator que contribui para esta interpretação é a formação de bancos dolomíticos intercalados aos argilitos lacustres da Formação Tremembé, evidenciando que as águas do paleolago se tornavam hipersalinas e aquecidas devido a elevada taxa de evaporação (Santanna, 1999).

Figura 34 - Análises de DRX para amostra total (menores que duas micras com objetivo de caracterizar a mineralogia.

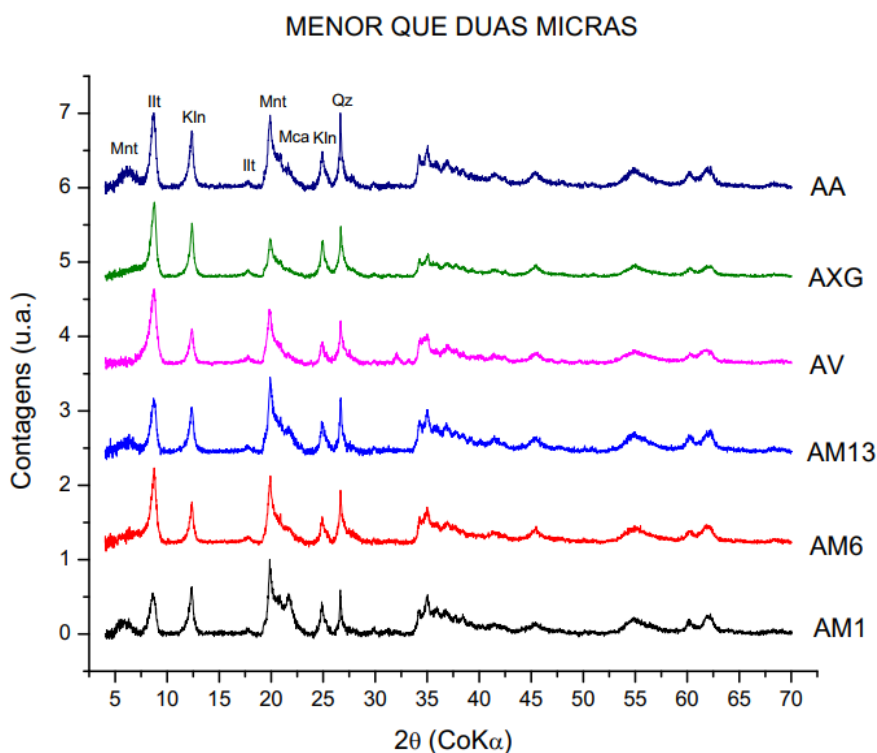
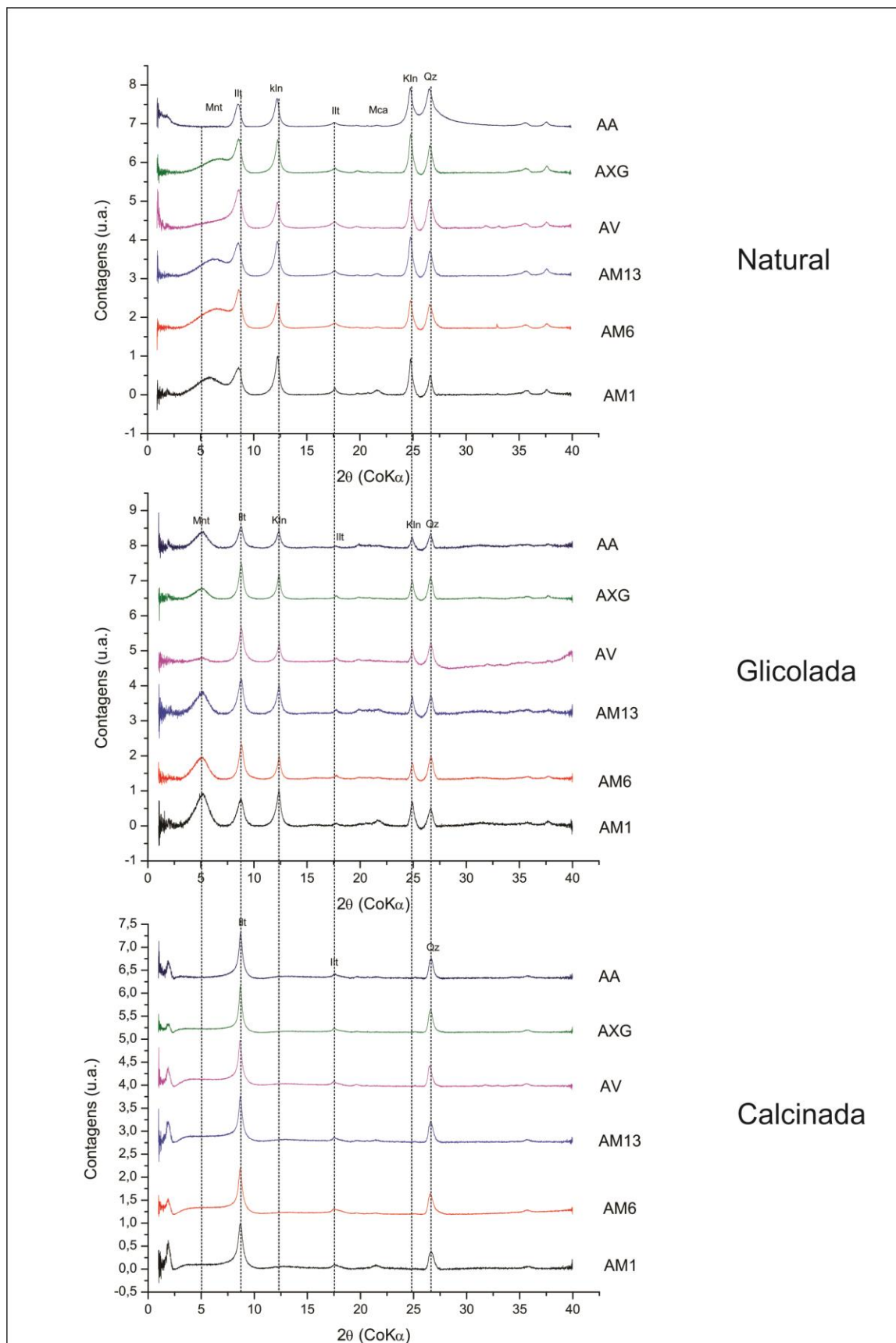


Figura 35 - Análises de DRX para amostra natural (tratadas com peróxido de hidrogênio), solvatadas com etilenoglicol e calcinadas a 500 °C com objetivo de caracterizar a mineralogia.



A presença de Enxofre nas amostras da Mineradora Fazenda Extrativa Santa Fé caracteriza a presença de minerais classificados sulfetos como, por exemplo, a Pirita (FeS_2). A característica framboidal da Pirita não foi observada nas amostras analisadas em MEV. Porém, sua presença se dá principalmente na borda do paleolago, representado pela Formação Tremembé. Segundo O'Brien & Slatt (1990), a pirita framboidal forma-se em sedimento inconsolidado, ainda encharcado e úmido pelas águas do meio deposicional, sendo mais comuns em argilitos e folhelhos ricos em matéria orgânica. Já Berner (1970) sua formação está inteiramente ligada a diagênese anaeróbica de sulfeto, podendo ocorrer em profundidades rasas (10 cm a 3m) e temperaturas baixas ($<80^\circ\text{C}$) (Love, 1967 e Berner, 1969).

Figura 36 – Análise em MEV e seu espectro em EDS da Amostra 1 (AM1 – 0,7 metros) correspondente a Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda.

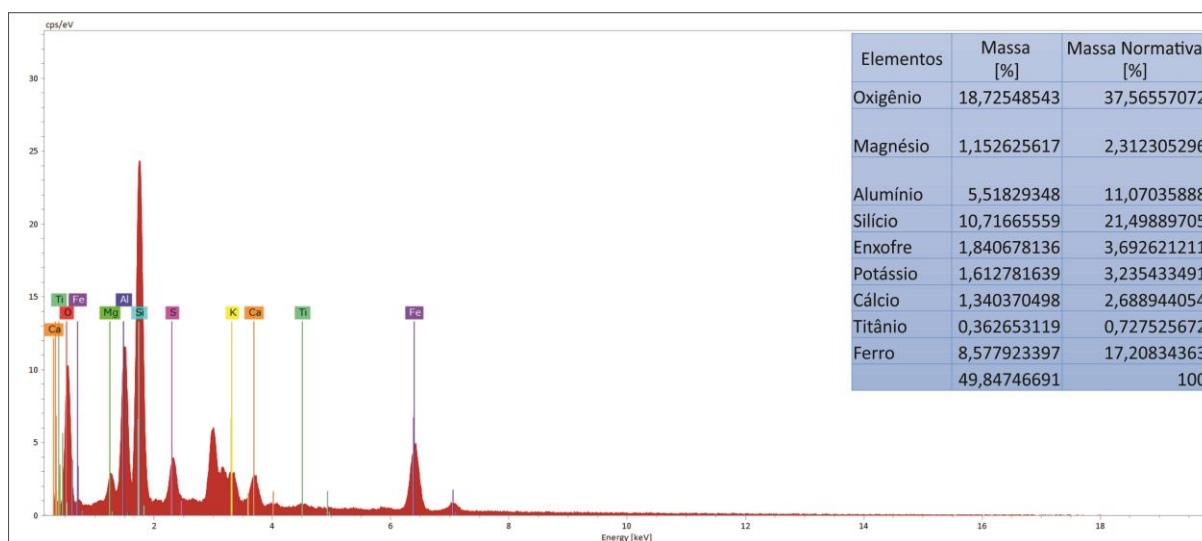


Figura 37 - Análise em MEV e seu espectro em EDS da Amostra 6 (AM6 – 3,5 metros) correspondente a Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda.

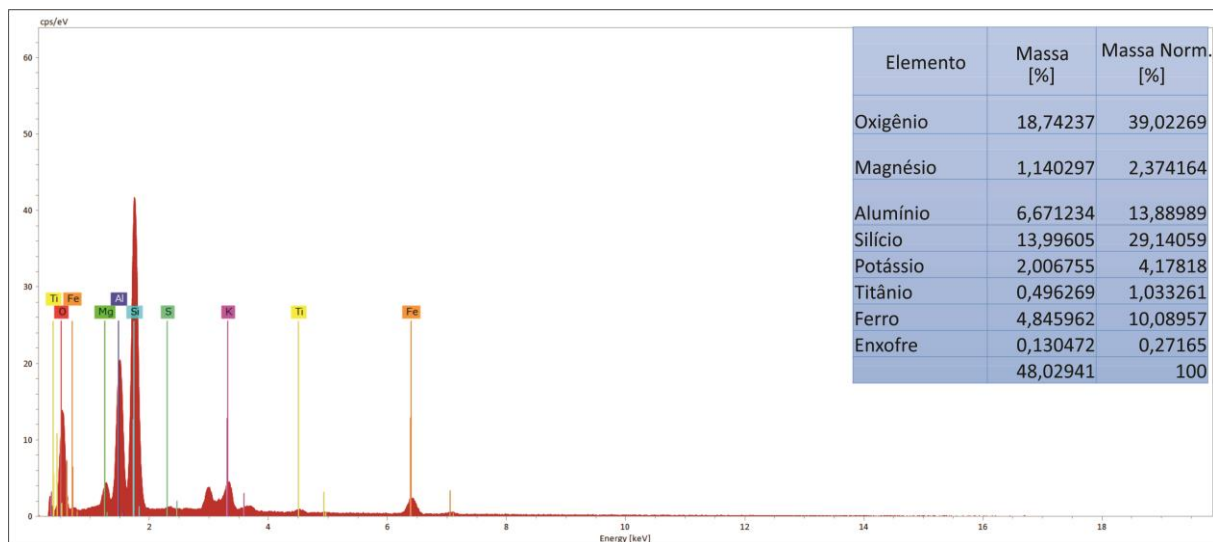


Figura 38 - Análise em MEV e seu espectro em EDS da Amostra 13 (AM13 – 5,95 metros) correspondente a Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda.

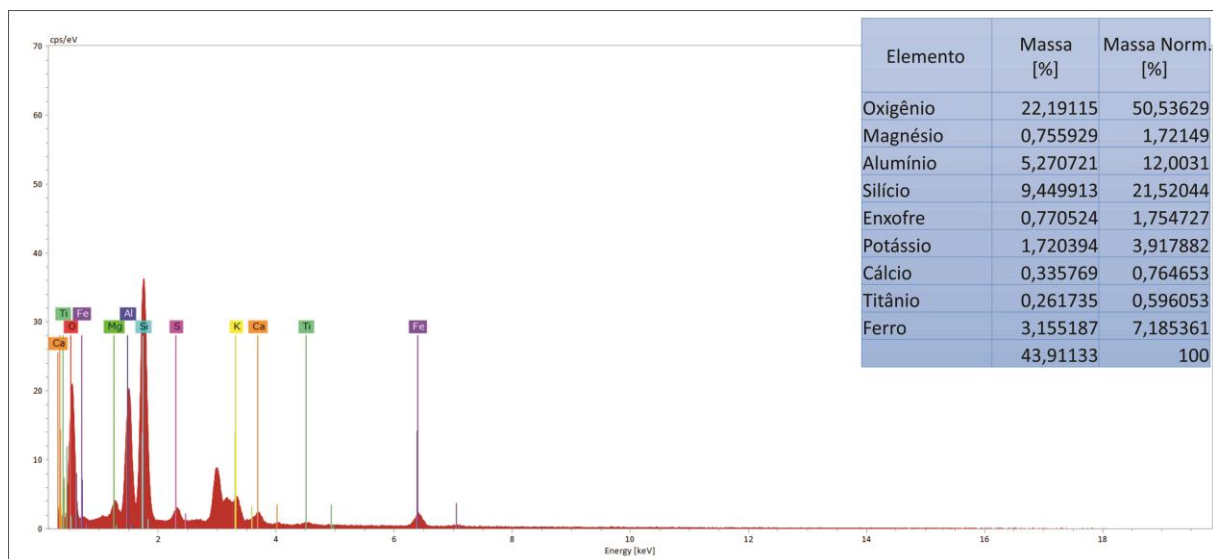


Figura 39 - Análise em MEV e seu espectro em EDS da Argila Arenosa (AA – 0,2 metros) correspondente a Algra Indústria e Comércio de Argila Ltda.

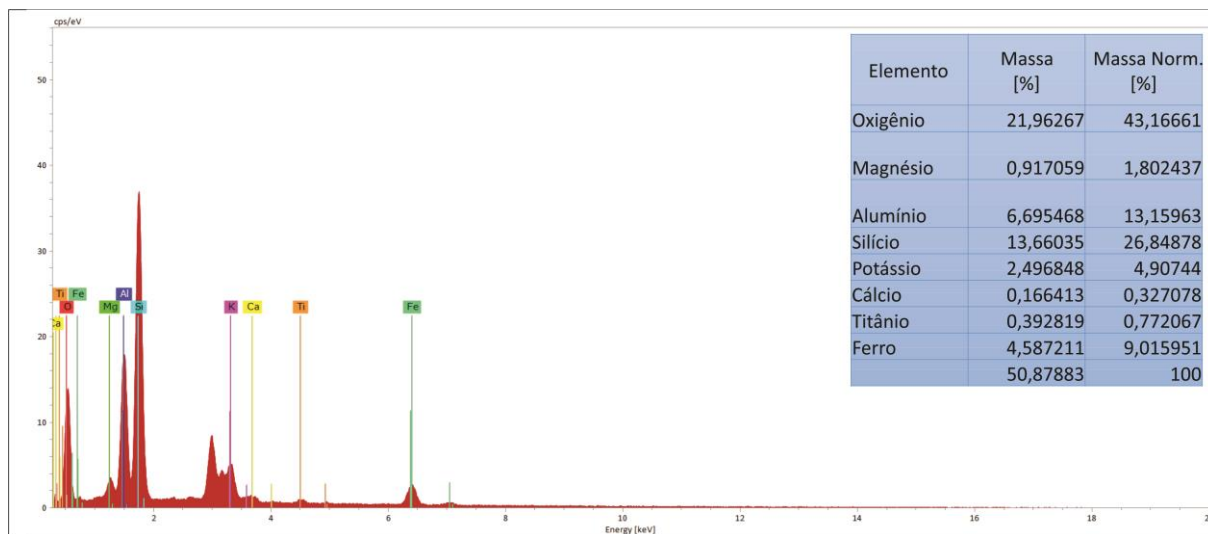


Figura 40 - Análise em MEV e seu espectro em EDS da Argila Xisto Gordo (AXG – 0,45 metros) correspondente a Algra Indústria e Comércio de Argila Ltda

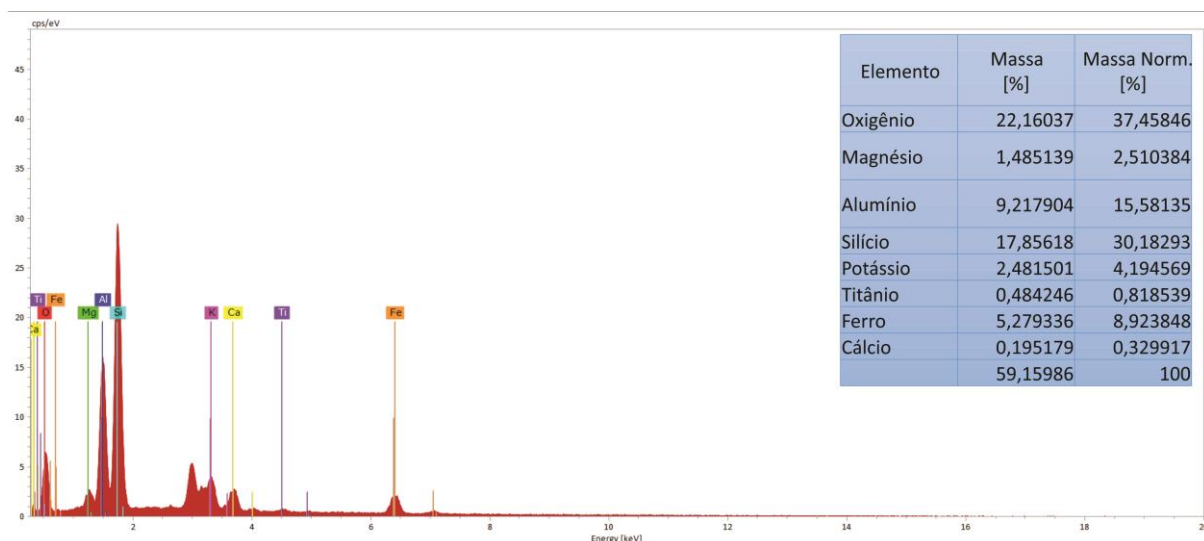
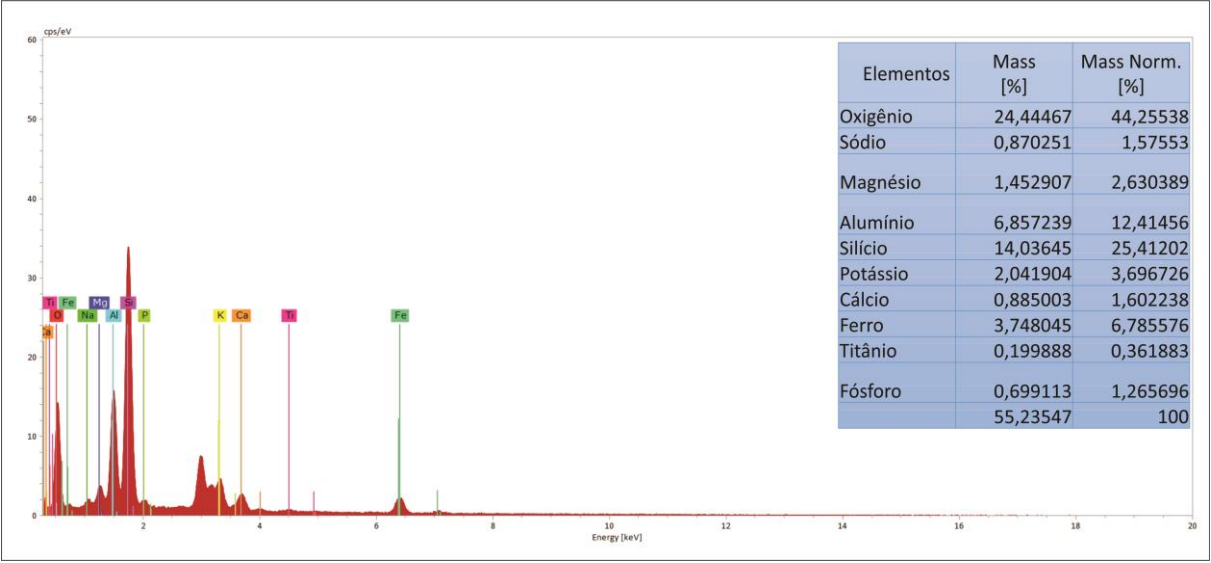


Figura 41 - Análise em MEV e seu espectro em EDS da Argila Verde (AV – 0,90 metros) correspondente a Aligra Indústria e Comércio de Argila Ltda



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os argilominerais pertencentes à Formação Tremembé, Bacia de Taubaté, coletados nas mineradoras Fazenda Extrativa Santa Fé Ltda. e Aligra e Indústria e Comércio de Argila Ltda. são classificados como detríticos, ou seja, se formam em um ambiente e é transportado como partícula para outro ambiente geológico. Segundo Suguio (1969), a rocha que maior contribuiu para o fornecimento de sedimentos da Bacia de Taubaté foi o Gnaiss biotítico, do tipo leptinitico, o "Gnaiss Paraíba". Essa rocha possui características porfiroblásticas, com grandes cristais de feldspato. A sua biotita, além de sua ampla presença dentro da rocha, ainda é associada a estruturas chamadas "schlieren", muito comum neste gnaiss.

O mineral que supostamente originou às argilas do grupo das montmorillonitas foi a biotita e a fonte das kaolinitas seriam os feldspatos potássicos. Ambos teriam sido fornecidos pelo "gnaiss leptinitico do Paraíba". Portanto, as argilas mistas de constituição montmorillonítica-caulinítica, não pode ter sido originada por nenhum evento climático extremo, mas sim, por um período de alternância de períodos chuvosos e mais quentes, caracterizados por estações do ano bem definidas, típico de clima temperado, tendendo a aridez. Além disso, acredita-se que pelo grande relevo abrupto existente na área, a erosão tenha sido mais acentuada pelas condições climáticas específicas (Suguio, 1969).

Nicolau et al (2021), caracterizou a associação palinológica identificada nos mesmos pontos de amostragem coletados nas duas mineradoras estudadas. A ocorrência principal da alta frequência de grãos de pólen Bissados atribuídos a Coníferas, representados por *Podocarpidites* e *Dacrydioidites*, sugerem condições de clima temperado com a presença de nichos úmidos por conta do esporos.

O percentual do conteúdo orgânico total (COT) encontrado na Formação Tremembé na mineradora Santa Fé chega a 18,9% e na Aligra atinge 1,72%, indicando um elevado potencial para geração (Nicolau et al., 2021). Degens (1965) relacionou o alto teor orgânico presente nos folhelhos da Formação Tremembé com a presença de montmorillonita presente nos argilominerais. A razão de estarem diretamente relacionados estaria ligada à superfície interna maior, que pode ser saturada por qualquer cátion particular. Parece que há uma relação entre as bacias com muita montmorillonita e outras argilas com a capacidade de expansão produzem mais petróleo do que locais onde predominam minerais não expansíveis.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, F. F. M. Vale do Paraíba. *Relatório Anual do Diretor*, Rio de Janeiro, DNPM/DGM, 139: 90-91, 1958.
- ALMEIDA, F. F. M. Origem e Evolução da plataforma brasileira. Rio de Janeiro, DNPM/DGM, 36 p. (Boletim 241). 1967.
- ALMEIDA, F. F. M., & CARNEIRO, C. D. R. Origem e evolução da Serra do Mar. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v.28(2)/1998, 2:135-150, maio. 1998.
- ALVARENGA, H.M.F., 1990. Flamingos fósseis da Bacia de Taubaté, estado de São Paulo, Brasil: descrição de nova espécie. *An Acad. Bras Ciências* 62 (4), 335–345.
- ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. 2005. Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos. **Boletim de pesquisa e desenvolvimento - Embrapa Solos**, [s. l.], Novembro 2005.
- ANDRADE, Jairo Jamerson Correia de. Modelo geofísico-geológico da Bacia de Taubaté-SP. CPRM, 2022.
- ANTONIOLI, L; ABREU, J. C; DINO, R; APPI, C; GARCIA, M. J. Caracterização Palinoestratigráfica e Paleoambiental da Bacia de Taubaté. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 44. 2008, Curitiba.
- ANTONIOLI, L.; DINO, R.; PORTELA, H. A.; AMARAL, P. F. New Method of Rock Samples Preparation for Palynological and Palynofaciological Analysis. *Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ*, Rio de Janeiro, v.43-1, 339-345, Out. 2020.
- ARONSON, James L.; HOWER, John. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 2. Radiogenic argon evidence. **Geological Society of America Bulletin**, v. 87, n. 5, p. 738-744, 1976.
- BERNER, R. A. The Synthesis of framboidal pyrite. *Economic Geology*, 64:383-384. 1969.
- BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation. *American Journal Science*. 268:1-23. 1970.
- BISCAYE, P. E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of America Bulletin*, v. 76, n. 7, p. 803-832, 1965.
- BROWN, G. t; BRINDLEY, G. W. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. 1980.
- CAMPANHA, V.A., 1994. A Arquitetura Depositional da Bacia Sedimentar de Taubaté, SP, como subsídio à delimitação das zonas de produção mineral. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. UNESP, Rio Claro, SP, Brazil. PhD Thesis.

CARNEIRO, C. D. R.; HASUI, Y.; GIANCURSI, F. D. Estrutura da Bacia de Taubaté na região de São José dos Campos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29. 1976, Ouro Preto. *Anais*. Ouro Preto: SBG, v. 4, p. 247-256.

CARRADO, K. A. et al. Synthetic clay minerals and purification of natural clays. *Developments in clay science*, v. 1, p. 115-139, 2006.

CASTRO, C. O. *Análises palinofaciológicas e palinológicas da Formação tremembé, Bacia de Taubaté, aplicadas à caracterização do potencial gerador de hidrocarbonetos*. 100 f. Dissertação de Mestrado em Análise de Bacias e Faixas Móveis, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2010.

CARVALHO, A.C., FERNANDES, B.S., 1987. Presença de coprólitos de crocodilos em áreas de nidificação de flamingos. *Revista Brasileira de Biologia* 47 (4), 613–616.

CHANG, Y. M. Accuracy of fóssil percentage estimation. *Journal of Paleontology*, Tulsa, 1967. v. 41, n.2, p. 500-502.

COIMBRA, R. et al. Carbonate-hosted clay minerals: a critical re-evaluation of extraction methods and their possible bias on palaeoenvironmental information. *Earth-Science Reviews*, v. 214, p. 103502, 2021.

COMBAZ, 1964. Combaz (64) les palynofacies. *Rev. Micropaleontol.* 7, 205–218.

COOKSON, I.C., 1947. Fossil pollen grains of Proteaceae from Tertiary deposits in Australia. *Proceedings of the Linnean Society of New South Wales* 72 (3–4), 221–230.

COOKSON, I.C., PIKE, K.M., 1953. The fossil pollen genus *Acacia*. *Australian Journal of Botany* 1 (2), 191–206.

COUPER, R.A., 1953. Upper Mesozoic and Cainozoic spores and pollen grains from New Zealand, (Vol. 22).. Alexander Doweld.

CULLITY, B. C. 1967. **Elements of X-Ray diffraction**. New York: Addison-Wesley.

DEDAVID, B. A; GOMES, C. I; MACHADO, GIOVANNA. Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico] – Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.

DURAND, B. (ED.), 1980. Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Editions technip.

ESPITALIÉ, J.; LAPORTE, J. L.; MADEC, M.; MARQUIS, F.; LEPAT, P.; PAULET, J.; BOUTEFÉU, A. Méthode rapide de caractérisation des roches mère, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, v. 32, p. 23-42, 1977.

ESPITALIÉ, J.; DEROO, G.; MARQUIS F. La pyrolyse *Rock-Eval* et ses applications première/deuxième partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Paris, v. 40, n. 56, p. 563-579, septembre/octobre. 1985.

ESTEVEES, F.A. Fundamentos da Limnologia. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 575 p. 1988.

FAZIO, G. (2018). Significado deposicional e diagenético de argilominerais na transição Ediacarano-Cambriano: formações Tamengo e Guaicurus (Grupo Corumbá, MS).

FERNANDES, F. L. *Compartimentação Tectônica e Evolução da Bacia de Taubaté*. 145 f. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto. 1993.

FERNANDES, F.L.; CHANG, H.K. Modelagem gravimétrica da Bacia de Taubaté – Vale do Rio Paraíba do Sul, leste do estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geofísica*, São Paulo, v.19 n.2, p. 132-143, maio/agosto, 2001.

FERNANDES, F.L. Arcabouço estrutural da Bacia de Taubaté - SP. In: SIMP. NAC. EST. TECT., 9, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TECTONICS, 3, 2003. Armação de Búzios, 2003. Armação de Búzios: SBG, 2003, p. 367-370.

FRAKES, L. A.; JIANZHONG, Sun. A carbon isotope record of the upper Chinese loess sequence: Estimates of plant types during stadials and interstadials. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 108, n. 1-2, p. 183-189, 1994.

FREITAS, M. D. S. *Estratigrafia de alta resolução e geoquímica orgânica da Formação Tremembé, Terciário da Bacia de Taubaté, na região de Taubaté-Tremembé, SP*. 2007. 80p. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

GERMERAAD, J.H., HOPPING, C.A., MULLER, J., 1968. Palynology of Tertiary sediments from tropical areas. *Rev. Palaeobot. Palynol.* 6, 189–348.

GREGORY, J. W. Contributions to the Physical Geography of British East Africa. *Geog. J.*, 4: 289-315, 408-424, 505-525. 1984.

GRIM, Ralph E. **Clay mineralogy**. LWW, 1953.

GOBBO, L. A. **Aplicação da Difração de Raio X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland**. 2009. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia), Universidade de São Paulo, São Paulo.

GOMES, C. F. **Argilas, o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1986.

GONÇALVES, D. F., DE FÁTIMA ROSSETTI, D., TRUCKENBRODT, W., & MENDES, A. C. (2006). Argilominerais da Formação Codó (Aptiano Superior), Bacia de Grajaú, Nordeste do Brasil. *Latin American journal of sedimentology and basin analysis*, 13(1), 59-75.

GUZMÁN, A.G., 1967. A palynological study on the upper Los Cuervos and Mirador formations. Brill Archive.

HASUI, Y. & SADOWSKI, G.R. Evolução geológica do Pré-Cambriano na região sudeste do estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 6, n. 3, p. 182-200. 1976.

HASUI, Y. & PONÇANO W.L. *Organização estrutural e evolução da Bacia de Taubaté*. In: SBG, CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30, 1978. Recife: SBG, v. 1, p. 368-381.

HIRUMA ST, RICCOMINI C, MODENSEI-GAUTTIERI MC, HACKSPACHER PC, NETO JCH, & FRANCO-MAGALHAES AO. 2010. Denudation history of the Bocaina Plateau, Serra do Mar, southeastern Brazil: Relationships to Gondwana breakup and passive margin development. *Gondwana Research*, 18 (4), 674-687.

KLUG, Harold P.; ALEXANDER, Leroy E. **X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials**. 1974.

KÜTZING, F. T. (1849). *Species Algarum*.-Lipsiae, Brockhaus 1849. FA Brockhaus.

LIMA, M. R. D., MELO, M. S. D., & COIMBRA, A. M. (1991). Palinologia de sedimentos da Bacia de São Paulo, Terciário do Estado de São Paulo, Brasil. *Revista do Instituto Geológico*, 12(1-2), 7-20.

LIMA, M.R., MELO, M.S., 1994. Palinologia os Depósitos Rudáceos da Região de Itatiaia, Bacia de Resende, RJ. *Geonomos* 2 (1), 12–21.

LOVE, L.G. 1967. Early diagenetic iron sulphide in recent sediments of the Wash England. *Sedimentology*, 9:327-352.

LORENTE, M.A., 1986. Palynology and palynofacies of the upper tertiary in Venezuela. *Diss. Bot.* 99, 1–224.

MANDARIM-DE-LACERDA, A.F., SAAD, A.R., BERNARDES-DE-OLIVEIRA, M.E., GARCIA, M.J., 1997. 1997 - afloramentos fitofossilíferos da Formação Tremembé, Município de Tremembé, Eoterciário da Bacia de Taubaté, Leste do Estado de São Paulo, Brasil. In: Roteiro para a Excursão de Taubaté - Terciário- IX RPP Reunião de Paleobotânicos e Palinólogos, pp. 1–16.

MARQUES, A. Evolução tectono-sedimentar e perspectivas exploratórias da Bacia de Taubaté, São Paulo, Brasil. *Boletim de Geociências da PETROBRAS*, 4:221-340. 1990.

MARTINS-NETO, RAFAEL GIOIA, 1989. Novos insetos terciários do estado de São Paulo. *Rev. Bras. Geociências* 19 (3), 375–386.

MARTINS-NETO, R.G., MEZZALIRA, S., 1989. Revisão dos paleomonídeos terciários brasileiros (Crustacea – caridae) com descrição de novas taxa. *An. Acad. bras. Ci.*, Rio de Janeiro 61 (4), 476. Resumo das Comunicações.

MARTINS-NETO, R.G., MEZZALIRA, S., 1991. Revisão dos paleomonídeos terciários brasileiros (Crustacea – caridae) com descrição de novas taxa. *An. Acad. bras. Ci.* 63 (4), 361–367. Rio de Janeiro.

MELO, D.J., 2003. Afinidades botânicas dos fósseis da Bacia de Taubaté, Formação Tremembé. *Paleontologia em Destaque* 44, 21.

MENEZES, R. R; SOUTO, P. M; SANTANA, L. N. L; NEVES, G. A; KIMINAMI, R. H. G. A; FERREIRA, H. C. 2009. **Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica.** *Cerâmica*, [s. l.], v. 55, p. 163-169.

MEZZALIRA, S. Os fósseis do estado de São Paulo. IGG, Série Pesquisa, 155p. 1989.

MONTEIRO, Rafael; SACEK, Victor. Modelagem numérica da formação do Rifte Continental do Sudeste do Brasil. VII SimBGf, 2016.

MOORE, D.M. e REYNOLDS, R. C. 1997. **X-ray diffraction and identification and analysis of clays minerals.** Oxford University Press.

MULLER, J., DI GIACOMO, E.D., VAN ERVE, A.W., 1987. A palynological zonation for the Cretaceous, Tertiary and Quaternary of northern south América. *Am. Assoc. Stratigr. Palynol. Contrib. Ser.* 19, 7–76.

NICOLAU, R. B. X et al. **Caracterização palinológica, palinofaciológica e organogeoquímica dos folhelhos do Oligoceno da Bacia de Taubaté – Formação Tremembé – SP.** 2021. 81 f. Trabalho de Conclusão de curso (Bacharel em Geologia) - Faculdade de Geologia, UERJ, [S. l.], 2021.

O'BRIEN, N.R 7 SLATT, R. M. Argillaceous rock atlas. New York, Springer-Verlag, 141p. 1990.

POTONIE, R., GELLETICH, J., 1933. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Geologie und Paläontologie*, Beilage-Band 70, 112–139.

RAMPANELLI, Angela Maria et al. Recursos naturais da Bacia Sedimentar de Taubaté como fator de desenvolvimento socioeconômico: um estudo aplicado aos municípios de Taubaté e Tremembé, estado de São Paulo. *Geociencias (Sao Paulo)*, v. 30, n. 3, p. 327-343, 2011.

REGALI, M.S., 1974. Palinologia dos sedimentos Meso-Cenozoicos do Brasil. *Bol. Técn. Petrobrás* 17, 263–301.

REGALI, M.S.P., UESUGUI, N., SANTOS, A.S., 1974A. Palinologia dos sedimentos mesoceno-zóicos do Brasil (I). *Bol. Tec. Petrobras* 13 (3), 177–191.

RIBEIRO, M.T., 2004. Fácies microclásticas de um sistema lacustre oligocênico do sudeste do Brasil (Formação Tremembé, Bacia de Taubaté). Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio.

RICCOMINI, C. *O Rifte continental do sudeste do Brasil*. 1989. 256 f. Tese de doutoramento, Instituto de Geociências, USP.

RICCOMINI C, SANT'ANNA L.G, FERRARI A.L. Evolução geológica do rift continental do sudeste do Brasil. In: Mantesso Neto et al. (orgs.) *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Marques de Almeida*, Beca, 2004. p.351-373.

SAAD, A.R., 1990. Potential Econômico da Bacia de Taubaté (Cenozóico do estado de São Paulo, Brasil) nas regiões de Jacareí, Taubaté, Tremembé e Pindamonhangaba. Tese de Doutorado, IGCE, UNESP, Rio Claro.

SANT'ANNA, Lucy Gomes. Geologia, mineralogia e gênese das smectitas dos depósitos paleogênicos do Rift Continental do Sudeste do Brasil. 1999.

SOARES JR, A. V. *A Fragmentação do Gondwana na região Meio-Norte do Brasil durante o Mesozóico*. 2007. 197 f. Tese de doutorado em ciências na área de Geologia, Universidade Federal do Pará.

SOUZA SANTOS, P.S. 1989. Ciência e Tecnologia de Argilas. Editor Edgar Blücher. 1(2).

SUGUIO, Kenitiro. Contribuição à Geologia da Bacia de Taubaté-Vale do Paraíba-estado de São Paulo. **Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo. Mineralogia**, p. 3-106, 1969.

TISSOT, B.P.; WELTE, D.H. Petroleum formation and occurrence: a new approach to oil and gas exploration. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 699 p. 1984.

TORRES-RIBEIRO, M. *Fácies microclásticas de um sistema lacustre oligocênico do sudeste do Brasil (Formação Tremembé, Bacia de Taubaté)*. 2004. 122 f. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

TYSON, R.V. Sedimentary Organic Matter. Organic Facies and Palynofacies. London: Chapman and Hall, 615 p. 1995.

VAN DER HAMMEN, T., 1956. Description of some genera and species of fossil pollen and spores. *Boletín Geológico* 4 (2–3), 111–117.

VAN DER HAMMEN, T., WIJMSTRA, T.A., 1964. A palynological study of the Tertiary and Upper Cretaceous of British Guiana. *Leidsche Geologische Mededelingen* 30, 183–241.

VAN GUJEL, P. Characterization and identification of kerogen and bitumen and determination of thermal maturation by means of qualitative and quantitative microscopical techniques: How to assess maturation and paleotemperatures. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Short Course*, n.7, 1982.

VIDAL, A. C., FERNANDES, F. L., CHANG, H. K. Distribuição dos arenitos na Bacia de Taubaté–SP. São Paulo, UNESP, *Geociências*, v.23, p. 55-66. 2004.

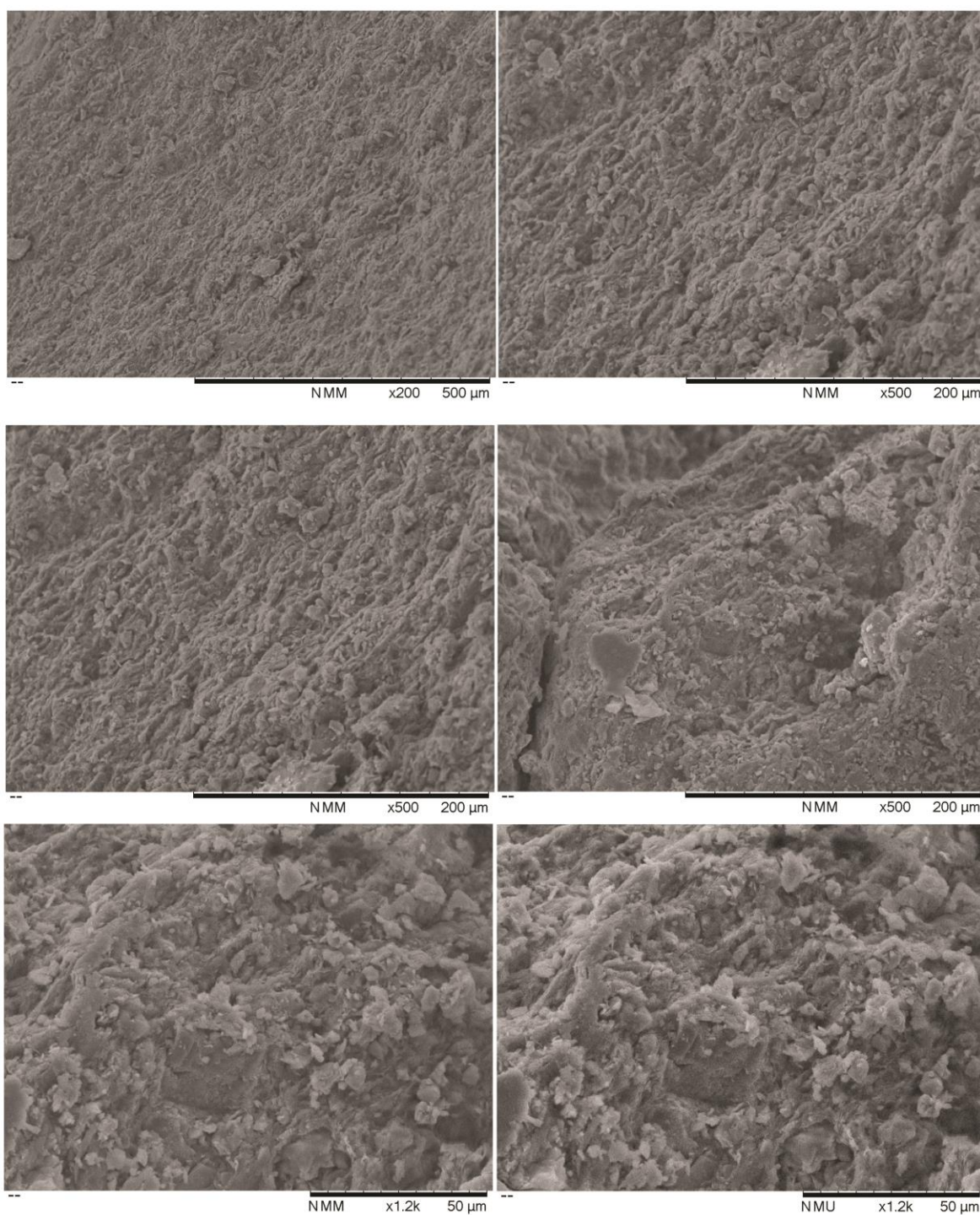
WEBMINERAL. **Mineralogy Database**. Disponível em <http://www.webmineral.com>. Acesso em 01 de março de 2024.

WILSON, L.R., WEBSTER, R.M., 1946. Plant microfossils from a Fort Union coal of Montana. *American journal of botany* 271–278.

YAMAMOTO, I.T., 1995. Palinologia das bacias tafrogênicas do sudeste (bacias de Taubaté, São Paulo e Resende): análise bioestratigráfica integrada e interpretação paleoambiental.

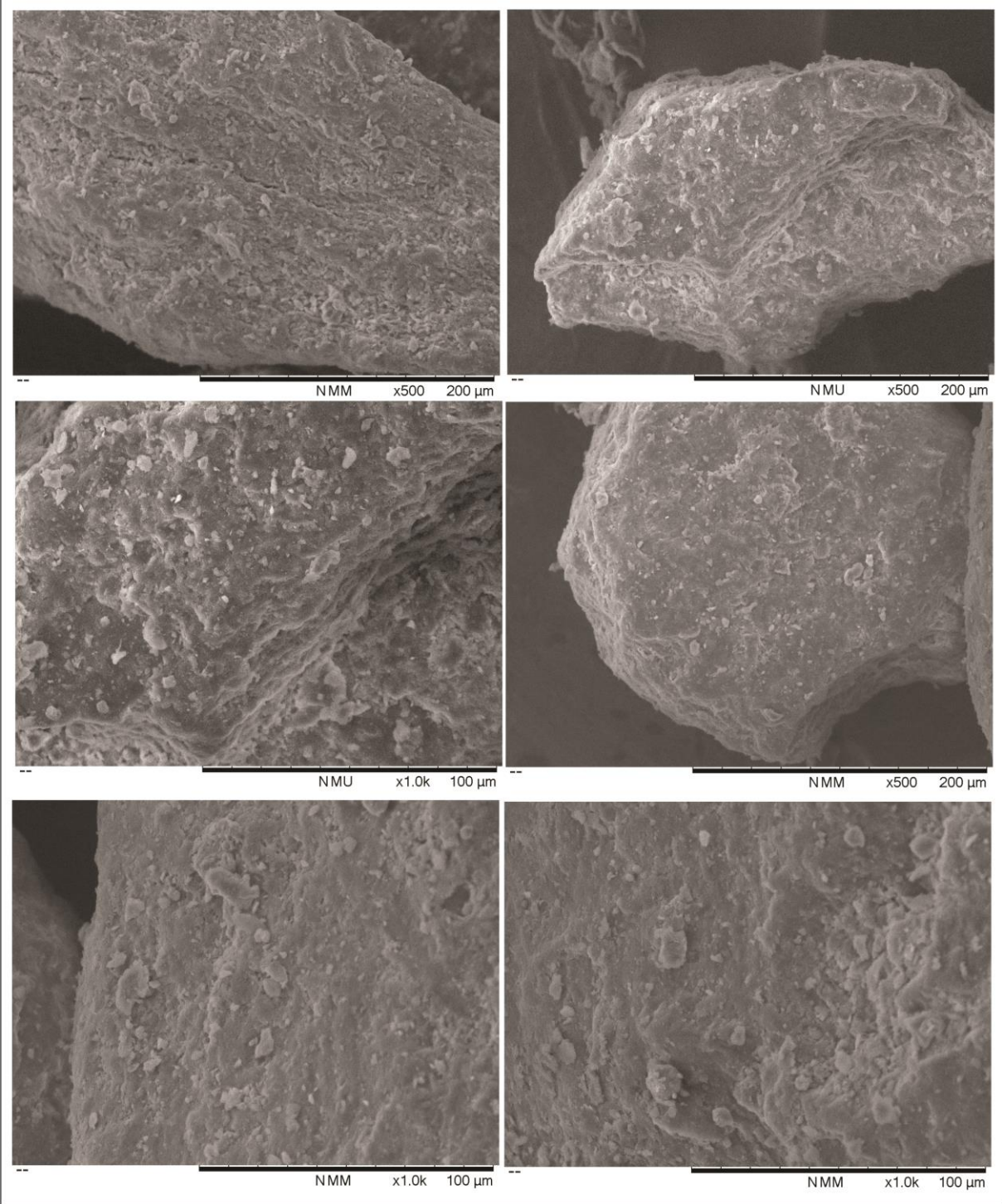
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Dissertação de Mestrado, p. 217.

ZALÁN, P. V. & OLIVEIRA, J A. B., 2005. Origem e evolução estrutural do Sistema de Riftes Cenozóicos do Sudeste do Brasil. Boletim de Geociências da Petrobrás, v. 13, n.2, p.269-300, maio/nov. 2005.

APÊNDICE A – Estampas**Estampa 1****Amostra 1 (0,7m)
Mineradora Santa Fé**

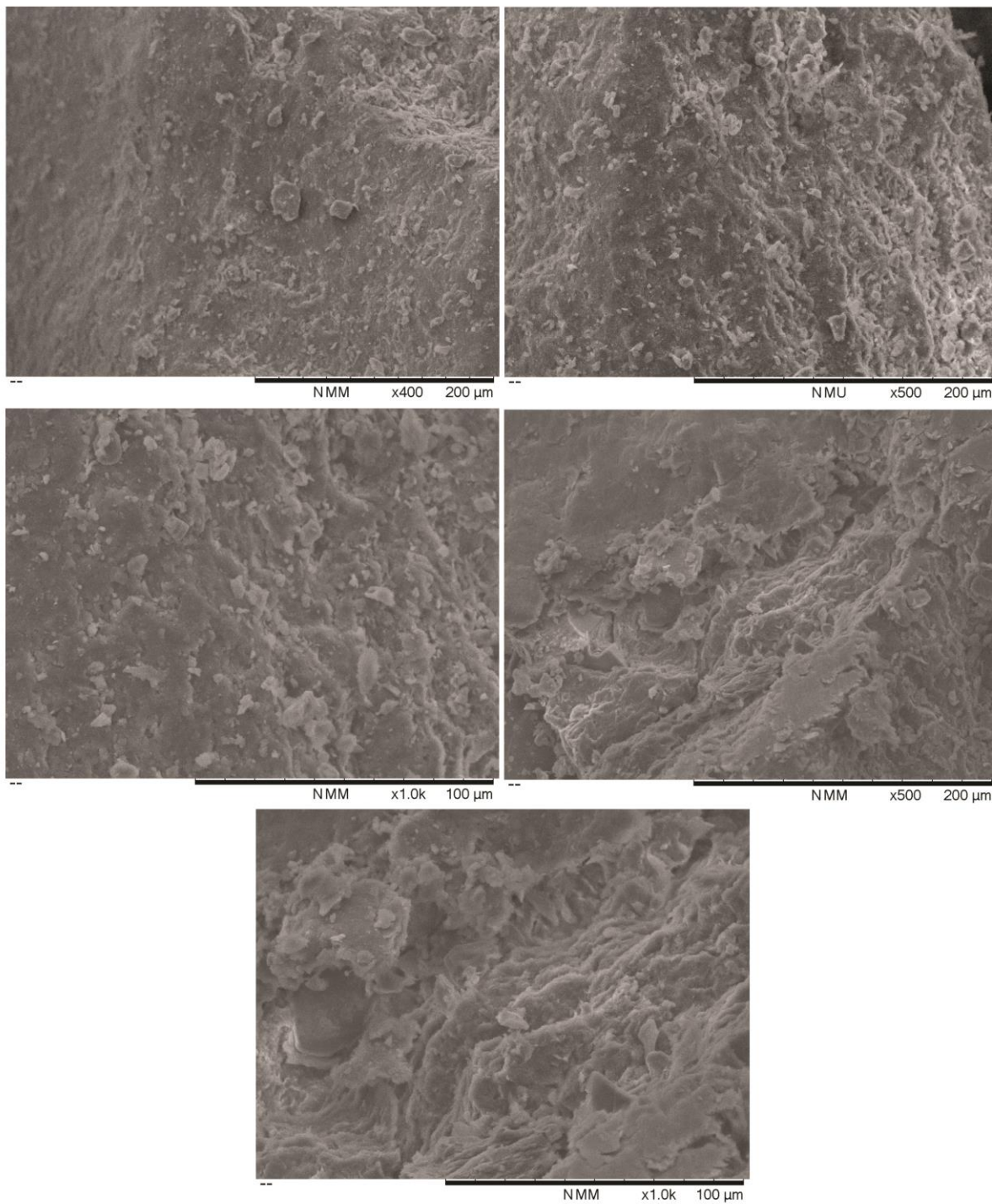
Estampa 2

**Amostra 6 (3,5m)
Mineradora Santa Fé**



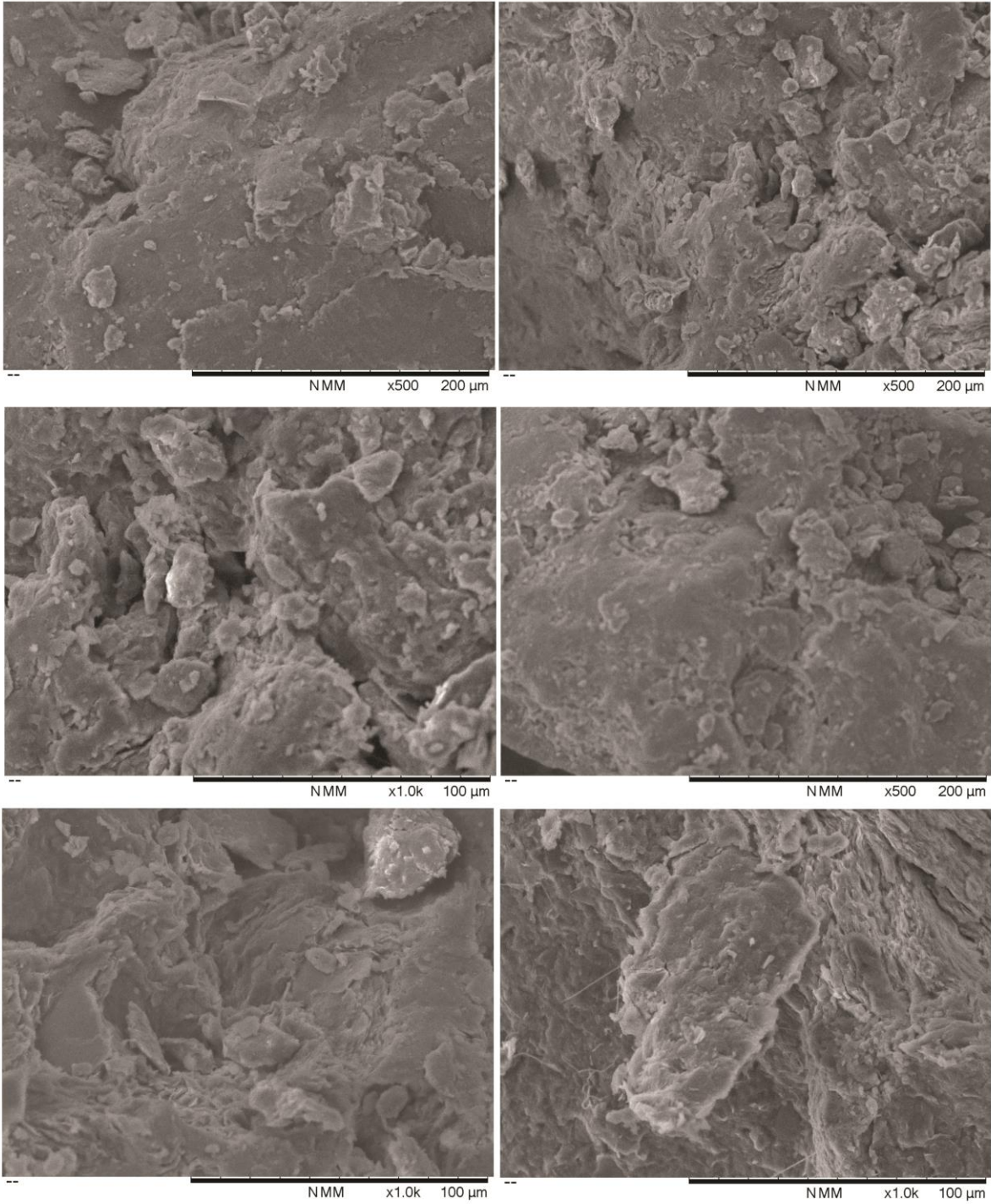
Estampa 3

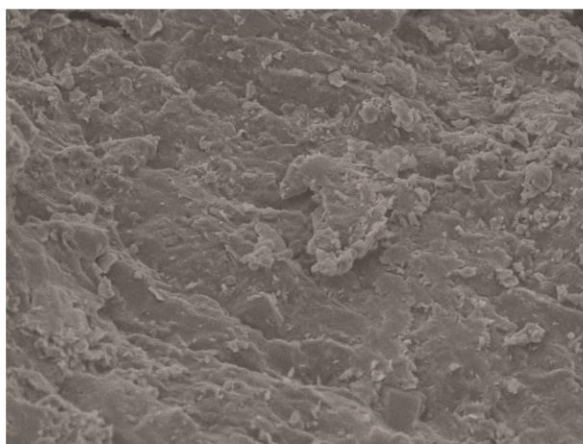
Amostra 13 (5,95m) Mineradora Santa Fé



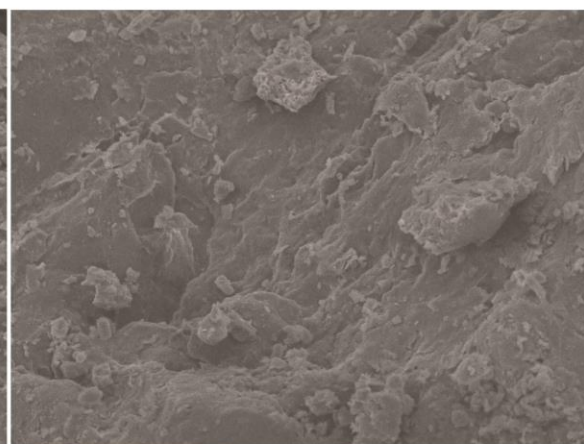
Estampa 4

**Amostra Argila Arenosa (AA) (0,2m)
Mineradora Aligra**

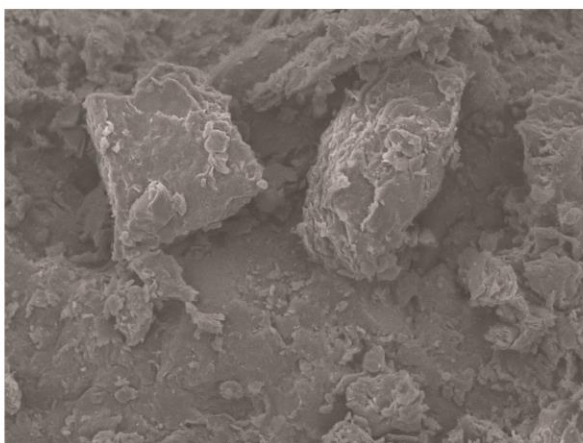


Estampa 5**Amostra Argila Xisto Gordo (AXG) (0,45m)
Mineradora Aligra**

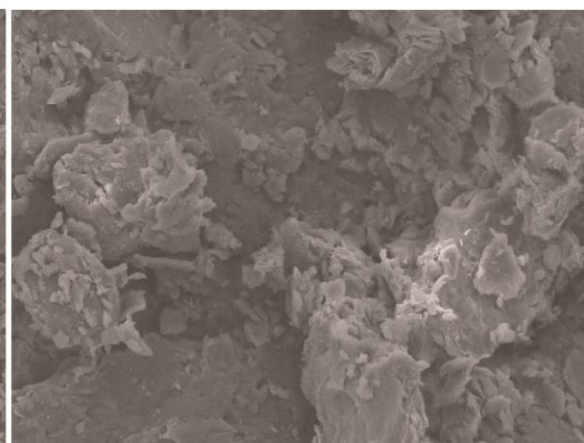
NMM x500 200 µm



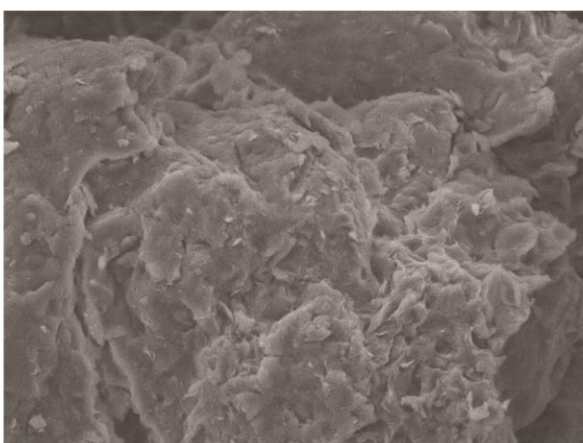
NMM x500 200 µm



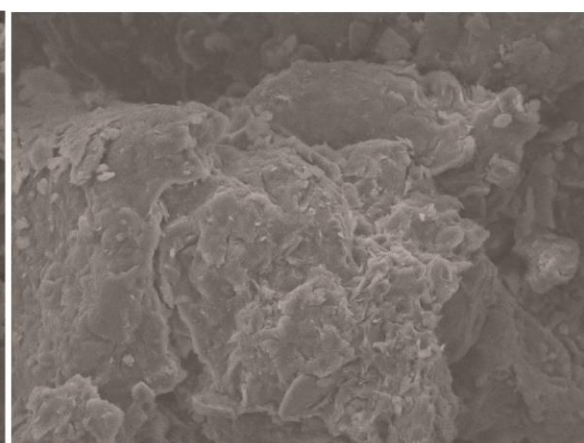
NMM x500 200 µm



NMM x1.0k 100 µm



NMM x1.5k 50 µm



NMM x1.0k 100 µm

Estampa 6

**Amostra Argila Verde (AV) (0,9m)
Mineradora Aligra**

