



HENRIQUE VENÂNCIO REDIVO

**PARÂMETROS GEOQUÍMICOS NA AVALIAÇÃO DA
CONFIABILIDADE DA ASSINATURA ISOTÓPICA EM CALCÁRIOS
DA FORMAÇÃO SALITRE, SUPERGRUPO SÃO FRANCISCO
(NEOPROTEROZOICO), BAHIA**

PORTO ALEGRE, RS
2017

HENRIQUE VENÂNCIO REDIVO

**PARÂMETROS GEOQUÍMICOS NA AVALIAÇÃO DA
CONFIABILIDADE DA ASSINATURA ISOTÓPICA EM CALCÁRIOS
DA FORMAÇÃO SALITRE, SUPERGRUPO SÃO FRANCISCO
(NEOPROTEROZOICO), BAHIA**

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

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki

Supervisora: Profa. Dra. Ana Virgínia Alves de Santana

PORTO ALEGRE, RS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Jane Fraga Tutikian

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Redivo, Henrique

Parâmetros geoquímicos na avaliação da confiabilidade da assinatura isotópica em calcários da Formação Salitre, Supergrupo São Francisco (Neoproterozoico), Bahia. / Henrique Redivo Redivo.

- Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2017. [123 f.] il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2017.

Orientador(es): Ana Maria Pimentel Mizusaki

1. Isótopos Estáveis. 2. Confiabilidade. 3. Formação Salitre. I. Título.

CDU 550.4(81)

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Renata Cristina Grun

CRB 10/1113

HENRIQUE VENÂNCIO REDIVO

**PARÂMETROS GEOQUÍMICOS NA AVALIAÇÃO DA
CONFIABILIDADE DA ASSINATURA ISOTÓPICA EM CALCÁRIOS
DA FORMAÇÃO SALITRE, SUPERGRUPO SÃO FRANCISCO
(NEOPROTEROZOICO), BAHIA**

Relatório final na área de geoquímica,
apresentado a Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como parte das exigências para
a obtenção do título de Bacharel em Geologia.

Local, ____ de _____ de _____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Tais Freitas da Silva
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Paulo Alves de Souza
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Cesar Leandro Schultz
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico este trabalho aos meus pais, namorado, orientadoras, universidade e amigos, que apoiaram e incentivaram meu crescimento profissional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, por me fornecerem estrutura e incentivo no período em que estive na faculdade.

Agradeço às minhas orientadoras, pelo tempo e apoio dedicado no processo de realização deste trabalho.

Agradeço ao meu namorado e amigos, pelo apoio emocional e participações nas pesquisas.

Agradeço à faculdade, o corpo docente e os laboratórios que me proporcionaram as condições necessárias para que eu alcançasse meus objetivos.

Agradeço ao Projeto Temático em Geologia, IG/UFRGS pelo financiamento dos serviços laboratoriais de Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X e laminação petrográfica.

Por fim, agradeço a todo mundo que de alguma forma direta ou indireta me ajudou na realização deste projeto.

*“Tudo deveria ser feito da forma mais simples
possível, não mais que isso.”*

ALBERT EINSTEIN

RESUMO

As relações $\delta^{13}\text{C}$ e o $\delta^{18}\text{O}$, quando aplicadas em sucessões carbonáticas fanerozoicas, permitem precisas correlações bioestratigráficas, cronoestratigráficas e paleoambientais devido à estabilidade do sinal isotópico. Contrariamente, sucessões neoproterozoicas apresentam grandes flutuações nas razões isotópicas, poucas datações radiométricas e fraco controle bioestratigráfico. Devido a sucessões neoproterozoicas estarem sujeitas a diversas alterações nas razões isotópicas ao longo do tempo, a confiabilidade isotópica está sendo posta em dúvida atualmente. Um exemplo de sucessão carbonática neoproterozoica brasileira encontra-se na Bacia de Irecê (BA) (Supergrupo São Francisco, Formação Salitre). O objetivo deste estudo é avaliar a confiabilidade da assinatura isotópica do $\delta^{13}\text{C}$ e do $\delta^{18}\text{O}$ destas rochas com aplicação dos critérios obtidos com elementos terras raras, aliados a técnicas petrográficas e geoquímicas. Os elementos terras raras permitem investigar a origem exclusivamente marinha ou com influências de águas doces de precipitação. Nas 18 amostras de rochas principalmente calcíticas analisadas, o padrão dos elementos terras raras demonstra enriquecimento de ETR leves em relação aos pesados, fortes anomalias positivas de La, leves anomalias positivas de Ce, leves anomalias positivas de Gd, ausência de anomalia forte de Y e razão Y/Ho em torno de $31,5 \pm 1,5$. Estes resultados indicam uma mistura de águas oceânicas e doces ou mudanças na taxa de evaporação durante a precipitação. Os teores de Zr e SiO_2 permitem avaliar as contaminações detríticas por influência de material continental. As concentrações de Zr e SiO_2 mostram a entrada de material detrítico continental no ambiente durante a precipitação, corroboradas pela presença de quartzo e feldspato no material. As razões de Mn/Sr e Fe/Sr não apontam alterações significativas diagenéticas e/ou metamórficas. Do ponto de vista petrográfico, o carbonato não tem matéria orgânica e está recristalizado, dolomitizado e com estilólitos. Portanto, os carbonatos da Formação Salitre, provavelmente, se precipitaram em uma plataforma carbonática próxima à linha de costa, onde houve influência do sinal isotópico por águas doces que carregaram consigo sedimentos terrígenos.

PALAVRAS-CHAVE: Isótopos Estáveis, Confiabilidade, Formação Salitre.

ABSTRACT

When applied to carbonatic Phanerozoic successions, the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ parameters show precise biostratigraphic, chronostratigraphic and paleoenvironmental correlations. However, there are great fluctuations in isotopic ratios, few radiometric datings and weak biostratigraphic control for Neoproterozoic successions. Since Neoproterozoic successions are subjected to several alterations in the isotopic ratios with time, the isotopic reliability is currently under study. One example of such successions in Brazil can be found in the Irecê Basin, Supergroup São Francisco, Salitre Formation. The aim of this study lies in evaluating the reliability of the isotopic signatures of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ for such rocks via the application of criteria obtained from rare earth elements coupled to petrographic and geochemical techniques. The rare earth elements allow us to investigate the origin of the rocks, whether exclusively marine or with fluvial precipitation influences. For the eighteen, mostly calcitic analyzed samples, the pattern of rare-earth elements showed enrichment in light elements, strong positive La anomalies, weak positive Ce and Gd anomalies, absence of strong Y anomaly and a Y/Ho ratio of approximately 31.5 ± 1.5 . These results indicate a mixing of oceanic and continental waters or changes in the evaporation rate during precipitation. Zr and SiO_2 levels allow us to evaluate detrital contamination via the influence of continental material. These levels show an input of detrital continental material in the environment during precipitation, a fact corroborated by the presence of quartz and feldspar in the material. The Mn/Sr and Fe/Sr ratios do not display any significant diagenetic and/or metamorphic alteration. From a petrographic point of view, the carbonate does not contain organic matter and it is recrystallized, dolomitized and with stilolites. Therefore, the carbonates from the Salitre Formation probably precipitated in a carbonatic platform close to the coastline, where a modification in the isotopic signals took place via the influence of sediment-bearing freshwater.

Keywords: Stable Isotopes, Reliability, Salitre Formation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Objetivos específicos correlacionados com as técnicas aplicadas para atingí-los.	28
Figura 2: Localização dos afloramentos estudados e trajeto até a fazenda Lapa Doce (<i>Datum</i> Sirgas 2000).....	30
Figura 3: Estratigrafia resumida do Supergrupo Espinhaço.	32
Figura 4: Posição cronoestratigráfica da Formação Salitre com estrela vermelha indicando onde as rochas do presente projeto estão situadas e com dados geocronológicos e isotópicos.	36
Figura 5: O afloramento de estudo está localizado na borda da Unidade Nova América. Unidades geológicas extraídas do <i>geobank</i> da CPRM.	37
Figura 6: Representação da formação das sucessões carbonáticas neoproterozoicas do Cráton São Francisco decorrentes de uma deglaciação após a abertura do Supercontinente Rodínia	39
Figura 7: Bloco diagrama representando as potenciais modificações nas razões isotópicas. As alterações pré-deposicionais (1) incluem mistura com outras águas com razões isotópicas diferentes e mudanças nas taxas de evaporação. As mudanças sin-deposicionais (2) indicam contaminação por material detrítico continental. As alterações pós-deposicionais (3) dizem respeito à diagênese e metamorfismo.	41
Figura 8: Padrão de ETR+Y do Oceano Pacífico atual.	43
Figura 9: Exemplo de padrão de ETR em plataformas carbonáticas próximas à linha de costa com influência de descargas fluviais. Exemplo da Unidade Bloeddrif, descrita por (FRIMMEL, 2010).	44
Figura 10: Fluxograma representando os métodos utilizados no trabalho.	49
Figura 11: Quantidade de amostras analisadas por técnica.	50

Figura 12: Exemplo de obtenção de fotografias das amostras no laboratório de Fotografia dos Fósseis do Instituto de Paleontologia e Estratigrafia da UFRGS. A câmera utilizada foi uma Cannon T3-i com resolução de 18.0 megapixels.....	51
Figura 13: Procedimentos e aparelhos empregados durante a confecção das lâminas delgadas. Em (1) serra utilizada para o corte das amostras, em (2) um exemplo de demarcação para realização do bloco de amostra, em (3) o equipamento utilizado para a confecção do e em (4) desbastador de amostras em que se usava o carbetto de silício como abrasivo.....	53
Figura 14: Exemplo de procedimentos adotados durante as descrições petrográficas: (1) Aplicação da alizarina nas lâminas para identificação de calcita e dolomita (2) secagem das lâminas (3) consulta ao Rock collar chart (GODDARD; AMERICA, 1951) durante as descrições macroscópicas(4) imagem sendo processada após captura a partir de câmera acoplada ao microscópio.	54
Figura 15: Procedimentos do processo de trituração das amostras até o tamanho areia grossa (0,5-1mm). Em (1) o britador do laboratório utilizado para fragmentação das amostras em (2) o grau de porcelana utilizado para trituração dos fragmentos em (3) cadinho com registro da amostra.....	56
Figura 16: Etapas de Pulverização das amostras. Em (1) forno de secagem dos moinhos e bolas de ágata, em (2) moinho com 12 bolas de ágata, em (3) os 4 moinhos com as 12 bolas de ágata respectivas mais a amostra e em (4) o pulverizador com os moinhos fixados.	58
Figura 17: Imagem ilustrando como funciona a identificação química qualitativa a partir do reconhecimento dos raios X emitidos por uma fonte externa incididos sobre a amostra.	60
Figura 18: Equipamento Rigaku 2000 utilizado na técnica de Fluorescência de Raios X- Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) do Instituto de Geociências da UFRGS	63

Figura 19: Ilustração do processo de reconhecimento dos Raios X na técnica de Difração de raios X.	64
Figura 20: Difratorômetro Siemens modelo AXS D5000 Diffractometer utilizado durante as análises por difração de raios X (DRX) no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da UFRGS.	66
Figura 21: Região de interface de um ICP-MS.	68
Figura 22: Ilustração dos programas utilizados no trabalho.	70
Figura 23: Fotografias macroscópicas ilustrando em (A), amostra LDO_2A_10, laminação ressaltada pela coloração laranja associada a processos de oxidação; em (B), amostra LDO_2_2, laminação irregular crenulada em detalhe; em (C), amostra LDO_2A_13, laminação irregular e em (D) amostra LDO_2A_11, estrutura maciça.	72
Figura 24: Em (A), amostra LDO_2A_2, laminação crenulada junto à textura microgrumosa, peloides e dolomitização concentrada nas laminações. (B), amostra LDO_2A_7 microfratura preenchida com calcita espática (notar evidências de dolomitização) e em (C), amostra LDO_2A_4, fratura preenchida corta a laminação.	73
Figura 25: Difratoogramas de amostra rocha total das amostras onde Cal identifica calcita, Dol refere-se à dolomita, Qz é o quartzo, Il é a ilita e Fsp, feldspato.	79
Figura 26: Difratoogramas de raios X da fração < 4µm de 4 amostras. Para todas as amostras, nas análises das lâminas em “natural”, “glicolada” e “calcificada”, foi identificado apenas o pico da calcita (C).	80
Figura 27: Diagrama de ETR + Y com dados normalizados pela composição do <i>Post-Archean Australian Shale</i> (PAAS), O gráfico mostra anomalia positiva de La, ausência de anomalia negativa de Ce, leves anomalias positivas de Gd e ausência de fortes anomalias positivas de Y. Dados para água do mar atual estão dispostos em (BOLHAR et al., 2004).	84

- Figura 30: Relação dos teores de ETR totais (ppm) com as concentrações de Fe (ppm) e Si (ppm). É possível visualizar que há uma relação direta com o aumento das concentrações de Fe e Si, e a entrada de terrígenos na plataforma carbonática, sugerida também pelo aumento da concentração dos ETR. 96
- Figura 31: Fotomicrografia de 4 amostras ilustrando os processos pós-deposicionais. Em (A), amostra LDO_2A_8, é possível verificar que ao aplicar alizarina as laminações que eram escuras evidenciaram a presença de dolomita (branca) e na matriz da rocha há predominância de calcita espática (rosado). Em (B), amostra LDO_2A_7, notar fratura preenchida por calcita espática. Em (C), onde foi aplicada alizarina, não houve coloração e, portanto, a amostra LDO_2A_4 apresenta rocha totalmente dolomitizada. Em (D), amostra LDO_2_3, notar que a textura da rocha exibe contatos poligonais indicativos de diagênese intensa, mas sem evidências diretas de metamorfismo..... 98
- Figura 32: Diagrama Mn *versus* Sr. Os limites do gráfico estão fora do campo de alterações pós-deposicionais significativas. Admite-se, segundo (DERRY; KAUFMAN; JACOBSEN, 1992), um limite de concentrações de Sr maiores que 150 ppm para confiabilidade. 102
- Figura 33: Gráfico mostrando que os valores podem ser considerados sem alterações pós-deposicionais significativas de acordo com os parâmetros de (JACOBSEN, Stein B.; KAUFMAN, Alan J.). Valores alterados mostrariam razões Mn/Sr de até 15. 104
- Figura 34: Fotomicrografia em (A) laminação milimétrica regular contínua da amostra LDO_2_2. Em (B) a mesma porção da lâmina com a técnica de fluorescência aplicada, evidenciando que não há matéria orgânica nas laminações das rochas estudadas e sim a atuação de compactação química formando os estilólitos. A presença de matéria orgânica deveria mostrar cores azul claro (que está somente presente nos cristais recristalizados, que normalmente mostram essa coloração)..... 106

Figura 35: Ambiente deposicional próximo a linha de costa sugerido para as rochas da Formação Salitre. A razão isotópica foi afetada por entrada de águas fluvias ricas em terrígenos e não foi modificada por processos diagenéticos significativos..... 109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Etapas de deposição, relacionadas com os fatores modificadores da razão isotópica.	25
Tabela 2: Relevância do registro fotográfico das amostras e os parâmetros importantes considerados durante o registro fotográfico das amostras.....	52
Tabela 3: Parâmetros importantes a serem levantados para a técnica de laminação petrográfica	53
Tabela 4: Parâmetros importantes que devem ser considerados durante as descrições petrográficas.	54
Tabela 5: Relevância da técnica e os parâmetros importantes que devem ser considerados durante a britagem.	57
Tabela 6: Parâmetros importantes a serem levantados para a técnica de Pulverização.	58
Tabela 7: Tabela mostrando os limites de detecção de cada elemento ($LD \mu g g^{-1}$).....	62
Tabela 8: Relevância da técnica análise química por fluorescência de raios X (FRX) e os parâmetros importantes que devem ser considerados durante a sua execução.....	62
Tabela 9: Relevância e parâmetros importantes a serem levantados para a técnica de Difração de Raios X.	66
Tabela 10: Limites de detecção para os Elementos Terras Raras (ETR).	69
Tabela 11: Relevância da técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e os parâmetros importantes que devem ser considerados durante a sua execução.	69

Tabela 12: Teores dos elementos maiores das amostras com análise química realizada no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Centro de Pesquisas Geoquímicas do Instituto de Geociências da UFRGS. Os resultados estão em % de peso.....	74
Tabela 13: Análise química dos elementos maiores de 7 amostras, realizadas no Laboratório de química do Senai (SC).....	75
Tabela 14: Teores dos elementos traço com resultados em partes por milhão, ppm. A sigla nd significa “não determinado”.....	76
Tabela 15: Tabela mostrando as concentrações dos ETR de 8 amostras.	77
Tabela 16: Valores obtidos para os ETR com a normalização do sistema PAAS.....	78
Tabela 17: Valores das razões Mn/Sr, Fe/Sr, Mg/Ca Nd/Yb e Y/Ho, além das anomalias de La/La*, Ce/Ce*, Gd/Gd*, Eu/Eu*. fotografias e fotomicrografias das amostras.	81
Tabela 18: Valores da anomalia de La; $La/La^* = La/(3Pr-2Nd)$ (FRIMMEL, 2009).	85
Tabela 19: Valores da anomalia de Ce; $Ce/Ce^* = Ce/(2Pr-1Nd)$ (FRIMMEL, 2009).....	87
Tabela 20: Tabela mostrando os valores da anomalia de Gd das 8 amostras; $Gd^* = Gd/(2Tb-1Dy)$ (FRIMMEL, 2009).	88
Tabela 21: Valores da anomalia de Eu; $Eu/Eu^* = Eu/(0,67Sm+0,33Tb)$ (FRIMMEL, 2009). .	89
Tabela 22: Razões Y/Ho das 8 amostras analisadas.....	91
Tabela 23: Razões Nd/Yb (FRIMMEL, 2009).....	92
Tabela 24: Concentrações dos elementos-chave para análises de contaminação continental em rochas carbonáticas (Zr e Al ₂ O ₃ , Th, SiO ₂ e Fe ₂ O ₃).....	94
Tabela 25: Teores dos elementos Rb, Sr, Mn, Fe, Ca e Mg em partes por milhão, ppm, e valores das razões Mn/Sr, Fe/Sr e Mg/Ca.	101
Tabela 28: Médias e desvios padrão calculados para as razões de todas as amostras do projeto.	110
Tabela 29: Análises solicitadas pelo formando.	112

Tabela 26: Valores estabelecidos para normalização no sistema PAAS.....	122
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

CSF- Cráton São Francisco

Ce - Cério

Di - Disprósio

DRX - Difração de Raios X

Eu - Európio

ICP-MS - Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivo

Er - Érbio

ETR - Elementos Terras Raras

IAEA - *International Atomic Energy Agency*

FRX - Fluorescência de Raios X

Gd - Gadolínio

Ho - Hólmio

La - Lantânio

Lu - Lutécio

MAUD - *Material Analysis Using Diffraction*

N - Norte

NE - Nordeste

NW - Noroeste

Ne - Neodímio

Pm - Promécio

Pr - Praseodímio

RBC - Rede Brasileira de Calibração

Sm - Samário

SE - Sudeste

S - Sul

SW - Sudoeste

Tm - Túlio

Tb - Térbio

Yb - Itérbio

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

VPDB - *Vienna Pee Dee Belemnite*

VSMOW - *Vienna Standard Mean Ocean Water*

W - Oeste

$\delta^{13}\text{C}$ - ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)

$\delta^{18}\text{O}$ - ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)

Th – Tório

Zr - Zircônio

LISTA DE SÍMBOLOS

δ – O delta representa a letra “d” e descreve dois termos matemáticos: um operador (δ) e uma derivada parcial (d). Os valores são relatados em unidade por mil denotadas como ‰ em relação a um padrão de composição conhecida. O δ pode ser calculado por: δ (in ‰) = (Composição isotópica X / Composição isotópica Y - 1) · 1000 (KENDALL; CALDWELL, 1998).

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	23
1.1	Caracterização do Problema/ Hipótese	24
1.2.	Justificativa	27
1.3	Objetivos.....	27
2.	ESTADO DA ARTE.....	29
2.1	Localização da Área	29
2.2	Contexto Geológico.....	30
2.3	Evolução Geotectônica simplificada	38
2.5	Confiabilidade da assinatura isotópica.....	40
2.5.1	<i>Fatores pré-deposicionais.....</i>	<i>41</i>
2.5.2	<i>Fatores sin-deposicionais</i>	<i>45</i>
2.5.3	<i>Fatores pós-deposicionais</i>	<i>46</i>
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1	Amostragem	50
3.3	Registro fotográfico das amostras.....	51
3.4	Microscopia ótica.....	52
3.4.1	<i>Confecção das lâminas delgadas</i>	<i>52</i>
3.4.2	<i>Descrição Petrográfica.....</i>	<i>53</i>
3.6	Britagem	55
3.7	Pulverização	57
3.8	Fluorescência de raios X	58
3.9	Difração de Raios X.....	64
3.10	Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivo.....	66
3.11	Programas Utilizados	69
4.	RESULTADOS	71
4.2	Petrografia.....	71
4.3	Elementos maiores.....	73

4.4	Elementos Traços.....	75
4.5	Elementos Terras Raras.....	77
4.6	Difratogramas	79
5.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	82
5.1	Alterações Pré-deposicionais	82
5.1.1	<i>Anomalia positiva de La</i>	84
5.1.2	<i>Anomalia positiva de Ce</i>	85
5.1.3	<i>Anomalias levemente positivas de Gd</i>	87
5.1.4	<i>Anomalias levemente positivas de Eu</i>	89
5.1.5	<i>Anomalia positiva de Y e razão Y/Ho</i>	90
5.1.6	<i>Concentração de ETR leves em relação aos pesados</i>	91
5.2	Alterações Sin-deposicionais.....	93
5.2.1	<i>Concentrações de Zr, Th, Al₂O₃ e SiO₂</i>	93
5.3	Alterações Pós-deposicionais	97
5.3.1	<i>Razões Mn/Sr e Fe/Sr</i>	100
5.3.2	<i>Oxidação diagenética</i>	105
6.	CONCLUSÕES.....	107
7.	APÊNDICE	110
8.	REFERÊNCIAS	113
9.	ANEXOS	119

1. INTRODUÇÃO

Rochas carbonáticas calcíticas e dolomíticas lamosas são formadas a partir da precipitação química e bioquímica em águas lacustres e oceânicas (MITCHELL, 2005; PRESS et al., 2006). As precipitações em ambiente marinho podem ocorrer tanto em águas quentes e rasas como em águas frias em profundidades menores que 4.000 metros (PRESS et al., 2006). Durante o processo de precipitação há o registro de razões isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$) e $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) da água, que muitas vezes são utilizadas para tipificar um determinado período geológico (GRANT, 1992).

O $\delta^{18}\text{O}$ e o $\delta^{13}\text{C}$ são comumente empregados em correlações quimioestratigráficas e interpretações paleoambientais (ALLÈGRE, 2008; KAUFMAN; KNOLL, 1995). Nesses casos, o $\delta^{18}\text{O}$ é aplicado frequentemente para inferir a temperatura das águas (EMILIANI; EDWARDS, 1953). Já as mudanças no $\delta^{13}\text{C}$ indicam uma variação na quantidade de atividade fotossintética, permitindo o uso de $\delta^{13}\text{C}$ como indicador paleoclimático (DREVER, 1988). Além disso, a razão isotópica de carbono, se considerada primária é utilizada para correlações quimioestratigráficas (DREVER, 1988; SALTZMAN, 2002).

A quimioestratigrafia baseada em isótopos estáveis – como, por exemplo, $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ – utiliza das assinaturas primárias registradas nas rochas para realizar correlações de *trends* isotópicas (SALTZMAN, 2002). Admite-se que o registro de diferentes assinaturas isotópicas primárias implica na ocorrência de diferentes contextos paleoambientais.

O grande problema é legitimar se o dado analisado, a assinatura isotópica, reflete ou não as condições originais da deposição. Se o registro estudado ocorre em sucessões fanerozoicas, há, geralmente, um arsenal de dados que corroboram a análise, como, por exemplo, zonas bioestratigráficas bem estabelecidas, dados de datação absoluta - datação radiométrica, dentre outros (FRIMMEL, 2010). Entretanto, a situação é bem menos satisfatória quando se trata de sucessões neoproterozoicas. Diversos autores têm colocado em dúvida a utilização de *trends*

isotópicos para correlações extrabaciais e mesmo interbaciais sem um estudo prévio da análise do dado. Pode-se citar, por exemplo, correlações extrabaciais entre os grupos Arroyo Del Soldado e Corumbá do Uruguai e os Grupos Bambuí e Una no Brasil, respectivamente (MISI et al., 2007). Para isso, uma série de parâmetros deve ser rigorosamente analisada a fim de promover uma maior confiabilidade ao estudo (FRIMMEL, 2010).

1.1 Caracterização do Problema/ Hipótese

Sucessões carbonáticas neoproterozoicas apresentam grandes flutuações nas razões isotópicas, poucas datações radiométricas e fraco controle bioestratigráfico (FRIMMEL, 2010; SCHIDLOWSKI; EICHMANN; JUNGE, 1976). Esses aspectos levaram à investigação de potenciais fatores que influenciariam nas razões isotópicas da água do mar nessa era (1.0 Ga - 541 Ma) (COHEN et al., 2013).

Assim, Frimmel (2010) propôs que a avaliação da confiabilidade de determinada assinatura isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para sucessões neoproterozoicas pode ser dividida em três etapas, todas elas relativas à época de deposição da rocha: pré, sin e pós-deposicionais. A pré-deposicional compreende os processos atuantes desde a precipitação química dos íons na água até a deposição da partícula no substrato. A sin-deposicional representa o período entre a deposição e a chegada da partícula no substrato até o início da compactação e litificação dos sedimentos. A pós-deposicional indica os processos diagenéticos e metamórficos que agem sobre estas rochas. Para cada etapa há uma série de fatores que modificam a razão isotópica (FRIMMEL, 2010). A Tabela 1 explicita os fatores que modificam a razão isotópica nessas três etapas de formação.

Tabela 1: Etapas de deposição, relacionadas com os fatores modificadores da razão isotópica.

Etapa de deposição	Fatores modificadores da razão isotópica
Fatores pré-deposicionais	A composição isotópica da água do mar pode ter sido controlada por fatores locais, como mudanças na taxa de evaporação e mistura com outras águas continentais, que não correspondem à composição do oceano global.
Fatores sin-deposicionais	O carbonato analisado foi contaminado, durante a sua deposição, por material detrítico continental que enriquece o sinal isotópico em determinado elemento.
Fatores pós-deposicionais	A razão isotópica original foi resetada durante a diagênese e subsequente metamorfismo.

Fonte: (FRIMMEL, 2010; MELEZHIK et al., 2001).

Tais mudanças nas razões isotópicas podem estar refletidas nas características geoquímicas da rocha sobre a qual tais processos atuaram. Dessa forma, de acordo com (FRIMMEL, 2010), essas mudanças podem ser investigadas pelos seguintes modos:

- (i) Avaliação do padrão de determinados elementos terras raras (ETR) e ítrio em carbonatos do Neoproterozoico – essa avaliação permite identificar algumas características químicas da água em que o carbonato se precipitou;
- (ii) Análise das concentrações de Zircônio (Zr) (ppm), Al_2O_3 , Tório (Th) e SiO_2 – essa análise serve para indicar a presença de contaminação detrítica continental;
e
- (iii) Exame da razão das concentrações de Mn/Sr, Fe/Sr – esse exame fornece parâmetros indicativos de modificação da razão isotópica por processos diagenéticos e/ou metamórficos.

Um exemplo de unidade litoestratigráfica constituída por uma espessa sucessão carbonática neoproterozoica é a Formação Salitre (Grupo Una, Supergrupo São Francisco, Bacia de Irecê - BA). Essa formação é constituída principalmente de calcários e dolomitos depositados em um ambiente marinho plataformaraso em um contexto de rampa carbonática caracterizada por declives suaves e ausência de talude pronunciado (Z LEÃO, 1992). Para essa

formação, há uma série de trabalhos publicados que versam sobre a utilização de ferramentas quimioestratigráficas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$) sobretudo para correlações extrabaciais. Entretanto, até o presente momento, há uma escassez de estudos com discussões em relação à confiabilidade desses dados.

A partir das premissas anteriormente citadas e com os dados adicionais da literatura que sugerem que os calcários e dolomitos da Formação Salitre precipitaram em um ambiente raso, inclusive às vezes com evidências de exposição subaérea (DE SOUZA; BRITO; SILVA, 1993), sugere-se a seguinte hipótese:

“Os parâmetros geoquímicos obtidos indicam que as amostras analisadas para as razões $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ podem ter tido o sinal primário modificado”

1.2. Justificativa

A definição de confiabilidade para análises isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ justifica-se por proporcionar dados que contribuam para a validade de análises quimioestratigráficas e interpretações paleoambientais. Além disso, o presente trabalho (i) enriquece o acervo de dados geoquímicos da Formação Salitre com dados inéditos de análises de elementos maiores, traços e ETR, (ii) contribui para o aprimoramento da aplicação das razões isotópicas em rochas neoproterozoicas e (iii) auxilia na formação de recursos humanos, através do treinamento do executor na preparação de amostras, técnicas laboratoriais e interpretação dos dados.

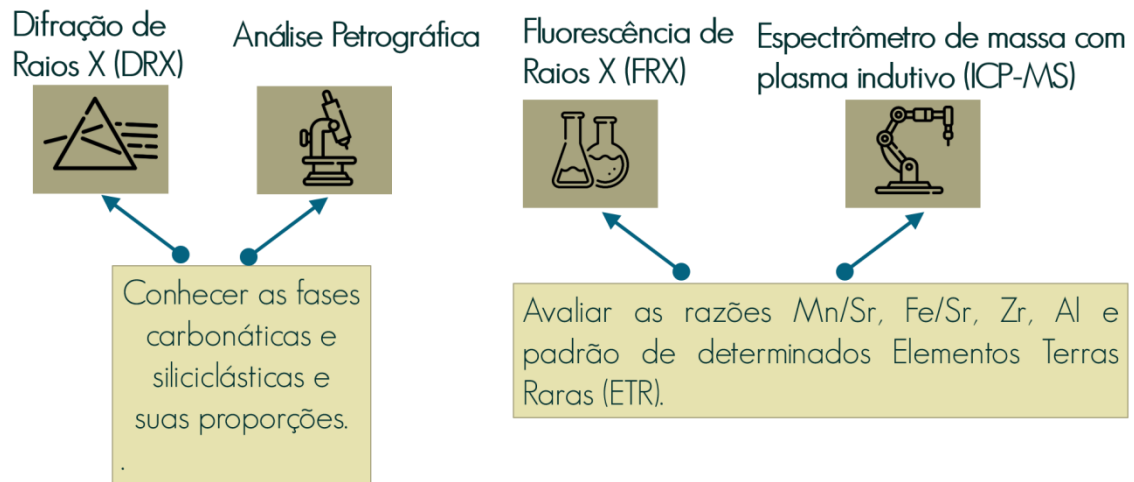
1.3 Objetivos

O objetivo principal do trabalho foi avaliar a viabilidade da utilização do $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ nas rochas carbonáticas da Formação Salitre para correlações quimioestratigráficas e interpretações paleoambientais. Para esse propósito, foi determinado os seguintes objetivos específicos (Fig.1).

- Avaliar o padrão dos ETR e Y para identificar a água da qual as partículas precipitaram (processos pré-deposicionais), através da técnica de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivo (ICP-MS).
 - Estimar o nível de alteração da assinatura primária isotópica por processos pós-deposicionais como a diagênese e metamorfismo através de análises petrográficas e Fluorescência de Raios X (razão Mn/Sr e Fe/Sr).
-

- Examinar as concentrações, principalmente de Zr e Alumínio (Al), e a presença de argilominerais como indicativo de contribuição sedimentar continental durante a precipitação e deposição dos sedimentos através das técnicas de Fluorescência de Raios X e Difração de Raios X.

Figura 1: Objetivos específicos correlacionados com as técnicas aplicadas para atingí-los.



Fonte: Autor.

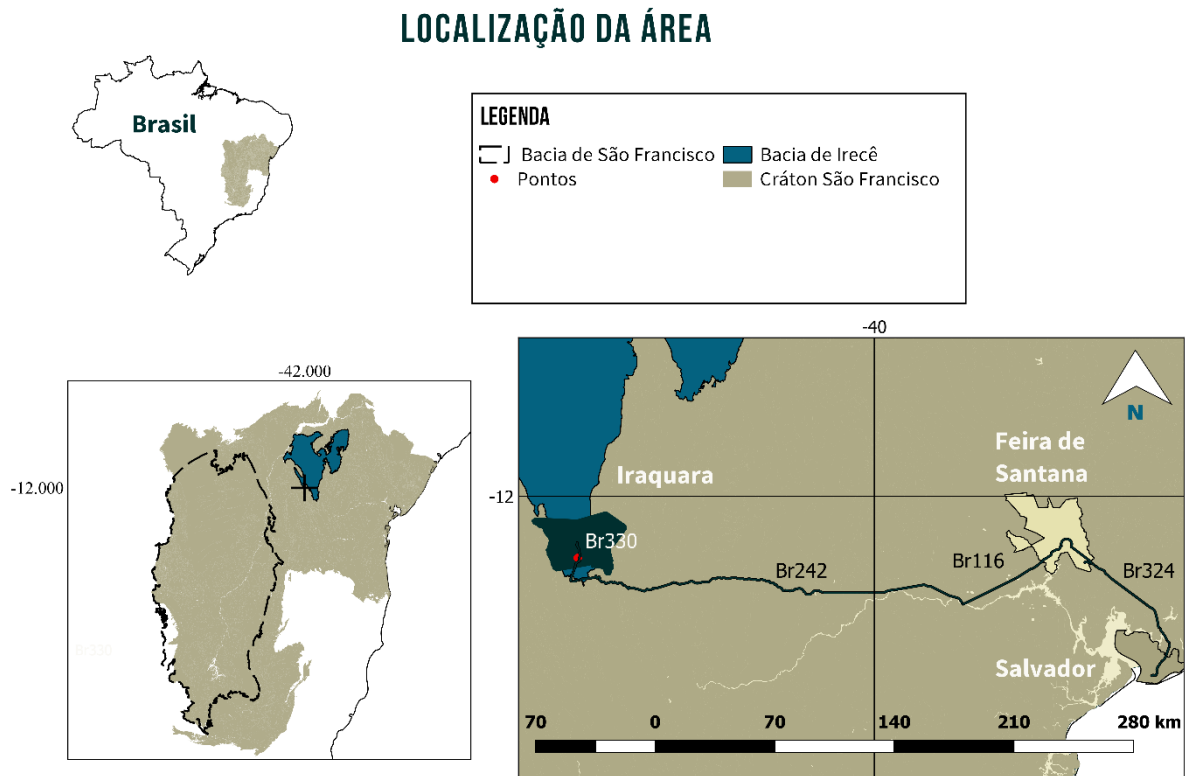
2. ESTADO DA ARTE

2.1 Localização da Área

A área de estudo está localizada na fazenda Lapa Doce, município de Iraquara, porção central do estado da Bahia. As amostras foram coletadas em dois pontos próximos à sede da fazenda nos respectivos perfis colunares LDO_2 e LDO_2A (Coordenadas UTM 216774mE/8635163mN e 216716mE/8635266mN, respectivamente. Datum SAD69 e Zona 24S) (Fig.2). O trajeto até o local de estudo foi aeroviário de Porto Alegre (RS) até Salvador (BA), e rodoviário pelas BRs 324, 116 e 242 até chegar na BR 330. O acesso até a fazenda Lapa Doce e os pontos de coletas foram alcançados através de trilhas.

Os dois pontos de perfis diferentes se situam na Bacia de Irecê (Neoproterozoico), que é uma bacia de 31.545 km², isolada e localizada na porção centro-norte do Cráton São Francisco. Esta bacia é composta pelo Grupo Una/Supergrupo São Francisco, sendo constituída de rochas siliciclásticas e, principalmente, carbonáticas e sedimentos associados, cronocorrelatos com a Bacia do São Francisco (MISI et al., 2007)

Figura 2: Localização dos afloramentos estudados e trajeto até a fazenda Lapa Doce (*Datum* Sirgas 2000).



Fonte: Autor com dados da CPRM (Serviço Geológico do Brasil).

2.2 Contexto Geológico

Cráton São Francisco

O Cráton São Francisco é uma unidade geotectônica que se estende sobre grande parte do estado da Bahia e Minas Gerais. Ele foi consolidado no final do ciclo transamazônico e é bordado por cinturões móveis que foram deformados durante o Ciclo Brasileiro (DE ALMEIDA, 2017). O Cráton São Francisco foi recoberto pelos Supergrupos São Francisco e Espinhaço na metade do Pré-Cambriano Superior (ALKMIM et al., 1993).

Supergrupo Espinhaço

As rochas siliciclásticas do Supergrupo Espinhaço se depositaram no período de 1,8 a 0,9 Ga. Este grupo é composto pelos grupos Rio dos Remédios, Paraguaçu e Chapada Diamantina (GUIMARÃES; SANTOS; MELO, 2008) (Fig.3).

O Grupo Rio dos Remédios (1,7 a 1,75 Ba) inclui as Formações Novo Horizonte, Lagoa de Dentro e Ouricuri do Ouro. A Formação Novo Horizonte é constituída de rochas vulcânicas ácidas, a Lagoa de Dentro por sedimentares lacustres e a Ouricuri do Ouro por sedimentares aluviais (GUADAGNIN et al., 2015).

O Grupo Paraguaçu é composto pelas formações Mangabeira e Açuruá (GUIMARÃES; SANTOS; MELO, 2008). A Formação Mangabeira é formada principalmente de arenitos eólicos e a formação Açuruá por depósitos deltaicos e marinhos (GUIMARÃES; SANTOS; MELO, 2008).

O grupo da Chapada Diamantina é integrado pelas Formações Tombador, Caboclo e Morro do Chapéu. A Formação Tombador consiste em depósitos fluviais efêmeros e eólicos. A Formação Caboclo é composta por depósitos fluvio-estuarinos. A Formação Morro do Chapéu constitui depósitos estuarinos e eólicos (BARBOSA et al., 2012).

Figura 3: Estratigrafia resumida do Supergrupo Espinhaço.
Posição Estratigráfica do Supergrupo Espinhaço

EÓN	ERA	Super-grupo	Grupo	Forma-ção	Ambiente Depositional
Proterozoico	Mesoproterozoico	Espinhaço	Chapada Diamantina	Morro do Chapéu	Depósitos Estuarinos e Eólicos
				Caboclo	Depósitos Estuarinos e Fluviais
				Tombador	Depósitos Eólicos e Fluviais
	Paraguaçu		Açuruá	Depósitos Deltáicos e Marinhos	
			Mangabeira	Depósitos Eólicos	
	Paleoproterozoico		Rio Dos Remédios	Ouricuri do Ouro	Depósitos Aluviais
				Lagoa de Dentro	Depósitos Lacustres
				Novo Horizonte	Rochas vulcânicas ácidas

Fonte : Modificada de (GUIMARÃES; SANTOS; MELO, 2008) por (REDIVO, 2017).

Supergrupo São Francisco

O Supergrupo São Francisco está depositado sobre o Supergrupo Espinhaço através de uma discordância erosiva (BARBOSA et al., 2012). Este Supergrupo é constituído pelo Grupo Una (1,4 - 0,6 Ga) (Z LEÃO, 1992).

Grupo Una

O Grupo Una consiste na base de calcários e dolomitos laminados seguidos na porção média de *mudstones* com intercalações de argila, folhelhos e siltitos. A sequência superior compõe *grainstones* com matéria orgânica (MISI; KYLE, 1994). Este Grupo compreende uma sequência basal siliciclástica composta principalmente por diamictitos glaciais (Formação Bebedouro) na base seguidos de uma sequência carbonática de quase 1000m (Formação Salitre) (MISI; VEIZER, 1998). Estas formações estão expostas nas Bacias de Irecê, Ituaçu, Salitre e Una-Utinga (BARBOSA et al., 2012).

Formação Bebedouro

A porção basal da Formação Bebedouro é constituída por diamictitos, pelitos e arenitos, estratificados e maciços, ordenados em camadas ou não, limitados por contatos bruscos, erosivos e gradativos (DOMINGUEZ; DA SILVA PINTO BITTENCOURT, 1996; Z LEÃO, 1992). A presença de pavimentos estriados (MONTES, 1997) e “*dropstones*” sugerem origem glácio-marinha para esta formação. No topo da unidade, os diamictitos são cobertos por arenitos arcoseanos piritíferos, com ou sem clastos associados, com estratificação cruzada, que possuem origem fluvial (MISI; DA SILVA, 1996). Além disso, é composta por pelitos com ou sem clastos associados.(GUIMARÃES, J. T., & DOMINGUEZ, 1995)

Formação Salitre

A Formação Salitre constitui uma espessa sucessão carbonática com intercalações terrígenas que registra uma extensa plataforma dominada por marés (DE SOUZA; BRITO; SILVA, 1993). Estas rochas foram depositadas em um contexto de rampa carbonática caracterizada por declives suaves e ausência de talude pronunciado (Z LEÃO, 1992). Os calcários e dolomitos desta formação podem alcançar espessuras por volta de 1000 m (MISI,

1993). Esta formação corresponde a uma sucessão de calcilutitos, calcarenitos, calcirruditos, e subordinadamente, estromatólitos fosfáticos. Os sedimentos siliciclásticos da Formação Salitre estão arranjados em um ciclo regressivo-transgressivo

A Formação Salitre é subdividida em 5 unidades (MISI, 1979; MISI; SOUTO, 1975):

- (C) Dolomitos Argilosos Vermelhos: está superposta à Formação Bebedouro e tem 70 m de espessura.

- (B) Calcários Laminados: está sobreposta à unidade C e é composta por 180 m de calcário laminado cinza com sucessões rítmicas centimétricas de dolomitos e material argiloso.

- (B1) Evaporitos Dolomíticos: unidade constituída de camadas dolomíticas, anidrita nodular, estruturas em *teepees*, microbialitos e estromatólitos colunares com 50 m de espessura.

- (A) Margas: margas, argilitos e siltitos que contém 50 m de espessura.

- (A1) Calcários Oolíticos escuros: por fim, estas unidades são sobrepostas por calcários pisolíticos e oolíticos ricos em matéria orgânica, de 150 m de espessura.

Ao menos dois ciclos sedimentares podem ser identificados na Formação Salitre (MISI et al., 2007). O ciclo 1 começa na base da formação com as unidades C e B e termina com os dolomitos com estruturas em *teepee* da unidade B1, que representa a superfície exposta típica de uma sequência rasa. O ciclo 2 começa com um evento transgressivo representado pelas margas e folhelhos (A), que está acima das fácies dolomíticas B1, passando para os calcários pisolíticos oolíticos ricos em matéria orgânica com estratificação cruzada, indicando sedimentação de alta energia em plataforma rasa.

Outra subdivisão da Formação Salitre foi proposta por (DE SOUZA; BRITO; SILVA, 1993), que subdividiram a formação em 3 unidades: Nova América, Jussara e Irecê (Fig.4).

Unidade Nova América

A unidade Nova América é dividida em Nova América inferior e superior. A Nova América inferior está parcialmente recoberta por sedimentos detríticos e se apresenta bastante deformada. Ela está sobreposta à Formação Bebedouro. A porção inferior é constituída por calcilutitos com laminação plano-paralela e laminitos algais fracamente ondulados. A unidade

Nova América Superior é composta da base para o topo de doloarenitos cinza-claros com estratificação cruzada e dolorruditos oolíticos e oncolíticos com estratificação gradicional e ondulações truncadas. Ambas unidades estão presentes nos ciclos transgressivos 1 e 3. O ambiente entre essas duas unidades varia de supramaré a intermaré, com predomínio de ambientes com alta energia.

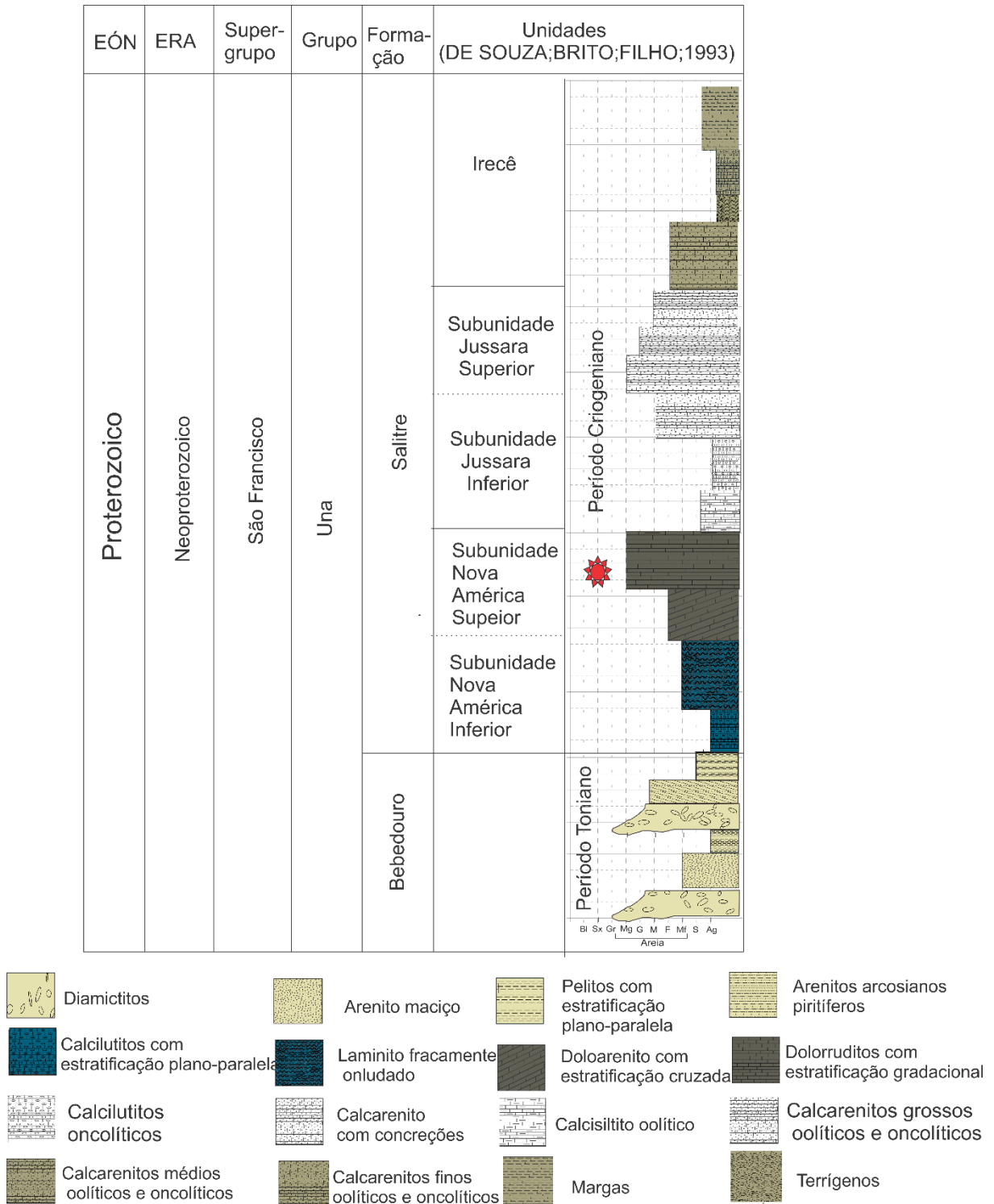
Unidade Jussara

A unidade Jussara é subdividida em Jussara inferior e superior e compreende os ciclos transgressivos 2 e 4. A Jussara inferior é composta de calcissiltitos, calcilutitos, calcarenitos oolíticos e oncolíticos e calcarenitos com concreções. A Jussara Superior é caracterizada por calcarenitos finos, médios a grossos, oolíticos e oncolíticos. Esta unidade não apresenta dolomitização e tem associação com estromatólitos colunares. A unidade Jussara se depositou em águas mais profundas, em um ambiente de submaré.

Unidade Irecê

Esta unidade foi depositada em ambiente mais profundo. Ela é constituída de níveis terrígenos intercalados com níveis carbonáticos. Os níveis carbonáticos são calcarenitos finos a calcilutitos e os terrígenos, margas, siltitos e arenitos imaturos.

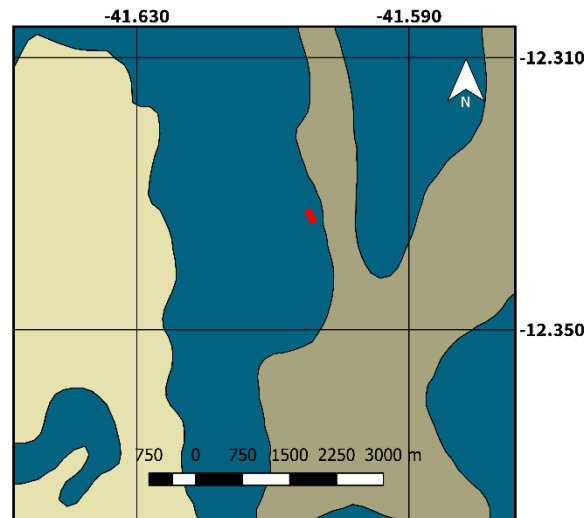
Figura 4: Posição cronoestratigráfica da Formação Salitre com estrela vermelha indicando onde as rochas do presente projeto estão situadas e com dados geocronológicos e isotópicos.
 Posição Estratigráfica da Formação Salitre



Fontes:(ALKMIM; CHEMALE JR; ENDO, 1996; ALKMIM et al., 1993; DE SOUZA; BRITO; SILVA, 1993; FRIMMEL; FÖLLING; ERIKSSON, 2002; JACOBSEN; KAUFMAN, 1999; KUCHENBECKER et al., 2016; MACEDO, 1982; TORQUATO; MISI, 1977). Modificada por (REDIVO, 2017).

A Figura 5 apresenta o mapa geológico do Sul da Bacia de Irecê com o ponto de localização dos afloramentos, indicando que as rochas pertencem a unidade Nova América.

Figura 5: O afloramento de estudo está localizado na borda da Unidade Nova América. Unidades geológicas extraídas do *geobank* da CPRM.



Geologia da área

- Depósitos detrítico-lateríticos
- Jussara Médio e Inferior
- Nova América
- Bebedouro

• Pontos

Fonte: Autor, com dados da CPRM.

O Grupo Una, da Bacia de Irecê (BA), é correlacionado com o grupo Bambuí, na Bacia de São Francisco (MG) (TORQUATO; MISI, 1977). A Bacia do São Francisco na porção ocidental constitui os Grupos Macaúbas e Bambuí. O Grupo Macaúbas pode ser definido como pelitos, diamictitos e arenitos que se depositaram em um ambiente glacio-continental. O Grupo Bambuí contém rochas siliciclásticas e calcários das Formações Lagoa do Jacaré, Serra da Saudade, Serra Santa Helena e Sete Lagoas, depositadas em uma plataforma marinha estável (TORQUATO; MISI, 1977).

2.3 Evolução Geotectônica simplificada

Estudos geocronológicos e isotópicos desenvolvidos no Cráton São Francisco no estado da Bahia permitem a divisão da região em quatro segmentos arqueanos (BARBOSA; SABATÉ, 2002): Bloco Gavião, Bloco Jequié, Bloco da Serrinha e Bloco Itabuna-Salvador-Curuçá.

O Bloco Gavião é constituído de migmatitos, granitos e granodioritos e representa as rochas mais antigas da América do Sul com idade de aproximadamente 3,4 Ga (BARBOSA; SABATÉ, 2002). A evolução do Bloco Gavião ocorreu entre 3,5 e 3 Ga, com sucessivas intrusões de periodicidade entre 100 e 200 Ma. Durante o período de 2,9 a 2,7 Ga, marcadores plutônicos e vulcânicos indicam que o protocontinente foi afetado por processos tectonometamórficos durante a construção do Bloco Jequié.

O Bloco Jequié está exposto na porção SE do Cráton e é caracterizado por migmatitos granulíticos. O bloco Jequié foi formado com ocorrência de contribuição mantélica sob hidratação, ambiente geotectônico diferente do Gavião. As fácies granulíticas encontradas nas rochas são decorrência do espessamento causado por cavalgamentos sub-horizontais

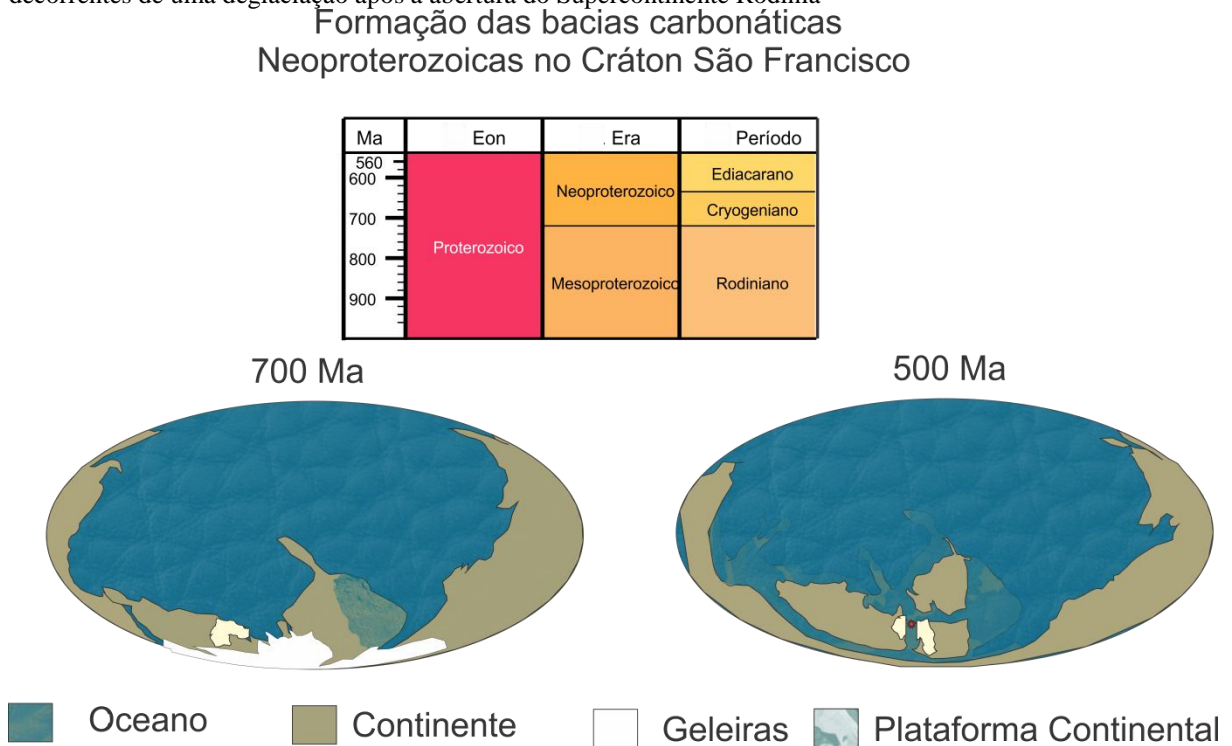
O Bloco da Serrinha, composto de migmatitos e ortognaisses, está a NE do Cráton e é definido como representante de embasamento Paleoproterozoico de sequências de Greenstone Belt (BARBOSA; SABATÉ, 2002) Estruturas encontradas no bloco Serrinha resultaram de episódios iniciais do ciclo Transamazônico.

O mais novo, denominado Itabuna-Salvador-Curuçá, é formado por thronjdemitos, basaltos, metassedimentos, gabros e tonalitos e ocorre na parte sudeste da Bahia (BARBOSA; SABATÉ, 2002).

Os quatro segmentos, ao colidirem, formaram uma cadeia de montanhas significativa no Paleoproterozoico. O metamorfismo desta orogêse ocorreu há 2 Ga (BARBOSA; SABATÉ, 2002). Em torno de 1,8 Ga, uma separação entre os blocos gerou o vulcanismo Rio Dos Remédios. Nesta abertura, ocorre a deposição do Supergrupo Espinhaço em uma bacia do tipo rifte-sag. Eventos de subsidência devido a um regime termo-flexural possibilitaram a deposição do Grupo Diamantina. (ALKMIM et al., 1993).

As sucessões neoproterozoicas foram acumuladas em bacias marinhas epicontinentais e também em bacias de margem passiva que bordejam a área cratônica (MISI et al., 2007) (SANCHES; MISI; AZMY, 2016). Em torno de 1 Ga atrás, uma importante glaciação afetou a maior parte do Cráton (MISI et al., 2007). A movimentação das geleiras ocorreu de W para E na borda sudoeste do paleocontinente São Francisco e de NE para SW na província Chapada Diamantina. Como resultado desta deglaciação, aconteceu uma importante subida do nível relativo do mar que inundou a maior parte do Cráton e implantou importantes plataformas carbonáticas que compõem as do Grupo Una (MISI et al., 2007). Estas bacias se acumularam em torno de 600-670 Ma após o evento extensional associado com a abertura do continente Rodínia (MISI et al., 2007; MISI; VEIZER, 1998; SANTOS, 2015) (Fig 6).

Figura 6: Representação da formação das sucessões carbonáticas neoproterozoicas do Cráton São Francisco decorrentes de uma deglaciação após a abertura do Supercontinente Rodínia



Fonte: Modificada do programa *Time Scale Creator*.

2.5 Confiabilidade da assinatura isotópica

Na ausência de um número significativo de datações radiométricas, a razão isotópica de carbono vem sendo utilizada extensivamente para correlações quimioestratigráficas globais em sucessões neoproterozoicas (FRIMMEL, 2010; MISI et al., 2007; MISI; VEIZER, 1998).

O Supergrupo São Francisco (Neoproterozoico) tem sido alvo de intensos estudos e debates pela possibilidade de correlação com eventos glaciais globais (KUCHENBECKER et al., 2016). Especificamente, tendências negativas e positivas de razões isotópicas de rochas carbonáticas próximas de diamictitos glaciais têm um papel proeminente na literatura estratigráfica e em reconstruções paleoambientais. A quimioestratigrafia dessas sequências carbonáticas vem sendo utilizada como ferramenta alternativa promissora para correlações globais e regionais, bem como para atribuir suas idades relativas (HALVERSON et al., 2010; JACOBSEN; KAUFMAN, 1999; KNOLL; WALTER, 1992; MELEZHIK et al., 2001).

Contudo, é necessário dar uma maior atenção para a confiabilidade da quimioestratigrafia neoproterozoica usando carbono isotópico (SIAL; KARHU; FERREIRA, 2010). Os $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ podem não refletir a composição isotópica global da água do mar por três razões principais: (i) influência de misturas de águas oceânicas e continentais ou aumentos nas taxas de evaporação (alterações pré-deposicionais), (ii) entrada de material detrítico continental no sistema (alterações sin-deposicionais) e (iii) alterações diagenéticas e metamórficas (alterações pós-deposicionais) (FRIMMEL, 2010) (Fig 7)

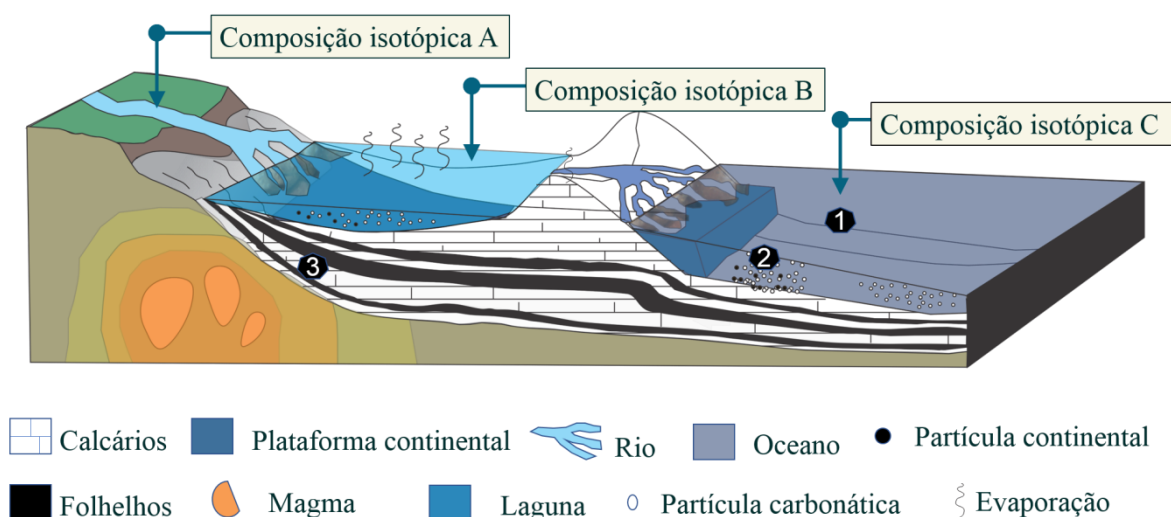
Figura 7: Bloco diagrama representando as potenciais modificações nas razões isotópicas. As alterações pré-deposicionais (1) incluem mistura com outras águas com razões isotópicas diferentes e mudanças nas taxas de evaporação. As mudanças sin-deposicionais (2) indicam contaminação por material detrítico continental. As alterações pós-deposicionais (3) dizem respeito à diagênese e metamorfismo.

Confiabilidade Isotópica

❶ **Fatores pré-deposicionais:** A composição isotópica da água do mar pode ter sido controlada por fatores locais, como mudanças na taxa de evaporação e mistura com outras águas continentais, que não correspondem a composição do oceano global (FRIMMEL, 2010; MELEZHNIK et al., 2001).

❷ **Fatores Sin-deposicionais:** O carbonato analisado foi contaminado, durante a sua deposição, por material detrítico continental (FRIMMEL, 2010; MELEZHNIK et al., 2001).

❸ **Fatores Pós-deposicionais** – A razão isotópica original foi alterada durante a diagênese e subsequente metamorfismo (FRIMMEL, 2010).



Fonte: (FRIMMEL, 2009; MELEZHNIK et al., 2001). Modificada por (REDIVO, 2017)

2.5.1 Fatores pré-deposicionais

Os carbonatos são formados a partir da precipitação química principalmente em ambientes marinhos. As plataformas carbonáticas de ambientes marinhos podem apresentar razões isotópicas distintas com variações de até 4‰ de $\delta^{13}\text{C}$ em regiões rasas e profundas

(KROOPNICK, 1985). As regiões proximais são enriquecidas em relação às distais (GIDDINGS; WALLACE, 2009). O enriquecimento em ^{13}C se deve ao fracionamento do carbono durante a fotossíntese (FRIMMEL, 2010). Após a fotossíntese, o C^{13} diminui sua concentração na atmosfera e enriquece sua concentração nos oceanos (CRAIG, 1953). Já em profundidades moderadas a profundas o ^{12}C é oxidado, levando à adição de CO_2 enriquecido em ^{12}C para águas dessa profundidade e diminuição na razão isotópica (FRIMMEL, 2010).

Além da estratificação da composição isotópica da água do mar, pode haver misturas de águas continentais fluviais e oceânicas ou mudanças nas taxas de evaporação durante a precipitação (FRIMMEL, 2010). Estas alterações locais que não representam a composição isotópica global do oceano, normalmente ocorrem próximas à linha de costa e em bacias restritas, onde descargas fluviais e mudanças nas taxas de evaporação são mais comuns. Adicionalmente, em profundidades menores das plataformas carbonáticas ocorrem maiores variações nas taxas de evaporação (FRIMMEL, 2010). Na intenção de avaliar estes fatores, a distribuição dos ETR e do Y nos sedimentos químicos é um monitor interessante, pois estes elementos possuem um pequeno tempo de residência nas águas oceânicas (ALIBO E NOZAKI, 1999). Quanto menor o tempo de residência de uma dada substância, mais suscetível sua concentração está a variar por variações locais.

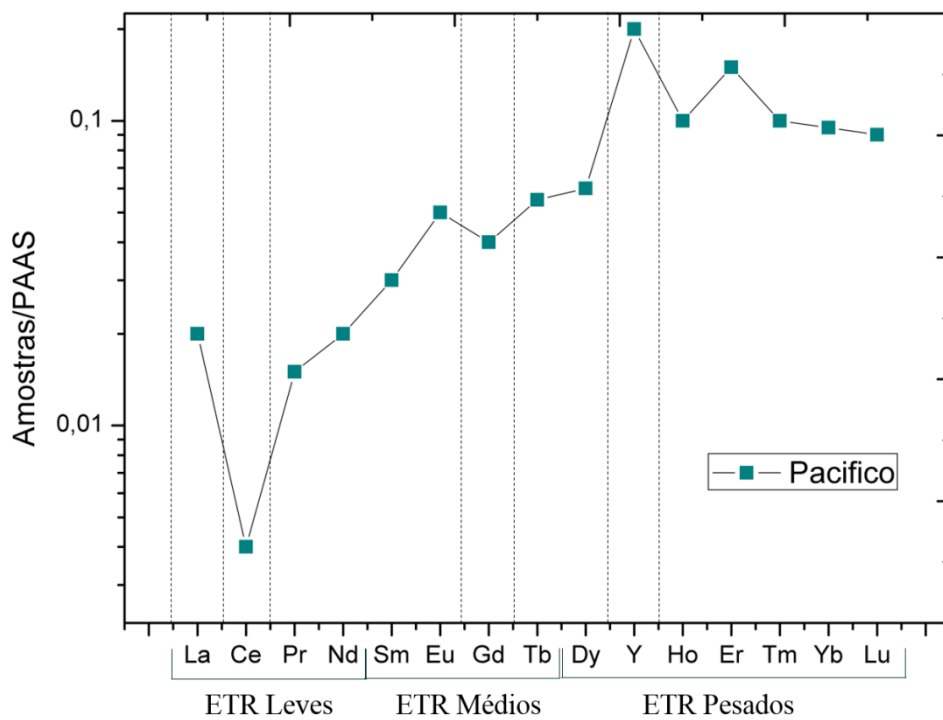
Diferenças sistemáticas nas propriedades dos ETR tornam possível a diferenciação dos tipos de águas das quais as partículas químicas se precipitaram (FRIMMEL, 2010). Contudo, poucos estudos foram realizados utilizando a distribuição dos ETR em carbonatos neoproterozoicos (FRIMMEL, 2009; KOMIYA et al., 2008; ZHAO; ZHENG; CHEN, 2009). De acordo com (FRIMMEL, 2009), o padrão dos ETR não é influenciado por contaminações continentais como argilominerais e zircão, sendo assim uma assinatura primária de precipitação. Os fatores que controlam a distribuição dos ETR+Y nas precipitações são a (i) profundidade da lâmina da água, nível de oxigenação e salinidade da água (ii) input de águas fluviais e sedimentos suspensos no ar *versus* atividades hidrotermais oceânicas (FRIMMEL, 2010).

De acordo com Bolhar (2004) os sedimentos químicos marinhos da água oceano Pacífico (Fig.8) são caracterizados por:

- Depleção de ETR leves em relação aos pesados;

- Enriquecimento de Lantânio (La)
- Depleção de Cério (Ce);
- Leve enriquecimento em Gadolínio (Gd);
- Forte enriquecimento em Ítrio (Y);
- Anomalias de Euróbio associadas a ocorrências de descargas hidrotermais e contaminação terrígena.

Figura 8: Padrão de ETR+Y do Oceano Pacífico atual.



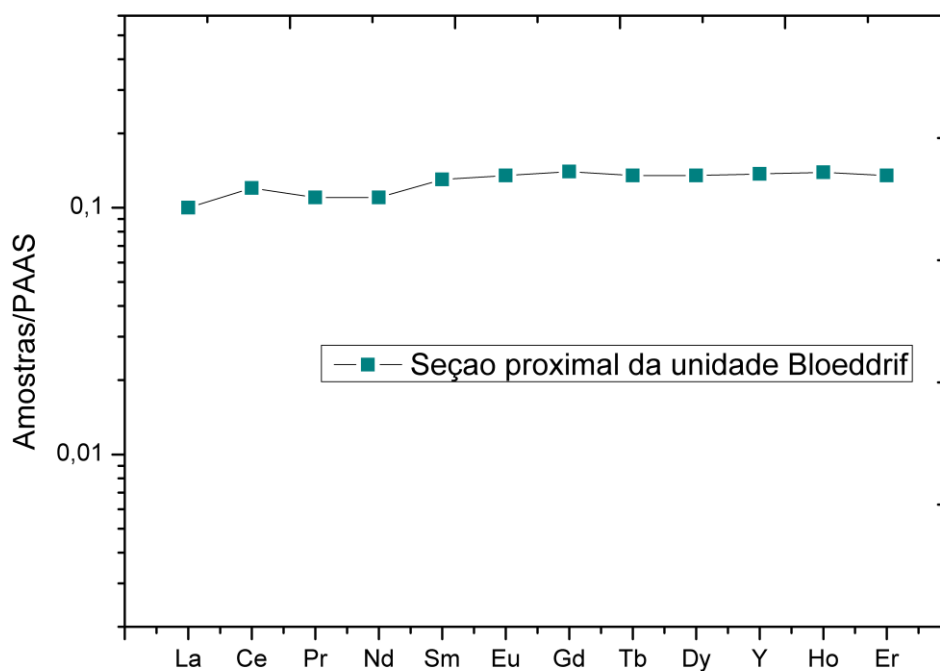
Fonte: Modificado de (BOLHAR et al., 2004).

Ambientes plataformais próximos à linha de costa (Fig.9) com descargas fluviais são caracterizados por:

- Leve depleção de ETR leves em relação aos médios e pesados;

- Um padrão relativamente uniforme sem anomalias marcadas.

Figura 9: Exemplo de padrão de ETR em plataformas carbonáticas próximas à linha de costa com influência de descargas fluviais. Exemplo da Unidade Bloeddrif, descrita por (FRIMMEL, 2010).



Fonte: Modificado de (FRIMMEL, 2009).

A ausência de anomalias significativas de Y em carbonatos neoproterozoicos pode significar misturas de águas oceânicas e fluviais durante a precipitação (LAWRENCE et al., 2006). Uma forma de controlar este fator é através da razão Y/Hólmio (Ho) (KAMBER; GREIG; COLLERSON, 2005). A razão Y/Ho na crosta continental é próxima de 26,4, enquanto que na água do mar ela varia de 60 a 90 (LAWRENCE et al., 2006). Águas fluviais têm razão próxima à da crosta continental. Outro fator que pode significar contribuição fluvial durante a precipitação são anomalias positivas de Ce, que estão relacionadas com a remoção de hidróxido de ferro (FRIMMEL, 2010).

As mudanças nas taxas de evaporação que usualmente ocorrem quando os mares se tornam restritos aumentam a razão isotópica de carbono. Este processo, aumenta a concentração de C^{13} e consequentemente a razão isotópica, devido a evasão de CO_2 (FRIMMEL, 2010). Estas

modificações são evidenciadas por valores significativamente positivos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ e não representam a composição isotópica global de determinado período (STILLER; ROUNICK; SHASHA, 1985). Quando uma bacia se torna restrita, o aumento nas taxas de evaporação causado pelo rebaixamento do nível relativo do mar causa enriquecimento em δC^{13} ao mesmo tempo em que evapora o CO_2 . O aumento da evaporação também aumenta a concentração de ^{18}O , que pode servir como guia para identificação de *trends* de altas evaporações que fazem com que a composição de carbono seja modificada. Além da evaporação do CO_2 , o crescimento das algas também pode ser um fator influenciador na contribuição do enriquecimento do δC^{13} , típico de bacias restritas e lagos.

2.5.2 Fatores *sin-deposicionais*

O equilíbrio entre a água do mar e a partícula aloquímica carbonática é um fator fundamental quando analisamos sua influência sobre o $\delta^{13}\text{C}$. Um requerimento fundamental para este equilíbrio é que a partícula tenha se precipitado a partir da água marinha. Portanto, contaminações por materiais detríticos como sedimentos carbonáticos continentais podem indicar uma composição isotópica não marinha.

A preservação das partículas carbonáticas é considerada pequena devido à alta solubilidade dos carbonatos; contudo, altas temperaturas da água marinha, rápida sedimentação e transporte por pequenas distâncias podem facilitar a preservação destas partículas. A contribuição por sedimentos carbonáticos externos que não da água do mar é uma característica comum em muitas sucessões carbonáticas neoproterozoicas (diferente das fanerozoicas), exemplificada pelos cinturões Damara (HOFFMAN et al., 1998) e Gariep (FRIMMEL; FÖLLING; ERIKSSON, 2002). Amostras “contaminadas” pela contribuição de sedimentos erodidos, em geral siliciclásticos, podem ser evitadas com uma boa seleção das amostras em campo para fins quimioestratigráficos. A escolha das amostras pode ser baseada em evidências de campo, análise da textura e, se possível, proporção de minerais detríticos, como quartzo e zircão.

Altas concentrações de quartzo e zircônio, além de razões isotópicas com valores positivos, sustentam a deposição destes carbonatos próximos a linha costa. Estas características podem indicar contribuição de material detrítico carbonático erodido dos cinturões de montanhas próximo a plataforma carbonática, sendo caracterizado portanto como carbonatos com influência alodápica (FRIMMEL, 2010). As concentrações dos ETR+Y, quando elevadas, podem indicar uma contaminação de terrígenos (ZHAO 2010 E FRIMMEL 2010). Para monitorar esta influência, se utilizam as concentrações de Fe *versus* ETR como indicadores da entrada de rios, que transportam colóides ricos de Fe.

2.5.3 Fatores pós-deposicionais

Na diagênese carbonática, a composição isotópica pode ser alterada (i) durante a requilibrção com os fluidos, (ii) por neomorfismo ou recristalização (adicionando razões isotópicas distintas a rocha) (iii) e por reações de descarbonatação. Na descarbonatação, carbonatos e o quartzo (ou feldspato) reagem para produzir silicatos de Ca e Mg mais CO₂. O CO₂ é enriquecido em ¹³C, modificando o δ¹³C (SHIEH; TAYLOR JR, 1969). As reações de descarbonatação acontecem sob condições metamórficas e ocorrem somente na presença de minerais siliciclásticos. A liberação metamórfica de voláteis isotopicamente leves pode até enriquecer a matéria orgânica residual em ¹³C. Em consequência, o δ irá diminuir, mas a covariação estratigráfica entre o ¹³C e o ¹²C irá permanecer (KAUFMAN; KNOLL, 1995)

A aplicação da quimioestratigrafia através do δ¹³C geralmente é bem-sucedida em sucessões Fanerozoicas. Entretanto, raramente sucessões carbonáticas neoproterozoicas não foram submetidas no mínimo a metamorfismo de baixo grau. Além disso, outros parâmetros podem ser levantados quando se trata de alterações pós-deposicionais, como a interação entre a rocha sedimentar carbonática e os fluidos diagenéticos (dolomitização, tipicamente), que podem aumentar as relações Mn/Fe, ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr e ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, além de diminuir o δ¹⁸O e δ¹³C. Para que uma composição isotópica de carbono seja considerada inalterada, é necessário apresentar Mn/Sr < 2, Fe/ Sr <50 e o δ¹⁸O maior que -10 ‰ (VPDB). Normalmente, rochas carbonáticas são mais enriquecidas em carbono do que fluidos diagenéticos e metamórficos que as afetam,

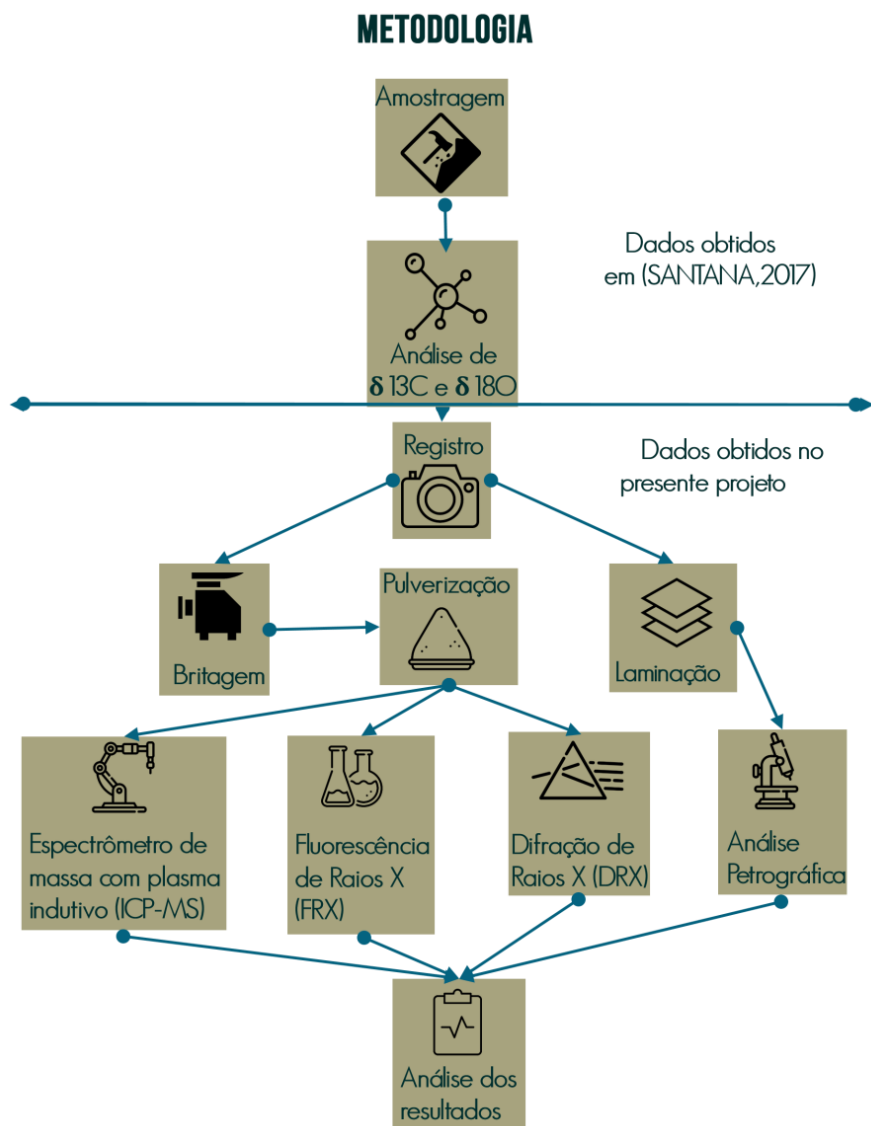
fazendo com que a razão isotópica de carbono seja menos afetada do que a de oxigênio (KENNEDY et al., 1998).

Outro problema relacionado à alteração isotópica é a presença de matéria orgânica. A matéria orgânica é depletada em ^{13}C e rica em ^{12}C e a oxidação da matéria orgânica ou CH_4 pode alterar o sinal isotópico (JIANG; KENNEDY; CHRISTIE-BLICK, 2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de alcançar os objetivos propostos, diversos materiais e métodos foram utilizados (Fig.10). As 18 amostras de rocha carbonática predominantemente calcítica obtidas nos perfis colunares LDO_2 e LDO_2A foram coletadas durante o doutoramento da professora Ana Virgínia Santana (coorientadora desse projeto) (SANTANA, 2016).

As amostras foram fotografadas, laminadas, britadas e pulverizadas para aplicação dos procedimentos analíticos seguintes. Lâminas delgadas foram analisadas sob microscópio ótico convencional e as descrições proporcionaram informações sobre os constituintes da rocha e também sobre aspectos pós-deposicionais. A difratometria por raios X (DRX) foi aplicada para a identificação das fases minerais presentes nas amostras e identificação dos argilominerais. A fluorescência de raios X (FRX) foi útil na aquisição das concentrações de elementos maiores (%) e traços (ppm) presentes nas amostras analisadas. Um espectrômetro de massa com plasma indutivo (ICP-MS) foi utilizado para obtenção dos teores dos ETR.

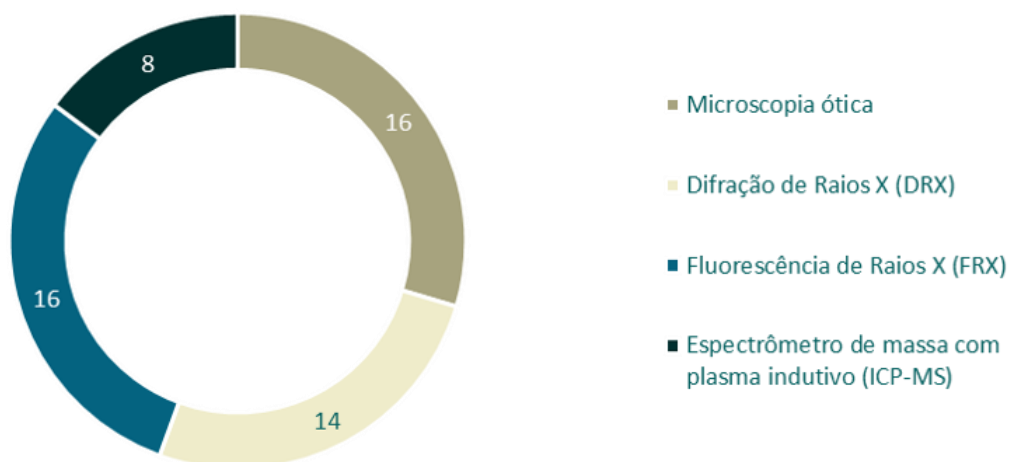
Figura 10: Fluxograma representando os métodos utilizados no trabalho.

Fonte: Autor.

3.1 Amostragem

Das 18 amostras disponibilizadas, somente 16 amostras foram laminadas, já que duas delas apresentaram tamanhos diminutos. Aplicou-se a técnica de DRX em 14 amostras. A definição dos elementos maiores (%) e elementos traços (ppm) foi possível em todas as amostras. Os ETR foram determinados em 8 amostras – conforme ilustrado na Figura 11, que exhibe a quantidade de amostras analisadas por técnica.

Figura 11: Quantidade de amostras analisadas por técnica.



Fonte: Autor.

3.3 Registro fotográfico das amostras

Todas as amostras foram fotografadas com uma câmera da marca Cannon, modelo T3-i com resolução de 18.0 megapixels. As amostras foram umedecidas, ajustadas e enquadradas através de um suporte com massa de modelar para o ajuste perfeito do foco e representatividade da amostra (Fig. 12). A relevância da técnica e os principais parâmetros que devem ser considerados durante o registro fotográfico das amostras estão listados na Tabela 2.

Figura 12: Exemplo de obtenção de fotografias das amostras. A câmera utilizada foi uma Cannon T3-i com resolução de 18.0 megapixels.



Fonte: Autor.

Tabela 2: Relevância do registro fotográfico das amostras e os parâmetros importantes considerados durante o registro fotográfico das amostras.

Relevância	Registro das amostras
Pontos críticos e cuidados	Umedecimento, ajuste, marcação do topo e enquadramento da amostra.
Vulnerabilidade	Formatos irregulares, falha técnica.
Resolução	Alta.
Precisão	18.0 megapixels.

Fonte: Autor.

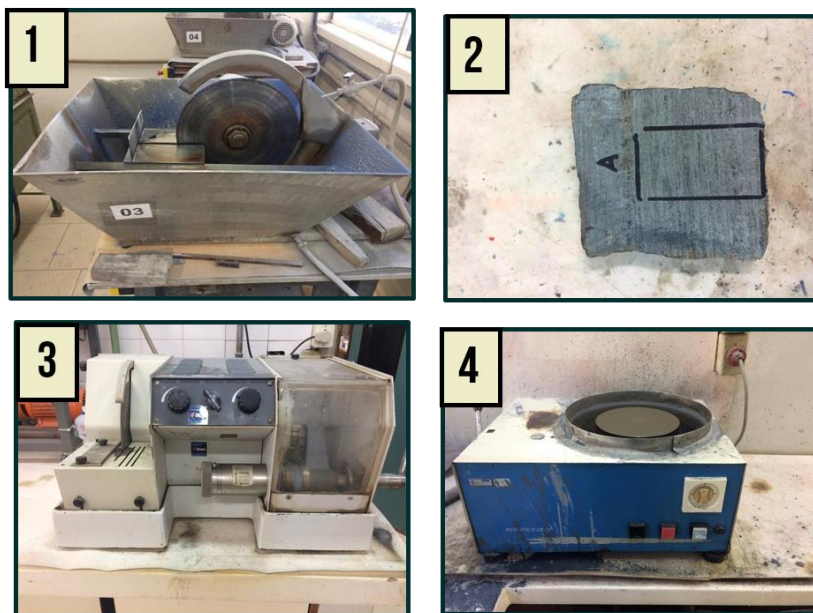
3.4 Microscopia ótica

3.4.1 Confeção das lâminas delgadas

Antes do início deste projeto temático já haviam sido confeccionadas 4 lâminas delgadas, que foram cedidas para uso na presente pesquisa pela professora Ana Virgínia Alves de Santana. Das 14 amostras restantes, 10 tiveram confecção custeada pelo Programa “Projetos Temáticos em Geologia” do IG/UFRGS e 4 foram confeccionadas com verba do Projeto IRECÊ. As amostras selecionadas para laminação foram enviadas para o Laboratório de Preparação de Amostras do IGEO/UFRGS. Duas amostras foram descartadas devido à falta de volume necessário para laminação.

Para preparar a lâmina delgada, as rochas foram cortadas com uma serra aproximadamente no meio da amostra e demarcadas com a seta de topo indicando a orientação estratigráfica obtida durante a coleta. Quando havia a presença de laminação, orientou-se para fazer o corte perpendicular à mesma a fim de possibilitar a visualização da estrutura em perfil. Posteriormente, um retângulo representativo da amostra foi demarcado indicando o lugar exato onde haveria a extração da lâmina delgada. Em seguida, a rocha foi colada na lâmina com a araldite industrial e secada em um forno a 100 °C durante 1 hora. Após a secagem, as amostras foram desbastadas com pó abrasivo de carbetto de silício. Os procedimentos para confecção das lâminas delgadas estão ilustrados na Figura 13. Os parâmetros importantes que devem ser considerados durante a confecção das lâminas delgadas estão listados na Tabela 3.

Figura 13: Procedimentos e aparelhos empregados durante a confecção das lâminas delgadas. Em (1) serra utilizada para o corte das amostras, em (2) um exemplo de demarcação para realização do bloco de amostra, em (3) o equipamento utilizado para a confecção do e em (4) desbastador de amostras em que se usava o carvão de silício como abrasivo.



Fonte: Autor.

Tabela 3: Parâmetros importantes a serem levantados para a técnica de laminação petrográfica

Relevância	Obtenção das lâminas para caracterização e interpretações petrográficas
Pontos críticos e cuidados	Abrasão, colagem, orientação da lâmina e falha técnica
Vulnerabilidade	Representatividade da camada
Resolução	--
Precisão	--

Fonte: Autor.

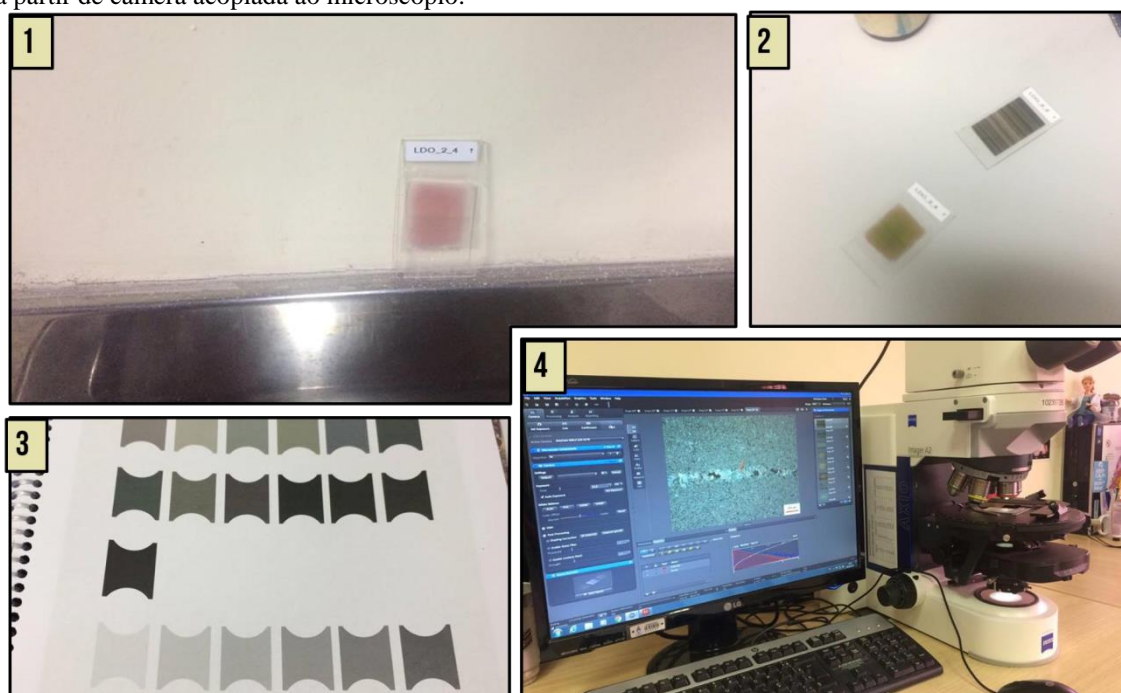
3.4.2 Descrição Petrográfica

A descrição sob microscópio foi precedida por uma descrição macroscópica das amostras, o que proporcionou informações como, por exemplo, a orientação visual das cores conforme estabelecido pelo Rock Collor Chart (GODDARD; AMERICA, 1951). Posteriormente, as lâminas delgadas foram descritas sob o microscópio, ora nas dependências

do prédio da Pós-graduação em Estratigrafia da UFRGS, com o microscópio petrográfico modelo Axio Imager 2 (Zeiss), ora no Departamento de Estratigrafia e Paleontologia do Instituto de Geociências da UFRGS. Ambos aparelhos possuem aproximação máxima de 50 vezes. O feixe fluorescente de um dos microscópios foi utilizado para identificar a presença de matéria orgânica nas amostras, através da intensidade da fluorescência (TALYZINA, 1998).

As descrições petrográficas foram feitas com auxílio de um roteiro de descrição elaborado pelo autor e construído a partir dos trabalhos de (DUNHAM, 1962). As principais informações obtidas por lâmina foram sintetizadas em folha de descrição apropriada – Apêndice A. Aplicou-se o processo de calorimetria com alizarina (*Alizarin Red-S*, em HCl a 2%,) nas lâminas, para identificação de calcita e dolomita (Fig.14)

Figura 14: Exemplo de procedimentos adotados durante as descrições petrográficas: (1) Aplicação da alizarina nas lâminas para identificação de calcita e dolomita (2) secagem das lâminas (3) consulta ao Rock collar chart (GODDARD; AMERICA, 1951) durante as descrições macroscópicas (4) imagem sendo processada após captura a partir de câmera acoplada ao microscópio.



Fonte: Autor.

Tabela 4: Parâmetros importantes que devem ser considerados durante as descrições petrográficas.

Relevância	Conhecer as proporções das fases carbonáticas e siliciclásticas além da interpretação das condições de diagênese e metamorfismo e presença de matéria orgânica.
-------------------	--

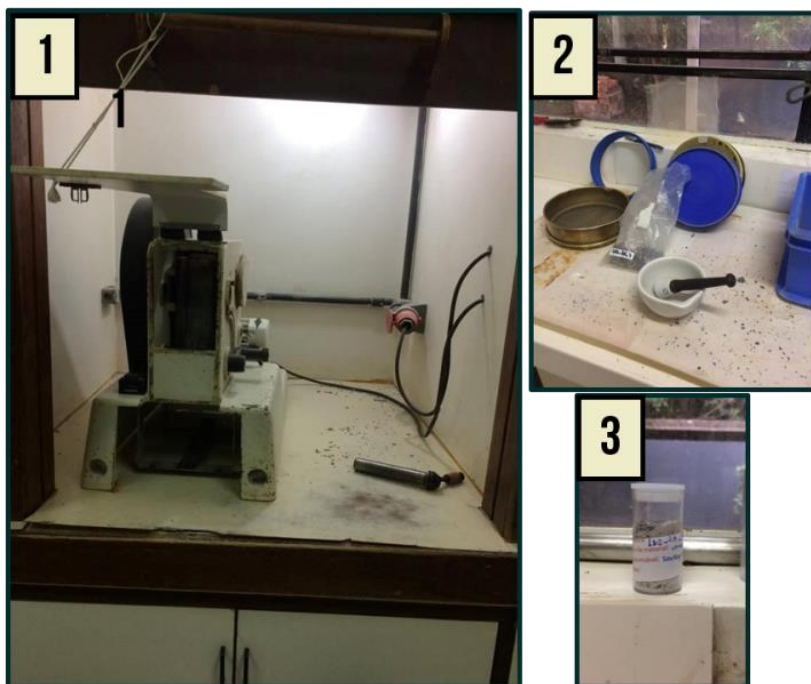
Pontos críticos e cuidados	Roteiros de descrição, <i>Rock Collor Chart</i> e apoio docente.
Vulnerabilidade	Falha técnica, não representatividade da camada.
Resolução	Alta.
Precisão	Aproximação máxima de 50x.

Fonte: Autor.

3.6 Britagem

As amostras selecionadas para análise geoquímica foram preparadas no Laboratório de Preparação de Amostras do Instituto de Geociências, UFRGS. As rochas foram trituradas em fragmentos de até 3 cm. Os fragmentos que não representavam a parte sã da rocha foram descartados para evitar análises geoquímicas de alteração. A capela de exaustão se manteve ligada durante todo o procedimento. Após a britagem, utilizou-se um cadinho de porcelana para trituração dos fragmentos até a obtenção de partículas com diâmetro de até o tamanho areia grossa (0,5 - 1 mm) (Fig.15). O equipamento foi limpo ao final de cada preparação; mesmo assim, ainda há vulnerabilidade à contaminação e desperdício de amostra durante a execução da britagem. A relevância da técnica e os parâmetros importantes que devem ser considerados durante a sua execução estão listados na Tabela 5.

Figura 15: Procedimentos do processo de trituração das amostras até o tamanho areia grossa (0,5-1mm). Em (1) o britador do laboratório utilizado para fragmentação das amostras em (2) o grau de porcelana utilizado para trituração dos fragmentos e em (3) cadinho com registro da amostra.



Fonte: Autor.

Tabela 5: Relevância da técnica e os parâmetros importantes que devem ser considerados durante a britagem.

Relevância	Processamento das amostras para análise geoquímica
Pontos críticos e cuidados	Utilização da capela, limpeza dos equipamentos e organização.
Vulnerabilidade	Contaminação e desperdício.
Resolução	--
Precisão	Cominação até o tamanho areia grossa (diâmetro de 0,5 a 1 mm)

Fonte: Autor.

3.7 Pulverização

Após a britagem, as amostras foram pulverizadas. As partículas obtidas foram colocadas em um moinho com 12 bolas de ágata. O pulverizador suporta 4 moinhos (Fig.16). Os moinhos foram fixados com um suporte circular no equipamento e rotacionados a uma velocidade de 300 rpm durante 30 min. Após este processo, as amostras pulverizadas a 200 *mesh* foram retiradas com um suporte e colocadas no seu cadinho respectivo. Após a retirada das amostras, os moinhos foram lavados com água e uma pequena quantidade de sabão. Posteriormente, foram recolocadas as 12 bolas de ágata, adicionados sílica, sabão e água para uma nova rotação de 5 min e limpeza dos equipamentos. Por fim, os moinhos e as bolas de ágata foram colocados em forno para secagem. Mesmo com os cuidados adotados, pode ter havido contaminação das amostras, desperdício de material ou falha técnica do operador durante o preparo das amostras. A relevância da técnica e os parâmetros importantes que devem ser considerados durante a sua execução estão listados na Tabela 6.

Figura 16: Etapas de Pulverização das amostras. Em (1) forno de secagem dos moinhos e bolas de ágata, em (2) moinho com 12 bolas de ágata, em (3) os 4 moinhos com as 12 bolas de ágata respectivas mais a amostra e em (4) o pulverizador com os moinhos fixados.



Fonte: Autor.

Tabela 6: Parâmetros importantes a serem levantados para a técnica de Pulverização.

Relevância	Processamento da amostra para análise geoquímica
Pontos Críticos e cuidados	Configurações corretas, limpeza do equipamento e segurança
Vulnerabilidade	Contaminação e desperdício
Resolução	Alta
Precisão	Pulverização até o tamanho de 200 mesh

Fonte: Autor.

3.8 Fluorescência de raios X

A análise por Fluorescência de Raios X (FRX) permite identificar a composição química de uma amostra (análise qualitativa), assim como estabelecer a proporção em que cada elemento com número atômico maior que 10 se encontra presente na amostra (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

Os raios X são radiações eletromagnéticas que ocorrem na região do espectro compreendida entre o ultravioleta a os raios gama. Eles propagam-se à velocidade da luz e, como qualquer radiação eletromagnética, estão sujeitos aos fenômenos de refração, difração, reflexão, polarização, interferência e atenuação. Como toda radiação eletromagnética, os raios X podem ser considerados ondas com determinado comprimento e partícula de energia (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

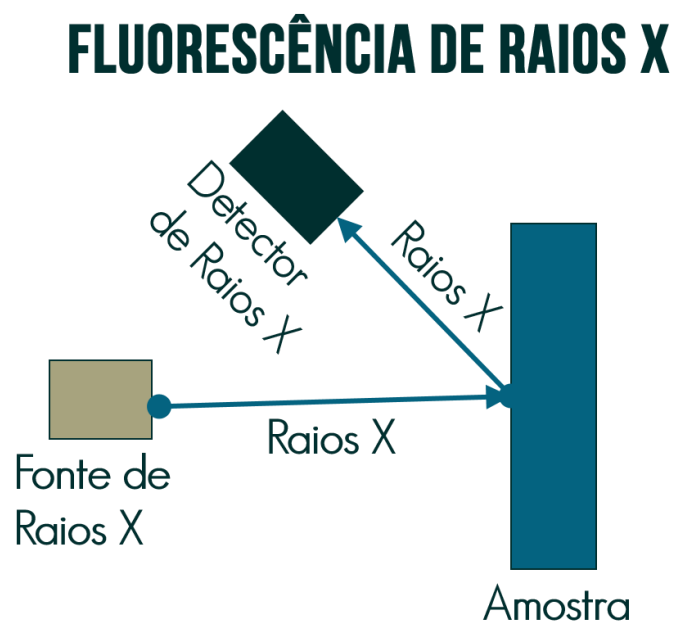
Os raios X são produtos da colisão de elétrons com átomos. Espectros alfa correspondentes aos raios X resultam do bombardeamento de um alvo selado sob alto vácuo por um feixe de elétrons proveniente de um filamento aquecido (cátodo). A aplicação de uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo faz com que os elétrons emitidos sejam acelerados, havendo impacto com o alvo ou a mudança de trajetória.

O modelo da estrutura atômica de Rutherford-Bohr define que, em um átomo em seu estado natural (não excitado), os elétrons ocupam tantos níveis quanto forem necessários, começando com o mais baixo e aumentando de acordo com as regras quânticas. Quando ocorre uma excitação eletrônica, o elétron mais fracamente ligado é removido de sua camada para uma camada mais externa. Os elétrons excitados têm forte tendência a voltar ao seu estado normal, e ao fazê-lo, emitem um quantum de radiação (um fóton). O fóton emitido possui uma quantidade de energia bem definida e uniforme que retrata a distância entre os níveis de energia. Essa energia é a radiação eletromagnética característica de cada elemento químico para tal transição.

Quando um raio X incide sobre algum material, dois fenômenos de interesse para as aplicações analíticas ocorrem:

- 1) Absorção de raios X, cuja energia provocará os fenômenos de remoção total de elétrons do material irradiado que, por sua vez, se rearranjará e emitirá a radiação secundária denominada fluorescente. Nesse fenômeno chamado de fluorescência de raio X, não aparece o espectro contínuo, apenas as linhas características da substância irradiada, com toda energia concentrada e distinta (Fig.17).
 - 2) Difração por raios X, fenômeno no qual a radiação é refratada por cristais com estrutura cristalina definida que obedecem a Lei de Bragg e reconhecidos pelos receptores, sendo possível analisar com alto grau de especificidade e precisão.
-

Figura 17: Imagem ilustrando como funciona a identificação química qualitativa a partir do reconhecimento dos raios X emitidos por uma fonte externa incididos sobre a amostra.



Fonte: Modificada de <http://www.usp.br/faepah/?q=pt-br/fluoresc%C3%A2ncia-de-raios-x-por-dispers%C3%A3o-de-energia-ed-xrf>. por (REDIVO, 2017)

Foram enviadas para o laboratório de análise química de rochas do Instituto de Geociências, UFRGS, um total de 16 amostras com 10 mg de rocha total pulverizada a 200 *mesh* por amostra. As análises ocorreram através do espectrômetro de raios X *Rigaku* 2000 (Fig.18) e permitiram a obtenção de elementos maiores (%) e traços (ppm). O laboratório de análise química de rochas faz parte do Núcleo de Litoquímica e Análises Mineraias do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) do Instituto de Geociências da UFRGS.

O método FRX adotado nesse laboratório é rápido e versátil para análises de rochas, já que permite analisar mais de 80 elementos com concentração entre 100 % e poucas partes por milhão (ppm). A técnica teve significativa relevância nesse estudo, pois permitiu a obtenção de teores de elementos maiores e traços nas amostras analisadas. Entretanto, a técnica é vulnerável pois (i) elementos com números atômicos menores que 11 não podem ser analisados, (ii) podem ocorrer contaminações e falhas técnicas e (iii) determinadas concentrações não são detectadas devido à resolução, ou limite de detecção, que varia de 1 até 500 ppm (Tabela 7). A relevância da técnica está representada na Tabela 8.

A fim de avaliar a confiabilidade dos teores foram enviadas também amostras, no total de 7, cada uma com cerca de 30 mg de rocha total pulverizada a 200 *mesh*, para análises químicas no Laboratório SENAI de Criciúma, SC. As análises ocorreram através do espectrômetro de raios X da marca Panalytical modelo Axios Max por dispersão de comprimento de onda.

Na técnica de FRX, as amostras foram colocadas em estufa para secagem e, posteriormente, resfriadas em dessecador e pesadas para confecção de pastilha fundida. Essa pastilha consiste em disco de vidro preparado pela mistura de amostra com um fundente específico. A pastilha é levada ao equipamento de FRX, onde é realizada a leitura dos elementos previamente especificados e calibrados no equipamento e, assim, há a obtenção das concentrações dos elementos com número atômico maior que 10 presentes na amostra. Paralelamente, foi feita a determinação da perda ao fogo por calcinação a 1000 °C, cujo resultado é expresso junto aos óxidos analisados (Protocolo do SENAI).

Para a realização da análise química por FRX, foram utilizados balança analítica, estufa, forno mufla, forno de fusão e balanças calibradas por organismos externos acreditados pela

RBC. A estufa foi usada para secagem das amostras a temperatura de 150 C°. O forno mufla foi utilizado para realização de ensaio de perda ao fogo e tem calibração realizada a cada seis meses, ou quando há necessidade. Os fornos de fusão foram aplicados para a preparação da pastilha fundida. Esses fornos são calibrados internamente no período de seis meses, ou quando necessário, com termopares calibrados pela RBC.

As referências utilizadas no equipamento são padrões nacionais e internacionais reconhecidos e rastreáveis. A monitoria das amostras de controle era feita diariamente. Amostras monitoras são padrões internacionais, cuja função é realizar correções eletrônicas no equipamento. Anualmente é realizada uma manutenção preventiva no equipamento, sendo que o mesmo é calibrado imediatamente após a manutenção.

Tabela 7: Tabela mostrando os limites de detecção de cada elemento (LD μgg^{-1})

Elementos Maiores (%)	LD (μgg^{-1})	Elementos Traços (ppm)	LD (μgg^{-1})	Elementos Traços (ppm)	LD (μgg^{-1})	Elementos Traços (ppm)	LD (μgg^{-1})
Si	500	As	1	Pb	1,7	Y	1
Al	100	Ba	5	Rb	1	Zn	1
Fe	6	Cd	1,6	Rh	-	Zr	1
Mg	21	Co	1	S	8		
Ca	116	Cr	2	Sb	1,9		
Na	200	Cu	1	Sn	1,3		
K	13	Ga	1	Sr	1		
Mn	4	Mo	1	Th	1		
P	10	Nb	1	U	1		
Ti	12	Ni	1	V	5		

Fonte: Dados do laboratório de análise química de rochas do instituto de geociências UFRGS.

Tabela 8: Relevância da técnica análise química por fluorescência de raios X (FRX) e os parâmetros importantes que devem ser considerados durante a sua execução.

Relevância	Obter os teores de elementos maiores (%) e traços (ppm)
Pontos Críticos e cuidados	Cuidado na seleção das curvas na matriz, calibração do equipamento e preparação da lâmina
Vulnerabilidade	Contaminação e falha técnica
Resolução	Alta
Precisão	1 até 500 ppm (Tab.7)

Fonte: Autor.

Figura 18: Equipamento Rigaku 2000 utilizado na técnica de Fluorescência de Raios X- Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) do Instituto de Geociências da UFRGS

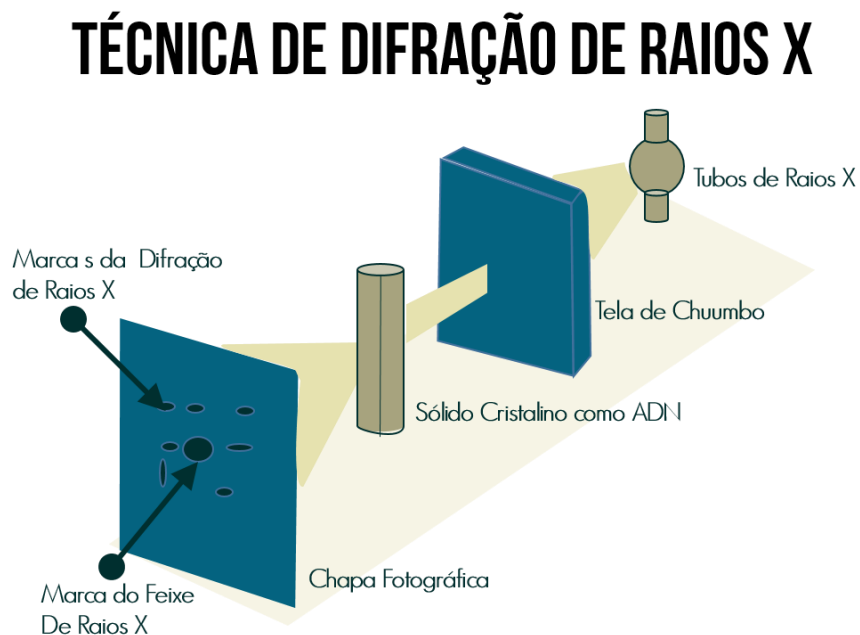


Fonte: http://www.ufrgs.br/igeo/ig/index.php?option=com_content&view=article&id=121&Itemid=18.
(18/07/2017)

3.9 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X funciona em compostos com estrutura cristalina definida, ou seja, materiais com estrutura regular e repetitiva. Os raios X, ao atravessarem a amostras, são difratados em diversas direções, dependendo da posição dos átomos da amostra. A direção final dos raios X pode ser registrada em um filme. Caso a estrutura tenha um arranjo atômico que se repete periodicamente, os raios X difratados criam um padrão feito de pequenos pontos claros e bem definidos. As diferentes estruturas dispersam os raios X em padrões característicos diferentes. A partir da observação dos padrões de Difração de Raios X é possível identificar a estrutura tridimensional que causou a difração (Fig.19) (ALVES, 1987).

Figura 19: Ilustração do processo de reconhecimento dos Raios X na técnica de Difração de raios X.



Fonte: Adaptado de <http://saberciencia.tecnico.ulisboa.pt/artigos/adn-04.php>. (20/07/2017)

O conteúdo da amostra, cerca de 100 mg de rocha total pulverizada, foi utilizado para a preparação das lâminas que foram analisadas no difratômetro da marca SIEMENS BRUKER modelo AXS D5000 com goniômetro θ - θ (Figura 20) no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências/UFRGS.

Foram aplicadas análises do tipo rocha total (RT) nas 10 amostras e, posteriormente, selecionada a fração fina (FF < 4 μm) de 4 amostras. As condições do difratômetro foram: radiação Cu-K α , 40 kV, 30 mA de corrente de filamento e intervalo de 2 a 72° (2 θ). Para a separação da fração fina (FF < 4 μm) das amostras de rocha carbonática a partir de amostras do tipo rocha total (RT) foram aplicados alguns procedimentos. O primeiro procedimento é colocar a amostra em uma garrafa e rotacioná-la durante 12h para uma melhor homogeneização. Quando finalizado o processo, a amostra pulverizada é colocada em um béquer preenchido com água destilada e submetida ao processo de ultrassom durante 6 min. Após esta etapa, é adicionada à lâmina uma solução de pirofosfato de sódio, que atua como defloculante da fração fina desejada. Com o auxílio de uma centrífuga, é retirada a fração menor que 4 μm , que é depositada em duas lâminas. Uma delas é secada por 12h, o que resulta na lâmina em estado natural. A outra é colocada para calcinar no forno durante 2 horas a 500 C°. Por fim, é adicionado etilenoglicol na lâmina em estado natural, que é secada a 60 C° durante 8 horas para obtenção da lâmina glicolada. As 4 lâminas foram analisadas no difratômetro. Os difratogramas resultantes foram interpretados no programa MAUD (*Material Analysis Using Diffraction*) e analisados a partir da estimativa qualitativa, ou seja, a partir visualização dos picos associados aos minerais presentes nas lâminas.

Figura 20: Difratorômetro Siemens modelo AXS D5000 Diffractometer utilizado durante as análises por difração de raios X (DRX) no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da UFRGS.



Fonte: Autor.

Tabela 9: Relevância e parâmetros importantes a serem levantados para a técnica de Difração de Raios X.

Relevância	Conhecer as fases carbonáticas e siliciclásticas
Pontos críticos e cuidados	Cuidado na granulometria das lâminas, calibração do equipamento, e tratamento químico de algumas amostras
Vulnerabilidade	Configuração do equipamento, falha técnica e manuseio do programa
Resolução	Alta
Precisão	Necessário ter no mínimo 2% de determinado material para ser detectado.

Fonte: Autor.

3.10 Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivo

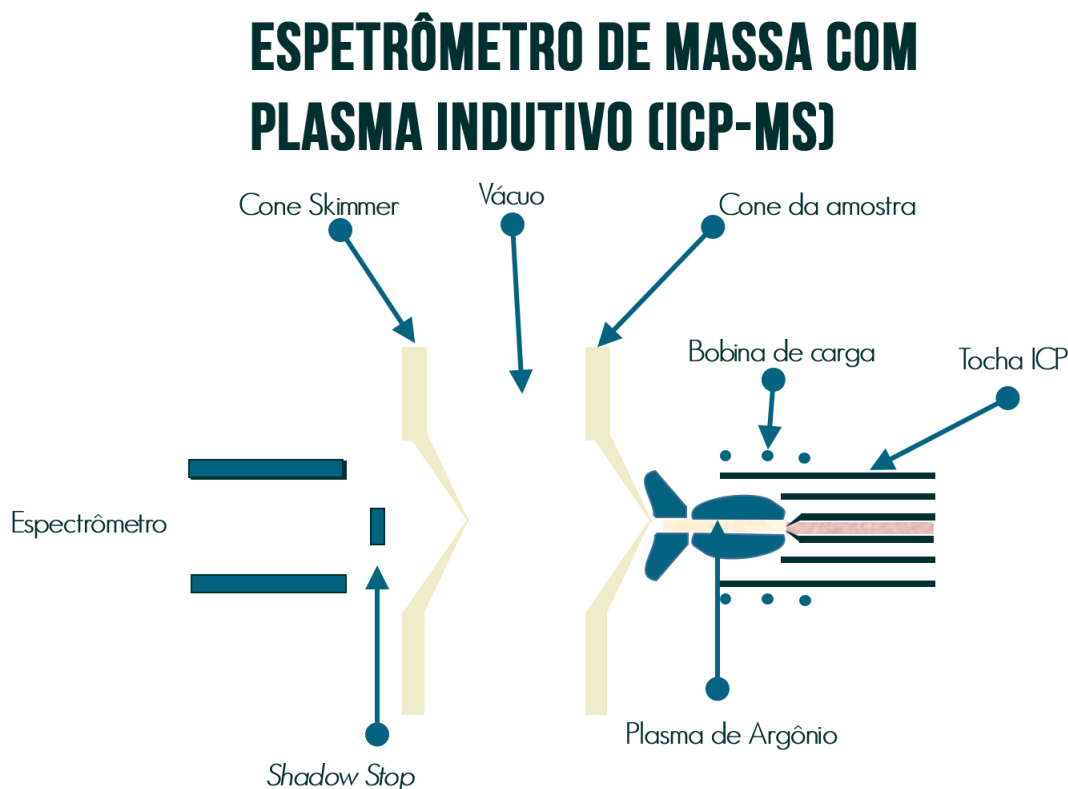
A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry - ICP-MS*) permite a caracterização rápida e simples de uma grande família de materiais. O método permite a detecção de metais e não-metais até concentrações da ordem de partes por quatrilhão. A técnica baseia-se na ionização da amostra

através do bombardeamento com plasma induzido e a posterior separação, classificação e quantificação dos íons produzidos através de um espectrômetro de massa. A grande maioria dos elementos da tabela periódica pode ser analisada com este método.

Comparado a técnicas similares comumente utilizadas no mesmo intuito (e.g. espectroscopia de absorção atômica), o ICP-MS apresenta maiores precisão, sensibilidade e velocidade de leitura (TAKASE et al., 2002). Este sistema encontra aplicação em laboratórios de pesquisa e de ensaio de rotina em uma ampla gama de setores como o nuclear, químico, meio ambiente, geologia, geoquímica e desenvolvimento de materiais.

O arranjo mais utilizado baseia-se numa fonte de plasma e num sistema de separação e detecção (Fig.21). O plasma é produzido através do aquecimento indutivo de um gás, geralmente argônio, em contato com uma espira eletromagnética. Suas temperaturas podem facilmente alcançar 10000 K. Quando o plasma atinge a amostra, esta temperatura é suficiente para ionizar a maior parte dos elementos, que seguem para o espectrômetro de massa, geralmente de quadrupolo. No interior deste equipamento, os íons são separados a partir da sua razão massa/carga e o detector recebe um sinal proporcional à concentração de tais espécies carregadas.

Para a maioria das amostras, a preparação costuma ser um processo rápido. Amostras líquidas geralmente são introduzidas por nebulização, formando um aerossol que pode interagir facilmente com o plasma do equipamento. Amostras sólidas são geralmente inseridas por ablação a laser, método no qual um pulso de laser ultravioleta remove uma seção do material, que podem então ser carregado pelo plasma. Este método permite o mapeamento composicional de sólidos, que seria impossível com métodos geoquímicos tradicionais, como a digestão.

Figura 21: Região de interface de um ICP-MS.

Fonte: Adaptado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914016301023>. (22/07/2017)

As determinações de ETR foram realizadas no Laboratório GEOSOL em Minas Gerais através da fusão com metaborato de lítio e análise em espectrômetro de massa com plasma indutivo (ICP-MS). Um total de 8 amostras foi enviado, com conteúdo de aproximadamente 100 mg de rocha total pulverizada. O laboratório geoquímico da GEOSOL tem os seus sistemas de gestão da qualidade e ambiental certificados nas resoluções ISO9001:2008 e ISO 14001:2004 (Certificados ABS 32982 e 39911) e acreditação ISO/IEC 17025:2005 (CRL-0386). Os limites de detecção (LD) adotados podem ser conferidos na Tabela 10 e a relevância da técnica e os parâmetros importantes que devem ser considerados durante a sua execução estão listados na Tabela 11.

Tabela 10: Limites de detecção para os Elementos Terras Raras (ETR).

Elementos Terras Raras (ppm)	LD (ppm)	Elementos Terras Raras (ppm)	LD (ppm)
Ce	0,1-10000	La	0,1-10000
Gd	0,05-1000	Sm	0,1-1000
Nd	0,1-10000	U	0,05-10000
Th	0,1-10000	Eu	0,05-1000
Yb	0,1-1000	Lu	0,05-1000
Dy	0,05-1000	Tb	0,05-1000
Ho	0,05-1000	Y	0,05-10000
Pr	0,05-1000		
Tm	0,05-1000		
Er	0,05-1000		

Fonte: Dados do Laboratório.

Tabela 11: Relevância da técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e os parâmetros importantes que devem ser considerados durante a sua execução.

Relevância	Avaliar os padrões de elementos terras raras (ETR)
Pontos Críticos e cuidados	Preparação da lâmina
Vulnerabilidade	Contaminação e falha técnica
Resolução	Alta (obedece a padrões internacionais)
Precisão	0,1 até 10000 ppm

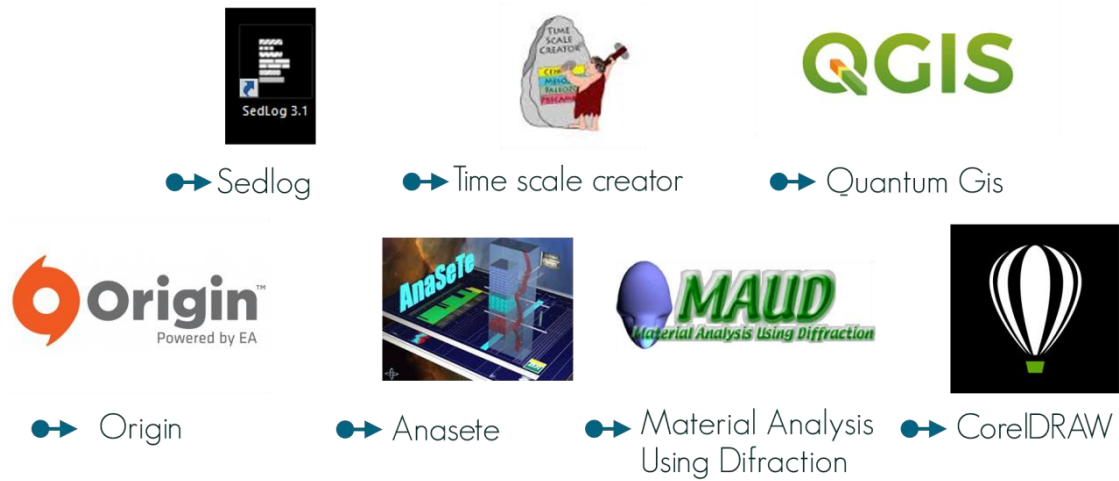
Fonte: Autor.

3.11 Programas Utilizados

Para o tratamento dos dados obtidos foram utilizados programas com diversas finalidades (Fig.23). O *Sedlog* foi utilizado na criação de colunas estratigráficas. O *Time Scale Creator* foi útil na criação de imagens da geotectônia do Neoproterozoico. O *Quantum Gis* foi utilizado na criação de mapas de contexto geológico e de localização geográfica. O *Origin* foi aplicado para criação e edição de tabelas e gráficos. O *MAUD (Material Analysis Using*

Difraction) foi utilizado para editar difratogramas e o *CorelDRAW*, para edição de figuras em geral. Os cálculos referentes as transformações de % em ppm e separações dos elementos na concentração dos óxidos foi feito pelo *site* <http://www.marscigrp.org/oxtoel.html>.

Figura 22: Ilustração dos programas utilizados no trabalho.



Fonte: Autor.

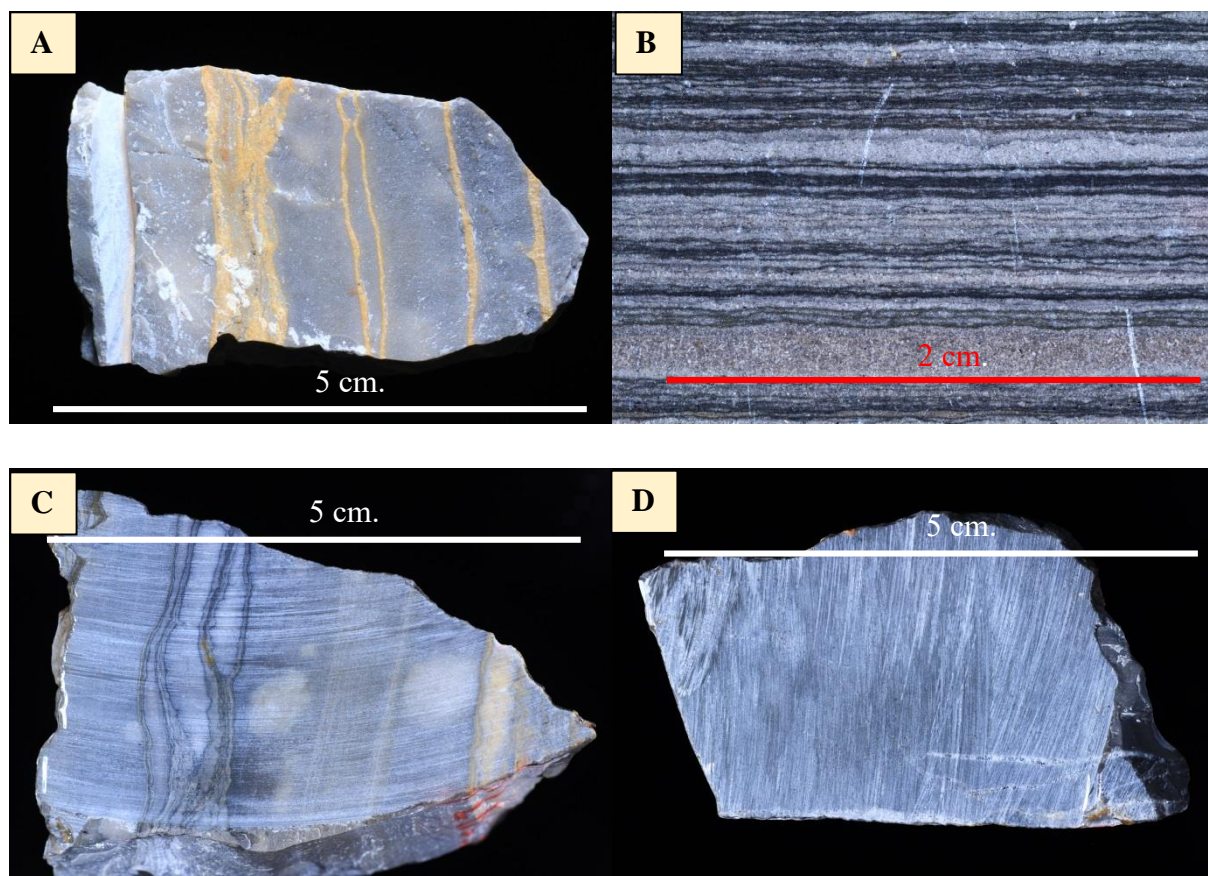
4. RESULTADOS

4.2 Petrografia

As amostras de rochas utilizadas no presente projeto foram descritas macroscopicamente (18 espécimes centimétricos, “amostras de mão”) e microscopicamente, com o auxílio de 16 lâminas delgadas.

Segundo o *Rock Color Chart* (GODDARD; AMERICA, 1951) as amostras apresentam tons de cinza desde o N3 (cinza escuro) ao N7 (cinza claro) e, por vezes, mostram tons alaranjados associados às estruturas, provavelmente decorrentes de ação intempérica como oxidação. Os calcários, identificados visualmente através da reação com ácido clorídrico (HCl) concentrado a 10%, variam suas estruturas de maciças até laminações crenuladas paralelas a contínuas. Não foi encontrado macroscopicamente nenhum tipo de estrutura como nódulos ou outros. A textura da rocha é fina com predomínio da fração lamosa (Fig.23).

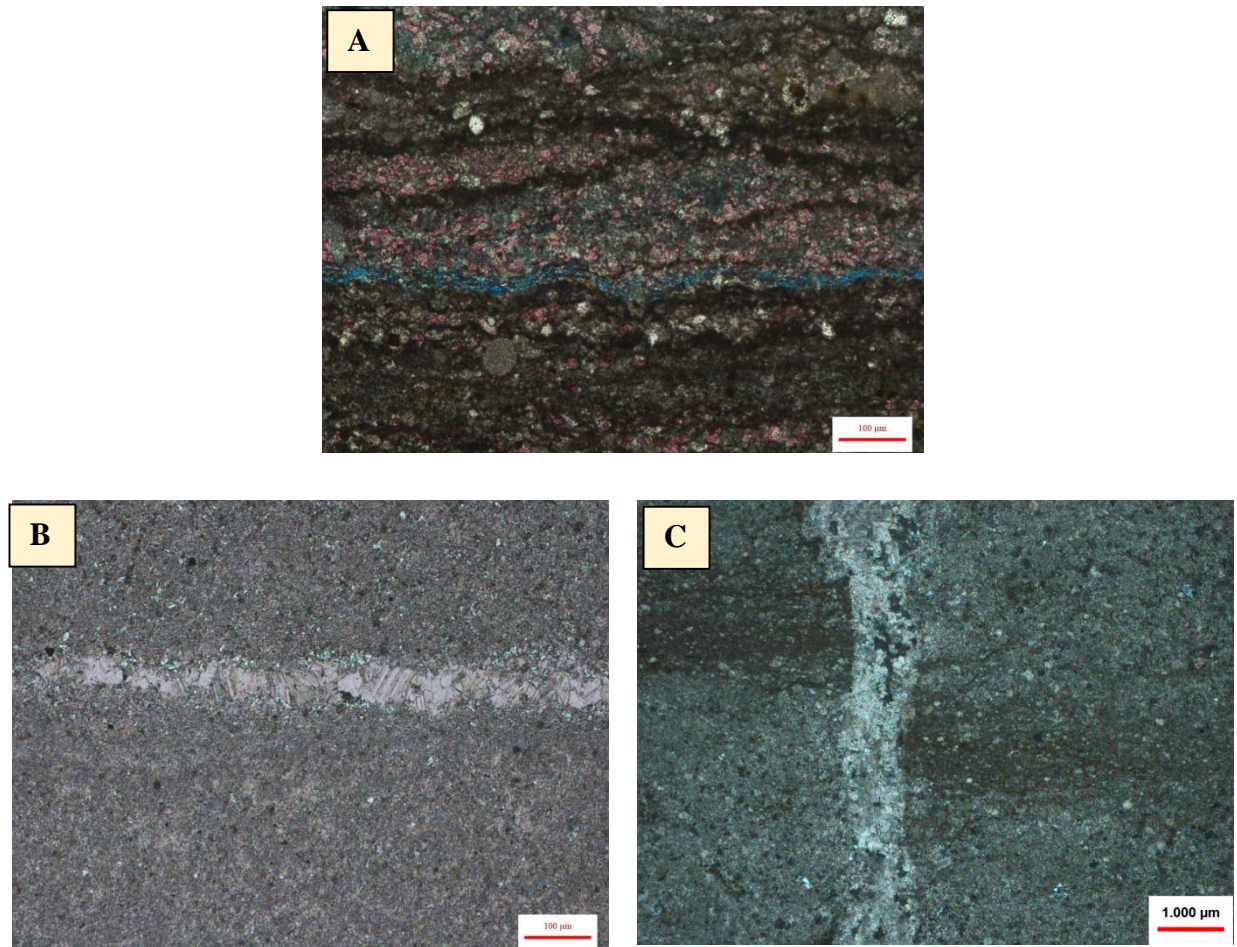
Figura 23: Fotografias macroscópicas ilustrando em (A), amostra LDO_2A_10, laminação ressaltada pela coloração laranja associada a processos de oxidação; em (B), amostra LDO_2_2, laminação irregular crenulada em detalhe; em (C), amostra LDO_2A_13, laminação irregular e em (D) amostra LDO_2A_11, estrutura maciça.



Fonte: Autor.

As rochas variaram suas estruturas desde laminações paralelas crenuladas regulares e contínuas, às vezes irregulares, até maciças. Todas as amostras descritas evidenciaram suporte pela matriz com empacotamento fechado e com menos de 10% de grãos tamanho areia fina, sendo classificadas, segundo Dunham (1962) como *mudstones*. A composição primária foi caracterizada como predominantemente calcita espática (45-75%), peloides (0%-5%), seguidos de dolomita espática (5-10%), quartzo (0%-10%) e óxidos (0%-5%). As rochas não mostraram porosidade. Os óxidos e grãos de quartzos foram encontrados por vezes acompanhando a laminação e, mais raramente, dispersos na matriz. Sob o microscópio, algumas amostras evidenciaram um aspecto grumoso na matriz classificado como texturas microgrumosa e micropeloidal, típicas de microbialitos (Fig.24). Não foi identificado a presença de matéria orgânica em nenhuma das lâminas através da técnica da fluorescência.

Figura 24: Em (A), amostra LDO_2A_2, laminação crenulada junto à textura microgrumosa, peloides e dolomitização concentrada nas laminações. (B), amostra LDO_2A_7 microfratura preenchida com calcita espática (notar evidências de dolomitização) e em (C), amostra LDO_2A_4, fratura preenchida corta a laminação.



Fonte: Autor.

4.3 Elementos maiores

O teor em porcentagem dos elementos maiores encontrado nas amostras estão descritos na tabela 12. Para as amostras LDO_2A_6 e LDO_2A_14 não foi possível obter concentrações devido à indisponibilidade de amostra. As análises obtidas no Laboratório Senai de Criciúma estão representadas na Tabela 13.

Tabela 12: Teores dos elementos maiores das amostras com análise química realizada no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Centro de Pesquisas Geoquímicas do Instituto de Geociências da UFRGS. Os resultados estão em % de peso.

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Mno	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	LOI	Total
LDO2_1	0,11	47,24	0,06	0,05	3,32	nd	nd	0,02	6,87	0,02	42,18	99,87
LDO2_2	1,99	31,82	0,69	0,83	11,69	0,01	nd	0,18	16,73	0,08	36,10	100,11
LDO2_3	0,00	52,85	0,00	0,00	1,67	0,00	0,00	0,61	1,37	0,01	42,74	99,25
LDO2_4	0,00	51,28	0,07	0,02	3,02	0,00	0,00	0,02	1,49	0,01	43,26	99,16
LDO_2A_1	1,46	35,01	0,56	0,75	13,02	0,01	0,00	0,05	8,85	0,01	39,18	98,94
LDO_2A_2	0,55	35,14	0,15	0,09	12,06	nd	nd	0,01	10,08	0,02	42,19	100,29
LDO_2A_3	0,00	52,95	0,00	0,00	1,69	0,00	0,00	0,05	2,09	0,01	42,79	99,57
LDO_2A_4	0,14	50,19	0,09	0,03	0,89	nd	nd	0,07	5,07	0,02	42,61	99,11
LDO_2A_5	0,10	50,39	0,17	0,05	2,55	0,00	0,00	0,05	3,89	0,02	42,11	99,34
LDO_2A_7	0,18	46,84	0,16	0,08	1,90	0,02	0,00	0,03	11,52	0,02	38,95	99,69
LDO_2A_8	0,20	49,78	0,09	0,18	3,46	0,00	0,00	0,08	1,92	0,02	42,56	98,28
LDO_2A_9	0,00	52,74	0,02	0,00	1,72	0,00	0,00	0,10	1,82	0,01	43,12	99,52
LDO_2A_10	0,78	48,37	0,11	0,19	0,67	nd	nd	0,04	7,05	0,02	41,68	98,91
LDO_2A_11	0,00	53,75	0,05	0,00	0,76	0,00	0,00	0,02	3,74	0,01	43,85	101,83
LDO_2A_12	0,77	39,24	0,18	0,03	12,82	nd	nd	0,05	6,29	0,02	41,68	101,06
LDO_2A_13	0,42	45,48	0,11	0,08	3,88	nd	nd	0,05	6,36	0,02	42,87	99,25

Tabela 13: Análise química dos elementos maiores de 7 amostras, realizadas no Laboratório de química do Senai (SC).

	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)
LDO_2_2	2,66	33,4	0,74	0,87	10,91	<0,05	0,15	0,25	15,14	0,1
LDO_2A_2	0,9	36,8	0,17	0,17	12,69	<0,05	<0,05	0,05	7,65	0,05
LDO_2A_4	0,42	53,43	0,1	0,11	1,16	<0,05	<0,05	0,12	2,34	<0,05
LDO_2A_6	13,56	42,67	0,1	0,17	1,12	<0,05	0,14	0,1	3,62	<0,05
LDO_2A_10	1,1	52,14	0,11	0,25	0,9	<0,05	0,09	0,08	4,15	<0,05
LDO_2A_12	1,21	41,22	0,18	0,12	9,2	<0,05	<0,05	0,08	6,95	<0,05
LDO_2A_13	0,8	49,03	0,13	0,16	4,26	<0,05	0,06	0,09	3,71	<0,05

4.4 Elementos Traços

Os teores dos elementos traços estão mencionados em partes por milhão, ppm, e foram obtidos a partir de 16 amostras analisadas no Laboratório de Fluorescência da UFRGS. Os resultados das concentrações estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Teores dos elementos traço com resultados em partes por milhão, ppm. A sigla nd significa “não determinado”.

	Y	Pb	Ni	Co	Cu	Ga	Sr	Zr	Zn	Nb	Rb	As	Cr	Ba
LDO2_1	0,10	1,90	nd	nd	nd	0,40	309,90	40,30	7,10	nd	nd	0,60	nd	nd
LDO2_2	2,80	2,00	nd	1,90	0,50	1,10	468,40	74,80	12,20	nd	4,80	2,20	nd	16,60
LDO2_3	0,10	1,90	nd	nd	nd	0,30	481,80	58,30	7,40	nd	nd	0,70	nd	nd
LDO2_4	0,10	1,90	nd	nd	nd	0,20	688,30	83,90	6,60	nd	nd	0,30	nd	nd
LDO_2A_1	2,40	3,50	nd	nd	nd	1,50	465,60	69,50	9,10	nd	nd	1,80	nd	28,00
LDO_2A_2	0,40	0,60	nd	nd	nd	0,50	342,10	45,70	6,80	nd	nd	0,80	nd	nd
LDO_2A_3	0,10	1,20	nd	nd	nd	0,30	485,50	58,80	5,80	nd	nd	0,40	nd	nd
LDO_2A_4	0,10	1,90	nd	nd	nd	0,40	817,70	99,50	5,90	nd	nd	1,00	nd	nd
LDO_2A_5	0,80	1,90	0,00	0,00	0,00	0,60	694,60	84,50	9,20	0,00	0,00	0,90	0,00	15,60
LDO_2A_7	1,10	0,40	nd	nd	nd	0,60	236,50	32,40	15,50	nd	nd	1,00	nd	64,60
LDO_2A_8	0,10	1,90	nd	nd	nd	0,60	1025,70	124,20	9,20	nd	nd	0,90	nd	128,90
LDO_2A_9	0,30	1,90	nd	nd	nd	0,30	1187,20	141,40	6,10	nd	nd	0,80	nd	68,40
LDO_2A_10	1,00	7,00	nd	nd	nd	1,00	493,20	64,50	9,10	nd	nd	1,90	nd	nd
LDO_2A_11	0,20	0,20	0,00	1,50	0,00	0,50	369,40	45,30	7,80	0,00	0,00	0,70	0,00	0,00
LDO_2A_12	19,00	30,30	3,60	14,00	78,40	5,90	78,70	538,40	78,90	22,40	23,50	11,40	77,10	338,30
LDO_2A_13	0,40	0,20	nd	nd	nd	0,90	565,70	72,60	8,40	nd	nd	1,00	nd	nd

4.5 Elementos Terras Raras

As concentrações dos Elementos Terras Raras (ETR), em partes por milhão, ppm, e os valores normalizados pela composição do *Post-Archean Australian Shale* (PAAS) (NANCE; TAYLOR, 1976) estão apresentados nas Tabelas 15 e 16, respectivamente.

Tabela 15: Tabela mostrando as concentrações dos ETR de 8 amostras.

Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LDO_2_4	8,10	5,30	0,49	2,00	0,30	0,07	0,38	0,06	0,35	2,18	0,07	0,22	<0,05	0,10	<0,05
LDO_2A_7	9,50	12,60	1,38	5,60	0,90	0,27	0,88	0,12	0,67	4,15	0,14	0,36	<0,05	0,20	<0,05
LDO_2A_8	5,30	4,60	0,47	1,90	0,40	0,07	0,44	0,05	0,29	2,21	0,07	0,22	<0,05	0,20	<0,05
LDO_2A_9	5,90	3,60	0,33	1,30	0,20	0,05	0,25	<0,05	0,24	1,40	0,05	0,14	<0,05	<0,10	<0,05
LDO_2A_11	5,80	2,90	0,25	1,10	0,20	0,05	0,23	<0,05	0,21	1,87	0,05	0,14	<0,05	0,10	<0,05
LDO_2A_4	11,50	6,20	0,59	2,20	0,40	0,08	0,49	0,06	0,35	2,51	0,08	0,22	<0,05	0,10	<0,05
LDO_2A_10	11,10	9,20	0,91	3,40	0,60	0,12	0,62	0,10	0,51	3,20	0,11	0,31	<0,05	0,20	<0,05
LDO_2A_13	7,30	5,90	0,61	2,40	0,40	0,08	0,50	0,07	0,42	2,78	0,09	0,26	<0,05	0,20	<0,05

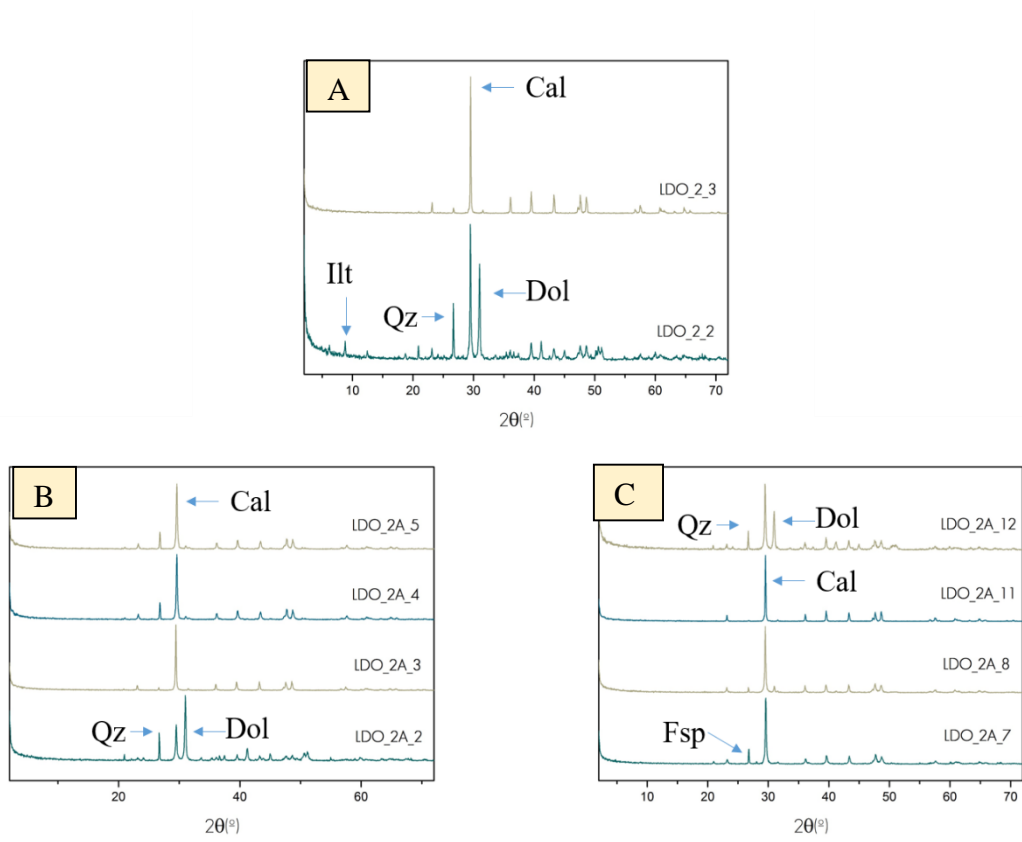
Tabela 16: Valores obtidos para os ETR com a normalização do sistema PAAS.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LDO_2_4	0,21	0,07	0,06	0,06	0,05	0,06	0,08	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08	0,12	0,04	0,11
LDO_2A_7	0,25	0,16	0,16	0,17	0,16	0,25	0,19	0,16	0,14	0,15	0,15	0,13	0,12	0,07	0,11
LDO_2A_8	0,14	0,06	0,05	0,06	0,07	0,06	0,09	0,06	0,06	0,08	0,08	0,08	0,12	0,07	0,11
LDO_2A_9	0,15	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,12	0,04	0,11
LDO_2A_11	0,15	0,04	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	0,06	0,04	0,07	0,05	0,05	0,12	0,04	0,11
LDO_2A_4	0,30	0,08	0,07	0,06	0,07	0,07	0,11	0,08	0,07	0,09	0,09	0,08	0,12	0,04	0,11
LDO_2A_10	0,29	0,12	0,10	0,10	0,11	0,11	0,13	0,13	0,11	0,11	0,12	0,11	0,12	0,07	0,11
LDO_2 ^a _13	0,21	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,12	0,10	0,11	0,10	0,11	0,12	0,12	0,07	0,11

4.6 Difratomogramas

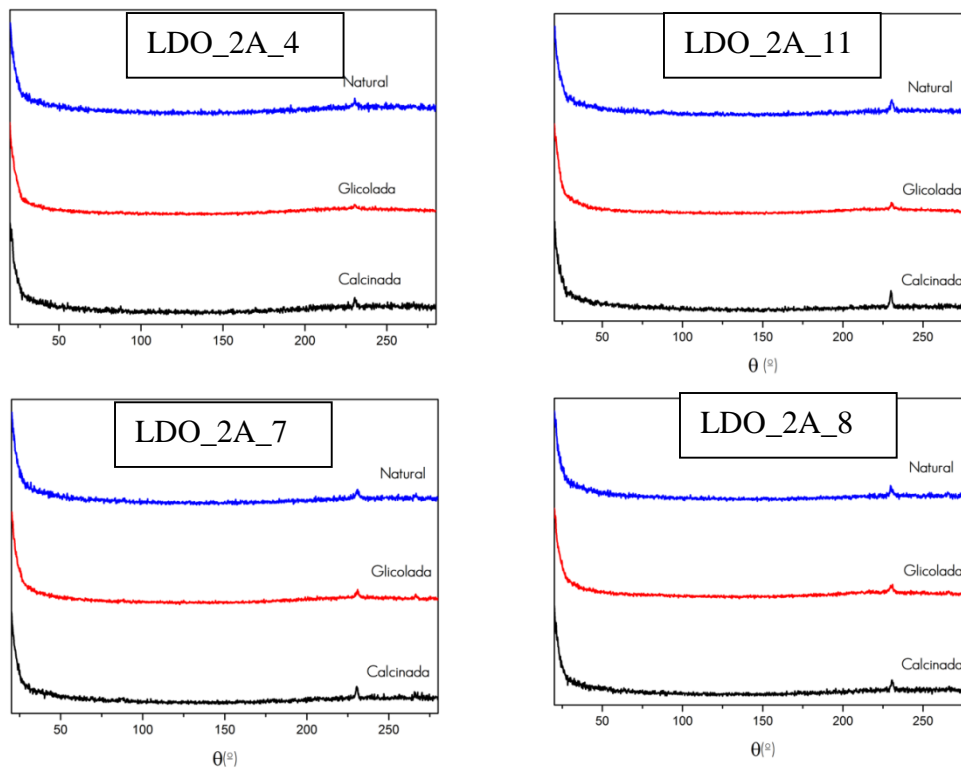
Os difratogramas de raios X de 10 amostras (rocha total) podem ser visualizados abaixo (Fig.25 e 26).

Figura 25: Difratomogramas de amostra rocha total das amostras onde Cal identifica calcita, Dol refere-se à dolomita, Qz é o quartzo, Ilt é a ilita e Fsp, feldspato.



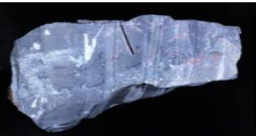
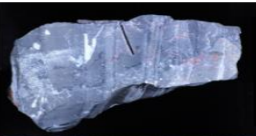

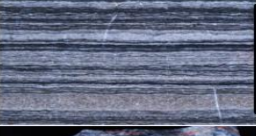
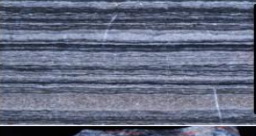

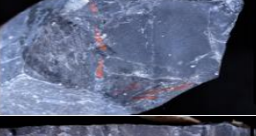
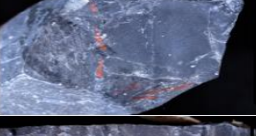




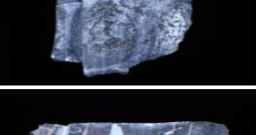
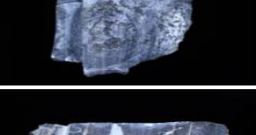
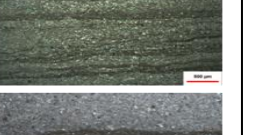
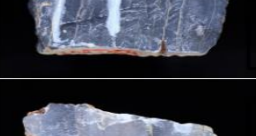
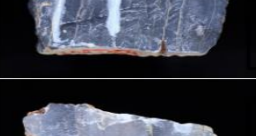



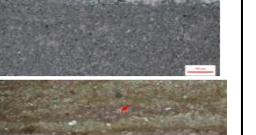










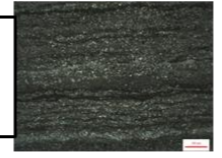
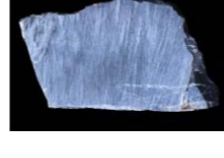

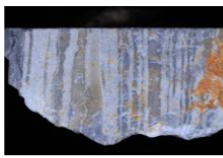

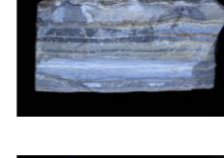


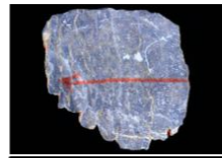
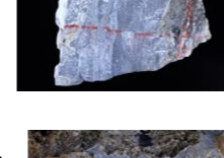

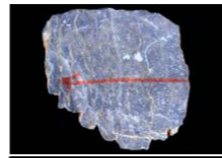
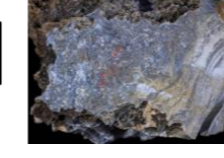

Fonte: Autor.

Figura 26: Difratoogramas de raios X da fração < 4 μ m de 4 amostras. Para todas as amostras, nas análises das lâminas em “natural”, “glicolada” e “calcinaada”, foi identificado apenas o pico da calcita (C).



Fonte: Autor.

Tabela 17: Valores das razões Mn/Sr, Fe/Sr, Mg/Ca Nd/Yb e Y/Ho, além das anomalias de La/La*, Ce/Ce*, Gd/Gd*, Eu/Eu*. fotografias e fotomicrografias das amostras.

Amostra	Mn/Sr	Fe/Sr	Mg/Ca	La/La*= $La/(3Pr-2Nd)$	Ce/Ce*= $Ce/(2Pr-1Nd)$	Gd/Gd*= $Gd/(2Tb-1Dy)$	Eu/Eu*= $Eu/(0,67Sm+0,33Tb)$	Y/Ho	Nd/Yb		
LDO_2_4	0	0,71129	0,049705	4,373	1,28	1,016107	1,048824	31,14	1,564892	<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> [-----5cm-----] [100 um] </div>  <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%; text-align: center;">  <p>LDO_2_1</p> </div> <div style="width: 45%; text-align: center;">  </div> </div>  <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%; text-align: center;">  <p>LDO_2_2</p> </div> <div style="width: 45%; text-align: center;">  </div> </div>  <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%; text-align: center;">  <p>LDO_2_3</p> </div> <div style="width: 45%; text-align: center;">  </div> </div>  <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%; text-align: center;">  <p>LDO_2_4</p> </div> <div style="width: 45%; text-align: center;">  </div> </div>  <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%; text-align: center;">  <p>LDO_2A_1</p> </div> <div style="width: 45%; text-align: center;">  </div> </div>  <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%; text-align: center;">  <p>LDO_2A_4</p> </div> <div style="width: 45%; text-align: center;">  </div> </div>  <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%; text-align: center;">  <p>LDO_2A_7</p> </div> <div style="width: 45%; text-align: center;">  </div> </div>  <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%; text-align: center;">  <p>LDO_2A_8</p> </div> <div style="width: 45%; text-align: center;">  </div> </div>  <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%; text-align: center;">  <p>LDO_2A_9</p> </div> <div style="width: 45%; text-align: center;">  </div> </div>  <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%; text-align: center;">  <p>LDO_2A_10</p> </div> <div style="width: 45%; text-align: center;">  </div> </div>	
LDO_2A_7	0,65497	4,73167	4,73167	1,796	1,07	1,131361	1,564344	29,64	2,203624		
LDO_2A_8	0	0,61369	0,61369	2,915	1,15	1,404376	0,931165	31,57	0,75051		
LDO_2A_9	0	0,11782	0,11782	4,36	1,24	0,688529	1,018352	28	1,081416		
LDO_2A_11	0	0	0	7,576	1,51	0,585294	1,018352	37,4	0,798414		
LDO_2A_4	--	0,76979	0,014966	4,261	1,13	1,310243	1,002767	31,38	1,884258		
LDO_2A_10	--	1,55989	1,55989	2,676	1,09	0,890403	0,965612	29,09	1,453114		
LDO_2A_13	--	1,35998	1,35998	3,1	1,13	1,185544	0,898992	30,3	1,101812		
LDO_2_1	--	1,35411	0,059315								
LDO_2_2	0,16535	10,3029	0,310064		LDO_2A_5			LDO_2A_1_1			
LDO_2_3	0	0	0,026669								
LDO_2A_1	0,16535	8,41203	0,313875		LDO_2A_2			LDO_2A_1_2			
LDO_2A_2	--	3,06665	0,289656								
LDO_2A_3	0	0	0,026938								
LDO_2A_5	0	1,71175	0,04271		LDO_2A_3			LDO_2A_1_3			
LDO_2A_6	x	x	x				LDO_2A_6				
LDO_2A_12	--	15,9964	15,9964				LDO_2A_14				
LDO_2A_14	x	x	x								

Fonte: Autor.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Alterações Pré-deposicionais

A influência de misturas de águas oceânicas e continentais ou um aumento nas taxas de evaporação implicam nas alterações pré-deposicionais que podem incidir nos carbonatos de cálcio e magnésio formados a partir da precipitação química e/ou bioquímica, principalmente em ambientes marinhos rasos próximos à linha de costa, ou em bacias restritas. Dessa forma a variabilidade isotópica da água do mar pode ser alterada devido a diversos fatores (FRIMMEL, 2010) como, por exemplo:

- Estratificação da água oceânica que varia sua composição isotópica de acordo com a profundidade de precipitação.
- Mudanças na composição da água do mar devido à taxa de evaporação e oxigenação ou mistura com outras águas, sejam elas fluviais ou lacustres.

Com o intuito de identificar as mudanças ocorridas na química da água do mar, a distribuição dos ETR e do Y são muito úteis (FRIMMEL, 2010). Devido ao seu baixo tempo de residência na água do mar (em torno de 10^2 a 10^3 anos), esses elementos são capazes de registrar variações locais em curtos intervalos de tempo (ALIBO; NOZAKI, 1999). Tal fator leva, portanto, à identificação de entrada de águas fluviais e de atividades hidrotermais no sistema, pois as assinaturas dos ETR ficam registradas na precipitação dos sedimentos químicos da água em questão (FRIMMEL, 2010).

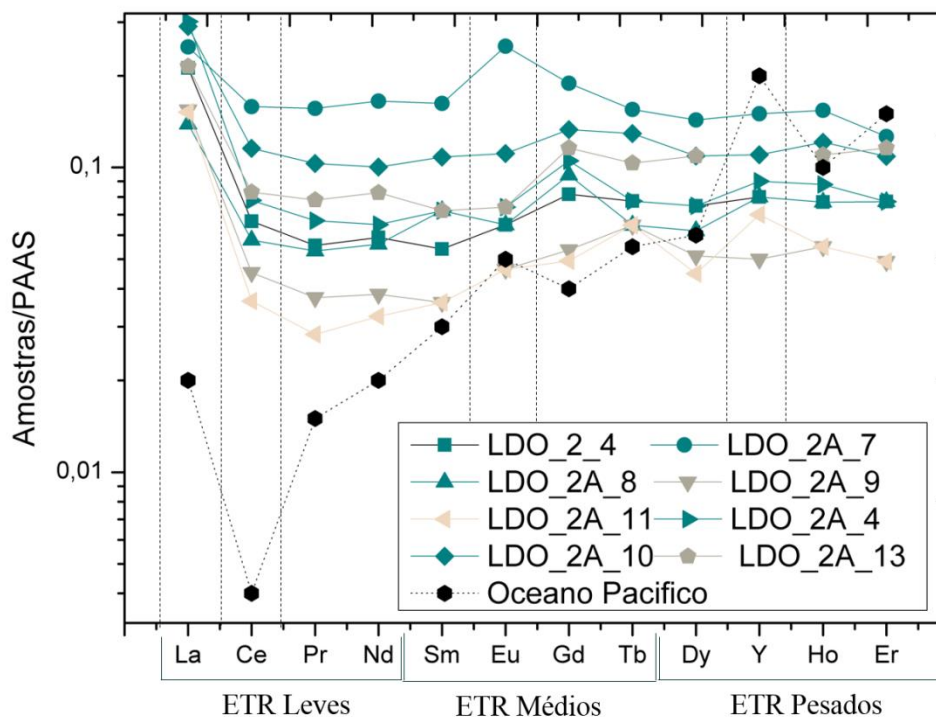
Os fatores que controlam a distribuição dos ETR+Y são: (i) salinidade, (ii) nível de oxigenação, (iii) entrada de águas fluviais e atividade hidrotermal e (iv) interação das partículas com a água (ELDERFIELD et al., 1988). Essa distribuição é analisada através de anomalias no gráfico do padrão dos ETR, que comumente é construído a partir de valores normalizados pela

composição do *Post-Archean Australian Shale* (PAAS) (NANCE; TAYLOR, 1976). Quando identificadas, as anomalias são estudadas a partir do deslocamento da curva de um elemento em relação à curva de seus vizinhos (HENDERSON, 1984). O cálculo dessas anomalias é feito a partir da média de concentração dos seus vizinhos, sendo que valores > 1 representam anomalias positivas e < 1 , anomalias negativas (HENDERSON, 1984).

Os resultados obtidos com a execução da presente pesquisa forneceram informações para discussão de importantes parâmetros utilizados para inferir a presença de alterações pré-depocisionais nas amostras analisadas. Esses parâmetros serão discutidos com base na distribuição da água do mar moderna e das suas características em relação ao gráfico padrão dos ETR normalizado pelo PAAS, conforme disposto em Bolhar et al., (2004), e são relativos à concentração de diferentes ETR e também ao comportamento geoquímico de alguns elementos como La, Ce, Gd e Y.

O gráfico do padrão dos ETR com valores das amostras estudadas normalizados pela composição do *Post-Archean Australian Shale* (PAAS) (NANCE; TAYLOR, 1976) pode ser visualizado na Figura 27. Os ETR são divididos em três grupos: ETR leves (número atômico de 57 a 60), que compreendem do La ao Nd; ETR médios (número atômico de 62 a 65) que compreendem Sm ao Tb; e ETR pesados (número atômico de 66 a 71) que compreendem do Dy ao Lu. As concentrações de Tb, Yb e Lu foram retiradas dos gráficos, pois resultaram próximas ou abaixo do limite de detecção da técnica de ICP-MS. O Tb, Yb e Lu não contêm anomalias pertinentes na discussão deste projeto.

Figura 27: Diagrama de ETR + Y com dados normalizados pela composição do *Post-Archean Australian Shale* (PAAS). O gráfico mostra anomalia positiva de La, ausência de anomalia negativa de Ce, leves anomalias positivas de Gd e ausência de fortes anomalias positivas de Y. Dados para água do mar atual estão dispostos em (BOLHAR et al., 2004).



Fonte: Autor.

5.1.1 Anomalia positiva de La

A anomalia de La é expressa por $La/(3Pr-2Nd)$ (BAU; DULSKI; MOLLER, 1995). A anomalia altamente positiva de La (Tabela 18) está presente em todas as amostras e indica um caráter marinho de precipitação.

A abundância de La, normalmente, é muito maior em relação aos outros ETR leves na água do mar. Anomalias positivas de La no diagrama normalizado pelo PAAS não foram detectadas por muito tempo devido às baixas concentrações dos seus vizinhos Ce e Pr

(BOLHAR et al., 2004). De acordo com (ZHANG; NOZAKI, 1996), este ETR leve se correlaciona melhor com o Y e a sílica dissolvida do que com outros ETR leves. A causa dessa anomalia positiva é em consequência da estabilidade do La em solução (DE BAAR; SCHIJF; BYRNE, 1991; ZHANG; NOZAKI, 1996).

Tabela 18: Valores da anomalia de La; $La/La^* = La/(3Pr-2Nd)$ (FRIMMEL, 2009).

Anomalia de La	
Amostra	Valor
LDO_2_4	4,373
LDO_2A_7	1,796
LDO_2A_8	2,915
LDO_2A_9	4,360
LDO_2A_11	7,576
LDO_2A_4	4,261
LDO_2A_10	2,676
LDO_2A_13	3,100

Fonte: Autor.

5.1.2 Anomalia positiva de Ce

A anomalia de Ce é calculada de uma forma muito particular. Devido à abundância de La, há um problema em calcular anomalias de Ce por interpolação dos vizinhos La e Pr (0,5 Pr e 0,5 La) (FRIMMEL, 2009). Conclusões erradas poderiam ser tiradas a partir da deficiência de Ce em relação ao La. Portanto, é sugerido por (BAU; DULSKI; MOLLER, 1995) que anomalias de Pr podem ser calculadas usando a relação $Pr/(0,5Ce+0,5Nd)$, onde uma anomalia positiva de Pr poderia indicar baixas concentrações de Ce, assumindo que normalmente não existem anomalias de Pr e Nd. Por outro lado, valores de Ce/Ce^* , se extrapolados de Pr e Nd,

poderiam refletir alto Ce, pois ele contém naturalmente concentrações normalmente mais altas que estes dois elementos. Sendo assim, é preferido calcular anomalias de Ce usando a relação Ce/Ce* (Tabela 15) extrapolando do Pr e Nd, usando a relação $Ce/Ce^* = Ce/(2Pr-1Nd)$ (BAU; DULSKI; MOLLER, 1995) (Tabela 19).

Os resultados indicam valores levemente positivos (1 a 1,2) para as amostras LDO_2A_7, LDO_2A_8, LDO_2A_4, LDO_2A_13 e LDO_2A_10. As amostras LDO_2_4 e LDO_2A_9 indicam valores de anomalia positiva (1,2 a 1,4) e a amostra LDO_2A_11 mostra anomalia fortemente positiva (>1,4). Todos valores resultaram em anomalias positivas de Ce indicando que estes carbonatos podem ter sido afetados por águas fluviais durante a precipitação, pois essas anomalias normalmente estão relacionadas com a entrada de colóides fluviais que, por sua vez, está relacionada à remoção de hidróxido de ferro (FRIMMEL, 2009). Alternativamente, a ausência de uma anomalia negativa de Ce pode refletir baixas concentrações de oxigênio na composição da água do mar neoproterozoica, se comparada a água do mar paleoproterozoica (KOMIYA et al., 2008). Alternativamente, de acordo com (ZHAO; ZHENG; CHEN, 2009), a ausência de anomalias negativas de Ce está relacionada à mistura da água do mar com águas do derretimento das geleiras neoproterozoicas.

O Ce está sujeito mais facilmente a anomalias pois possui mais de um estado de oxidação estável (HENDERSON, 1984). Em águas rasas ocorre um enriquecimento de Ce na água do mar, pois o Ce trivalente é oxidado para o Ce tetravalente (menos solúvel) e, desta forma, fica adsorvido nas partículas (SHOLKOVITZ; LANDING; LEWIS, 1994). O contrário ocorre em águas profundas, que apresentam anomalias negativas de Ce relacionadas à alta solubilidade do elemento. Anomalias negativas de Ce, portanto, estariam relacionadas a águas profundas do mar e anomalias positivas, relacionadas a ambientes proximais de deposição (FRIMMEL, 2009).

Tabela 19: Valores da anomalia de Ce; $Ce/Ce^* = Ce/(2Pr-1Nd)$ (FRIMMEL, 2009).

Anomalia de Ce	
Amostra	Valor
LDO_2_4	1,28
LDO_2A_7	1,07
LDO_2A_8	1,15
LDO_2A_9	1,24
LDO_2A_11	1,51
LDO_2A_4	1,13
LDO_2A_10	1,09
LDO_2A_13	1,13

Fonte: Autor.

5.1.3 Anomalias levemente positivas de Gd

Um problema similar ao anterior existe em quantificar o enriquecimento (ou deficiência) de Gd com os vizinhos intermediários Eu e Tb. O Eu quando ocorre em elevadas concentrações nas águas neoproterozoicas. De acordo com (MICHARD; ALBARÈDE, 1986), isso se deve à entrada de fluidos hidrotermais no sistema. Segundo (BAU; DULSKI; MOLLER, 1995), as anomalias de Gd podem ser calculadas extrapolando o Tb e Dy, sendo $Gd^* = Gd/(2Tb-1Dy)$ (Tabela 20). Os valores das anomalias de Gd se mostraram levemente positivos, exceto nas amostras LDO_2A_9 e LDO_2A_10.

Anomalias levemente positivas em Gd podem estar relacionadas com a entrada de águas fluviais. A remoção dos ETR da água do mar se dá através da adsorção em partículas. Os ligantes orgânicos tendem a ter constantes de formação mais baixas para ^{57}La e ^{64}Gd . Os grupos funcionais de superfície carboxílicos removeriam, portanto, de forma menos eficaz estes

elementos, gerando essas anomalias positivas (DE BAAR; SCHIJF; BYRNE, 1991). Esta interação proposta com partículas biológicas também é suportada pela distribuição vertical e lateral dos ETR, cuja similaridade com os nutrientes sugere um envolvimento no ciclo geoquímico orgânico.

O Gd é frequentemente enriquecido mas, às vezes, apresenta menor concentração relativa ao Eu e Tb, devido à variação na estabilidade do Gd na solução e complexação na superfície (KIM; BYRNE; LEE, 1991). O enriquecimento de Gd na água do mar ocorre principalmente devido à baixa estabilidade do Gd na complexação de partículas (LEE; BYRNE, 1993).

Tabela 20: Tabela mostrando os valores da anomalia de Gd das 8 amostras; $Gd^* = Gd / (2Tb - 1Dy)$ (FRIMMEL, 2009).

Anomalia de Gd	
Amostra	Valor
LDO_2_4	1,016107
LDO_2A_7	1,131361
LDO_2A_8	1,404376
LDO_2A_9	0,688529
LDO_2A_11	0,585294
LDO_2A_4	1,310243
LDO_2A_10	0,890403
LDO_2A_13	1,185544

Fonte: Autor.

Contudo, de acordo com os estudos de (LAWRENCE et al., 2006) as anomalias leves de Gd não são únicas de águas marinhas e estão presentes também em águas fluviais. Conseqüentemente, segundo Lawrence et al (2006), uma fraca anomalia positiva de Gd na maioria das amostras não pode ser considerada diagnóstica de um ambiente deposicional marinho específico.

5.1.4 Anomalias levemente positivas de Eu

A anomalia de Eu foi calculada assumindo $Eu/Eu^* = Eu/0,67Sm+0,33Tb$ (Tabela 21) (FRIMMEL, 2009). A anomalia positiva de Eu encontrada na amostra LDO_2A_7 foi interpretada como contaminação de material detrítico continental rico em Eu, como feldspato – verificado no difratograma da amostra. Esta interpretação é sustentada por (FRIMMEL, 2009) que afirma que o Eu^{2+} é originado pelos processos de intemperismo atuando em rochas fonte, especialmente se estas forem enriquecidas em feldspato e quartzo (KAMBER; WEBB, 2001).

Outra explicação para anomalia positiva de Eu é a contaminação por processos de hidrotermalismo. O potencial de redução do Eu^{3+}/Eu^{2+} em soluções aquosas depende principalmente da temperatura e secundariamente da pressão, pH e tipo de ETR (BAU, 1991). Este comportamento é explicado pelo autor com anomalias positivas de Eu tipicamente encontradas em fluidos hidrotermais ácidos em processo de redução. Contudo, não se observou efeitos de processos de hidrotermalismo nas amostras.

Tabela 21: Valores da anomalia de Eu; $Eu/Eu^* = Eu/(0,67Sm+0,33Tb)$ (FRIMMEL, 2009).

Anomalia de Eu	
Amostra	Valor
LDO_2_4	1,048824
LDO_2A_7	1,564344
LDO_2A_8	0,931165
LDO_2A_9	1,018352
LDO_2A_11	1,018352
LDO_2A_4	1,002767
LDO_2A_10	0,965612
LDO_2A_13	0,898992

Fonte: Autor.

5.1.5 *Anomalia positiva de Y e razão Y/Ho*

Os elementos Y e o Ho ocorrem no estado trivalente de oxidação e seus raios iônicos são semelhantes (SHANNON, 1976). Levando em consideração os raios iônicos, ambos os elementos deveriam apresentar comportamento geoquímico parecido quando relacionados com a profundidade da coluna de água. Contudo, segundo (HØGDAHL; MELSOM; BOWEN, 1968), a razão Y/Ho decresce com a profundidade e é sistematicamente maior do que a registrada em condritos e folhelhos. Os possíveis mecanismos para explicar tal processo incluem (i) fracionamento de material continental quando este entra em contato com a água, (ii) diferenças na solução e comportamento de complexação ou (iii) maior solubilidade do Y em relação ao Ho (BOLHAR et al., 2004).

A abundância relativa de Y pode ser assumida usando a razão Y/Ho. As anomalias positivas de Y que geram razões de Y/Ho em torno de 45 a 60 são as esperadas para carbonatos de origem marinha (LAWRENCE et al., 2006)..

O Ho é removido da água do mar duas vezes mais rápido que Y devido às diferenças do comportamento da superfície de complexação entre estes dois elementos (NOZAKI; ZHANG; AMAKAWA, 1997). Estas características tornam a razão Y/Ho um monitor particular muito útil para identificação de depósitos marinhos e não marinhos (BAU, 1996; NOTHDURFT; WEBB; KAMBER, 2004). Segundo (LAWRENCE et al., 2006) esta razão é uma característica primária da rocha e não sofre influência por contaminação de materiais continentais.

A anomalia fortemente positiva de Y característica de águas marinhas não foi observada em nenhuma das amostras do projeto. As razões Y/Ho das rochas analisadas resultaram em valores abaixo do que era esperado para um carbonato típico marinho (Tabela 22). Assim, para essas amostras, pode-se inferir uma mistura de águas oceânicas e fluviais.

Tabela 22: Razões Y/Ho e Y/Ho_{SN} das 8 amostras analisadas. (SN=Normalizado no padrão PAAS)

Razões Y/Ho		Razões Y/Ho _{SN}
LDO_2_4	31,14	1,012143
LDO_2A_7	29,64	0,963393
LDO_2A_8	31,57	1,026071
LDO_2A_9	28,0	0,91
LDO_2A_11	37,4	1,2155
LDO_2A_4	31,38	1,019688
LDO_2A_10	29,09	0,945455
LDO_2A_13	30,3	0,98475

Fonte: Autor.

5.1.6 Concentração de ETR leves em relação aos pesados

Rochas carbonáticas originadas por precipitação química da água do mar moderna apresentam uma concentração menor de ETR leves em relação aos médios e pesados. Com o objetivo de verificar esse parâmetro, os autores (FRIMMEL, 2009; NOTHDURFT; WEBB; KAMBER, 2004) utilizam a razão Nd/Yb para calcular a relação da concentração entre ETR leves aos médios e pesados. Os valores da razão Nd/Yb dos carbonatos analisados encontram-se acima de 0,5 (Tabela 23). Para carbonatos de origem marinha e sem influências de contaminações, os autores inferem normalmente valores abaixo de 0,5. Nas amostras analisadas verifica-se que todos os valores são superiores ao limite estabelecido. O aumento desta relação está associado com a entrada de partículas coloidais continentais (FRIMMEL, 2009; NOTHDURFT; WEBB; KAMBER, 2004). Os resultados levam, portanto, à classificação dessas amostras como contaminadas provavelmente por material terrígeno transportado por águas provenientes do continente.

Tabela 23: Razões Nd/Yb (FRIMMEL, 2009).

Nd/Yb	
Amostra	Valor
LDO_2_4	1,664
LDO_2A_7	2,329
LDO_2A_8	0,79
LDO_2A_9	1,081
LDO_2A_11	0,915
LDO_2A_4	1,83
LDO_2A_10	1,414
LDO_2A_13	1,165

Fonte: Autor.

A abundância absoluta e relativa dos ETR é controlada por reações de competição envolvendo a afinidade de elementos com as partículas em suspensão e com a complexação dos ligantes na água do mar (SHOLKOVITZ; LANDING; LEWIS, 1994). Devido ao progressivo preenchimento da camada *f* de elétrons, o raio iônico diminui dos ETR leves para os pesados, efeito referido como contração dos lantanídeos. Este processo afeta, por sua vez, o comportamento de complexação dos ETR, com os mais leves formando complexos com os íons de carbonato em menor proporção do que os ETR pesados (LEE; BYRNE, 1993). Como resultado, a proporção de ETR livres disponível para absorção e adsorção da superfície diminui de La para Lu. À medida que as partículas se depositam em meio aquoso, os ETR leves e moderados estão sendo preferencialmente adsorvidos enquanto o ETR mais pesado permanece em solução, ocasionando o esgotamento dos leves e moderados em relação aos pesados. Ao mesmo tempo, a preferência geoquímica para formar complexos carbonáticos aumenta do La para o Lu (SHOLKOVITZ; LANDING; LEWIS, 1994).

5.2 Alterações Sin-deposicionais

Para que uma partícula química seja representativa da composição química global da água do mar de determinado período, é fundamental que ela seja precipitada a partir desta água (FRIMMEL, 2010). No caso de sedimentos químicos e bioquímicos precipitados em mar aberto, esse requisito normalmente é satisfeito. Contudo, em plataformas carbonáticas próximas do continente, é comum haver entrada de partículas originadas pela erosão das rochas continentais. As partículas podem ser argilominerais, zircão, quartzo ou até mesmo sedimentos carbonáticos, e podem alterar o sinal isotópico primário. Segundo (NOTHDURFT; WEBB; KAMBER, 2004), a forma mais crítica de contaminação na razão isotópica inicial de precipitação é a constituição de material detrítico continental. Segundo os autores, apenas 2% de contaminação é capaz de gerar mudanças significativas na anomalia dos elementos. Por conseguinte, a fim de rastrear possíveis contaminações, foram definidos alguns parâmetros (FRIMMEL, 2009):

- As concentrações de Zr devem ser menores que 4 ppm; e
- Concentrações de Al_2O_3 , Th e SiO_2 devem ser baixas (nenhum limite estabelecido),

5.2.1 Concentrações de Zr, Th, Al_2O_3 e SiO_2

As concentrações de Zr são utilizadas como boas monitoras de contaminação continental em rochas carbonáticas, pois rochas continentais são ricas neste elemento (FRIMMEL, 2009). Similarmente, as concentrações de Al, Th, Si e Fe são usadas como bons monitores de contaminação por material continental (FRIMMEL, 2009), pois contaminação por terrígenos, principalmente argilominerais, pode afetar o sinal isotópico (NOTHDURFT; WEBB; KAMBER, 2004). Os resultados para concentração desses elementos estão

representados no capítulo anterior, mas, a fim de facilitar a discussão dos dados, as concentrações dos elementos-chave para análises de contaminação por material terrígeno estão novamente referidas na Tabela 24.

Tabela 24: Concentrações dos elementos-chave para análises de contaminação continental em rochas carbonáticas (Zr e Al₂O₃, Th, SiO₂ e Fe₂O₃).

	Zr (ppm)	Al ₂ O ₃ (%)	Th (ppm)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
LDO2_1	40,30	0,11		6,87	0,06
LDO2_2	74,80	1,99		16,73	0,69
LDO2_3	58,30	0,00		1,37	0,00
LDO2_4	83,90	0,00	<0,1	1,49	0,07
LDO_2A_1	69,50	1,46		8,85	0,56
LDO_2A_2	45,70	0,55		10,08	0,15
LDO_2A_3	58,80	0,00		2,09	0,00
LDO_2A_4	99,50	0,14	1,3	5,07	0,09
LDO_2A_5	84,50	0,10		3,89	0,17
LDO_2A_7	32,40	0,18	0,1	11,52	0,16
LDO_2A_8	124,20	0,20	<0,1	1,92	0,09
LDO_2A_9	141,40	0,00	<0,1	1,82	0,02
LDO_2A_10	64,50	0,78	1,20	7,05	0,11
LDO_2A_11	45,30	0,00	<0,1	3,74	0,05
LDO_2A_12	538,40	0,77		6,29	0,18
LDO_2A_13	72,6	0,42	0,7	6,36	0,11

Fonte: Autor.

É possível identificar que as concentrações de Zr para todas as amostras estão acima do limite estabelecido (4 ppm). As concentrações de Al₂O₃ (%) e de Fe₂O₃(%) estão baixas, concordando com a ausência de argilominerais nos difratogramas na fração < 4 µm. As

concentrações de SiO₂ (%) estão elevadas em sete das amostras analisadas e condizem com a indicação de quartzo dos difratogramas e porcentagens observadas nas lâminas.

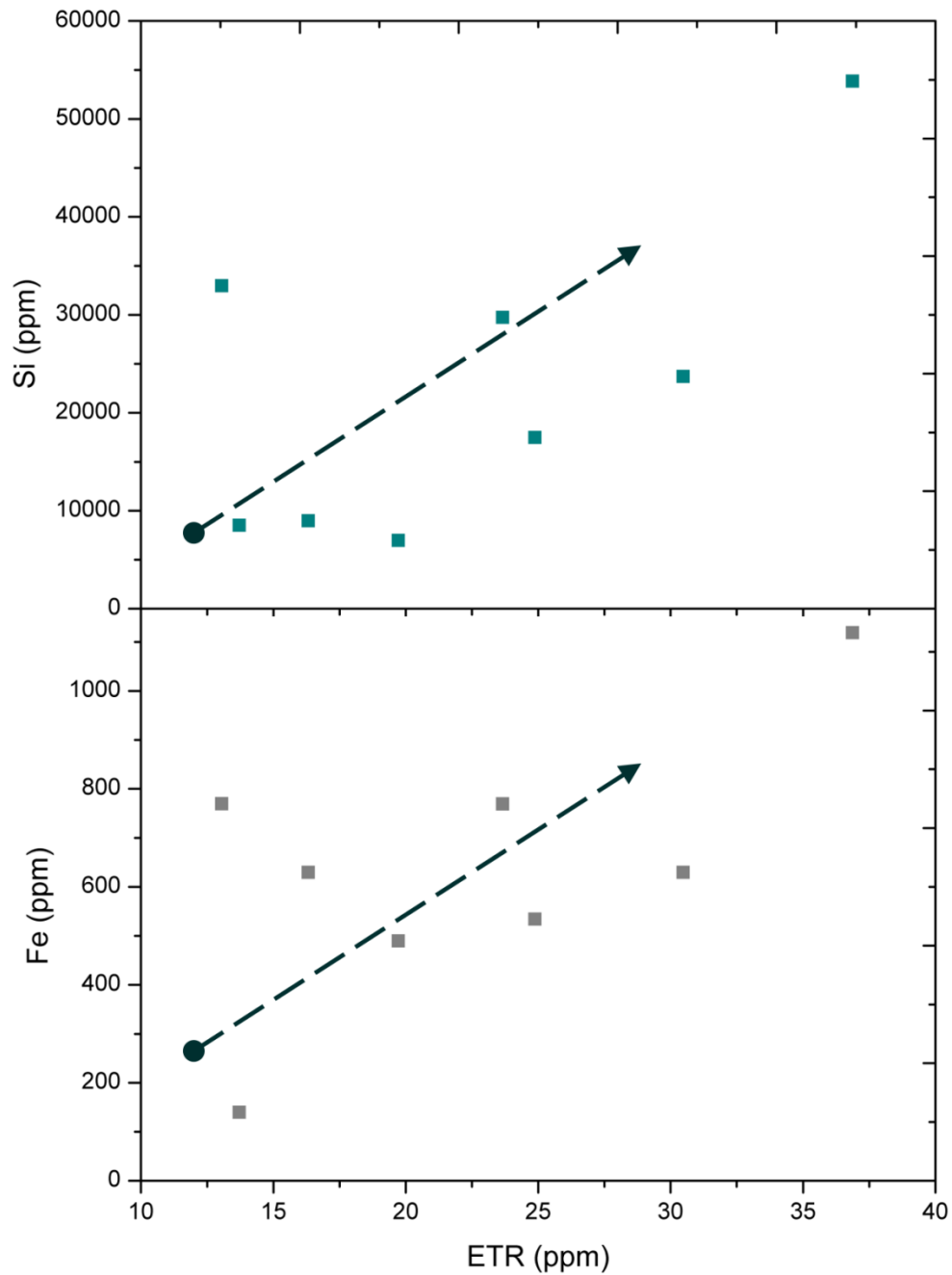
As altas concentrações de Zr (ppm) e SiO₂ (%) indicam a entrada de terrígenos no sistema. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de zero e as altas concentrações desses elementos sugerem que as amostras analisadas foram precipitadas concomitante à entrada de carbonatos erodidos e/ou de material terrígeno oriundos da erosão nas proximidades do sítio deposicional.

As baixas concentrações de Fe e Al mostram que não há contaminações significativas por argilominerais, fator confirmado pelo resultado obtido com as análises por difração de raios X.

As características citadas são sustentadas pelos carbonatos apresentarem anomalias de ETR indicativas de águas rasas com as anomalias de Ce, Gd e Y, depleção dos ETR leves em relação aos pesados.

Uma explicação para a entrada de material continental por rios nas rochas carbonáticas pode ser representada pela relação das concentrações de Fe e Si com os teores de ETR. A entrada de materiais ricos em Fe e Si aumenta a concentração de alguns ETR, reforçado também pela presença de uma anomalia positiva de Ce. Segundo (FRIMMEL, 2009), Fe-coloides e Si em águas fluviais têm uma relação direta com o aumento de ETR totais como ilustrado pela Figura 30.

Figura 28: Relação dos teores de ETR totais (ppm) com as concentrações de Fe (ppm) e Si (ppm). É possível visualizar que há uma relação direta com o aumento das concentrações de Fe e Si, e a entrada de terrígenos na plataforma carbonática, sugerida também pelo aumento da concentração dos ETR.



Fonte: Autor.

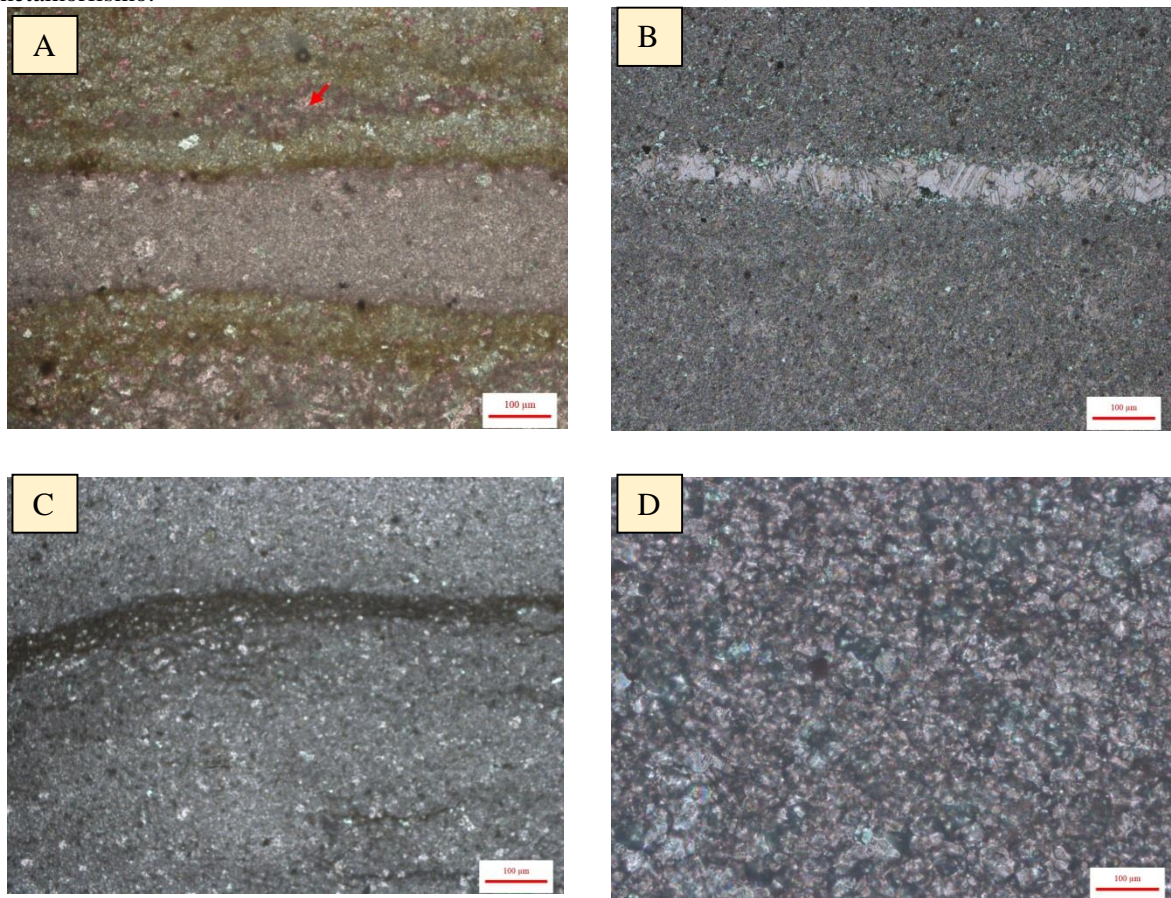
5.3 Alterações Pós-deposicionais

Após a deposição e o soterramento dos sedimentos, os calcários estão sujeitos a diagênese e metamorfismo (PRESS et al., 2006). A interação entre o calcário e os fluidos diagenéticos e metamórficos pode alterar a razão isotópica (FRIMMEL, 2010). Levando em consideração que os carbonatos são neoproterozoicos, a atenção deve ser redobrada, tendo em vista que normalmente há a presença de metamorfismo de baixo grau (FRIMMEL, 2010).

As lâminas delgadas estudadas evidenciaram diversos processos diagenéticos. Os processos que controlam a micritização nos carbonatos antigos ainda são discutidos atualmente, mas basicamente podem envolver dois processos: (i) organomineralização, conhecida como automicrita, formada através de interação das cianobactérias com os sedimentos (BURNE; MOORE, 1987) ou (ii) os sedimentos finos inorgânicos são liberados diretamente da coluna da água (PRESS et al., 2006). Em algumas lâminas estudadas foram verificados aspectos que somam à interpretação de deposição por processos de organomineralizações, como texturas microgrumosa e micropeloidal. Entretanto, na maioria das lâminas essa textura não foi claramente reconhecida. Alguns peloides descritos foram provavelmente ooides ou oncolitos que perderam sua forma concêntrica durante a diagênese. Estas intercalações estão parcialmente neomorfizadas nas suas proximidades e indicam uma compactação química. Os calcários, em geral, estão totalmente ou quase que totalmente recristalizados e parcialmente dolomitizados. A dolomitização se concentra nas laminações e foram encontrados também microfraturas e filmes de dissolução cortando a laminação, por vezes preenchidos por calcita e dolomita espática. Em geral, as rochas se mostraram de difícil descrição devido às alterações diagenéticas como, por exemplo, recristalização, que comprometem o reconhecimento da textura original da rocha. (Fig.31). É sabido que as modificações químicas causadas pela diagênese são acompanhadas de mudanças texturais nas rochas carbonáticas como a recristalização, neomorfismo e cimentação por mosaico grosso.

As modificações químicas causadas pela diagênese são acompanhadas de mudanças texturais nas rochas carbonáticas como a recristalização, neomorfismo e cimentação por mosaico grosso (Fig.31).

Figura 29: Fotomicrografia de 4 amostras ilustrando os processos pós-deposicionais. Em (A), amostra LDO_2A_8, é possível verificar que ao aplicar alizarina as laminações que eram escuras evidenciaram a presença de dolomita (branca) e na matriz da rocha há predominância de calcita espática (rosado). Em (B), amostra LDO_2A_7, notar fratura preenchida por calcita espática. Em (C), onde foi aplicada alizarina, não houve coloração e, portanto, a amostra LDO_2A_4 apresenta rocha totalmente dolomitizada. Em (D), amostra LDO_2_3, notar que a textura da rocha exibe contatos poligonais indicativos de diagênese intensa, mas sem evidências diretas de metamorfismo.



Fonte: Autor.

A interação entre essas rochas e fluidos intersticiais ao longo da diagênese e metamorfismo aumenta as razões Mn/Sr, Fe/Sr e também diminui as razões isotópicas de oxigênio e carbono. As razões isotópicas de oxigênio são mais vulneráveis a modificação isotópica durante a diagênese, levando em consideração que nos fluidos diagenéticos predomina ^{16}O e então são mais suscetíveis a altas temperaturas (HUDSON, 1977). As razões isotópicas de carbono são menos vulneráveis, mas as mudanças também podem acontecer

devido à presença da matéria orgânica nas águas meteóricas ou com o sedimento (BRASIER et al., 1996).

Portanto, para verificar a existência de alterações pós-deposicionais, (FRIMMEL, 2010) propõe que rochas sem alteração do sinal isotópico devem apresentar razões de $Mn/Sr < 2$ e $Fe/Sr < 50$ e os valores de $\delta^{18}O$ devem ser menores que 10‰ (FRIMMEL, 2010).

5.3.1 Razões Mn/Sr e Fe/Sr

O estudo dos (i) coeficientes de partição dos elementos, (ii) relações de água/rocha, (iii) coeficientes de distribuição, (iv) coeficientes de fracionamento, (v) porosidade, (vi) química de águas meteóricas intersticiais e (vii) comportamento dos elementos em sistema aberto *versus* fechado na diagênese sugerem o comportamento elementar durante a estabilização diagenética (BANNER, Jay L.; HANSON (BANNER; HANSON, 1990).

Os processos de alteração da razão isotópica podem incluir transformações eodiagenéticas, interações de fluidos na diagênese tardia, atividade hidrotermal e metamorfismo. Como não é possível avaliar estes processos independentemente, é necessário atender a indicadores empíricos que indiquem essas alterações pós-deposicionais como, por exemplo, as razões de Mn/Sr, Fe/Sr e Mg/Ca. A percolação de águas meteóricas durante a diagênese diminui as concentrações de Sr, Na e Mg e aumenta Mn, Fe e Zr em carbonatos alterados (BRAND; VEIZER, 1980). As razões de Mn/Sr na água do mar moderna são muito baixas, em torno de 10^{-5} (HOLLAND, 1978), mas em águas de poços geotérmicos esta razão é de até 3 (KHARAKA et al., 1977).

As razões de Mn/Sr, Fe/Sr e Mg/Ca, e também os teores dos elementos Rb, Sr, Mn, Fe, Ca e Mg em partes por milhão, ppm, obtidos no presente estudo estão expostos na Tabela 25.

Tabela 25: Teores dos elementos Rb, Sr, Mn, Fe, Ca e Mg em partes por milhão, ppm, e valores das razões Mn/Sr, Fe/Sr e Mg/Ca.

Amostras	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Mn/Sr	Fe/Sr	Mg/Ca
LDO2_1	nd	309,90	--	419,6 4	33762 4	20026,2 4	--	1,3541 1	0,059315
LDO2_2	4,80	468,40	77,45	4825, 86	22741 8	70514,0 8	0,16535	10,302 9	0,310064
LDO2_3	nd	481,80	0	0	37771 9	10073,4 4	0	0	0,026669
LDO2_4	nd	688,30	0	489,5 8	36649 8	18216,6 4	0	0,7112 9	0,049705
LDO_2A_1	nd	465,60	77,45	3916, 64	25021 6	78536,6 4	0,16535	8,4120 3	0,313875
LDO_2A_2	nd	342,10	--	1049, 1	25114 6	72745,9 2	--	3,0666 5	0,289656
LDO_2A_3	nd	485,50	0	0	37843 4	10194,0 8	0	0	0,026938
LDO_2A_4	nd	817,70	--	629,4 6	35870 8	5368,48	--	0,7697 9	0,014966
LDO_2A_5	0,00	694,60	0	1188, 98	36013 7	15381,6	0	1,7117 5	0,04271
LDO_2A_7	nd	236,50	--	1119, 04	33476 5	11460,8	0,65497	4,7316 7	0,034235
LDO_2A_8	nd	1025,7 0	154,90	629,4 6	35577 8	20870,7 2	0	0,6136 9	0,058662
LDO_2A_9	nd	1187,2 0	0	139,8 8	37693 3	10375,0 4	0	0,1178 2	0,027525
LDO_2A_10	nd	493,20	0	769,3 4	34570 0	4041,44	--	1,5598 9	0,011691
LDO_2A_11	0,00	369,40	--	0	38415 1	4584,32	0	0	0,011934
LDO_2A_12	23,50	78,70	0	1258, 92	28044 8	77330,2 4	--	15,996 4	0,275738
LDO_2A_13	nd	565,70	--	769,3 4		23404,1 6	--	1,3599 8	0,072003

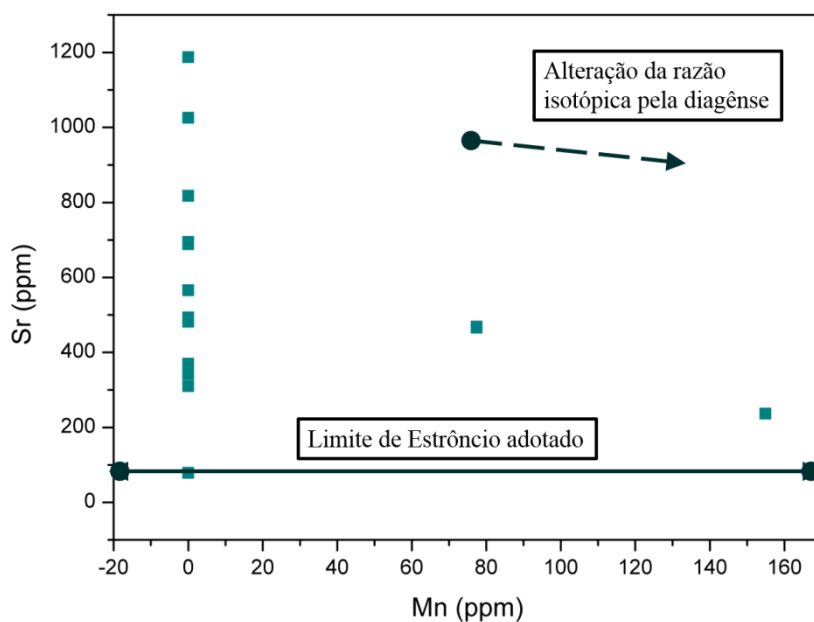
Fonte: Autor.

Todas as amostras têm valores das razões Mn/Sr menores que 2 e Fe/Sr menores que 50, compatíveis com valores sem alterações pós-deposicionais da razão isotópica, como proposto por (FRIMMEL, 2009). A evolução da interação de fluidos diagenéticos com as rochas carbonáticas pode ser avaliada com a relação dos elementos traços Mn e Sr devido aos seus diferentes coeficientes de partição ($K_{Sr} = 0,05$ e $K_{Mn} = 30$) (BRAND; VEIZER, 1980). Os coeficientes de partição de Sr e Mn (K_{Sr} e K_{Mn}) entre calcita e soluções aquosas resultam na razão $K_{Mn}/K_{Sr} = 2 \times 10^3$ (LORENS, 1981). Portanto, o Mn tem 2.000 vezes maior possibilidade

de entrar na estrutura da calcita durante a diagênese. Devido a este fator, a razão Mn/Sr é um indicador sensível da alteração de carbonatos marinhos (POPP; ANDERSON; SANDBERG, 1986; VEIZER et al., 1983).

Calcitas não diagenéticas são usualmente ricas em Sr e pobres em Mn, enquanto calcitas diagenéticas são pobres em Sr e ricas em Mn. Devido a essa grande diferença nos coeficientes de partição do Sr e do Mn, a abundância de Sr nos carbonatos será afetada durante a recristalização com uma razão fluido/rocha menor do que uma abundância de Mn, por exemplo. Recristalização durante a transição aragonita-calcita pode causar perda de Sr (KATZ et al., 1972). O diagrama de Sr vs. Mn (Fig. 32) fornece, portanto, uma boa discriminação entre a interação fluido-rocha e os componentes finais do processo diagenético.

Figura 30: Diagrama Mn versus Sr. Os limites do gráfico estão fora do campo de alterações pós-deposicionais significativas. Admite-se, segundo (DERRY; KAUFMAN; JACOBSEN, 1992), um limite de concentrações de Sr maiores que 150 ppm para confiabilidade.



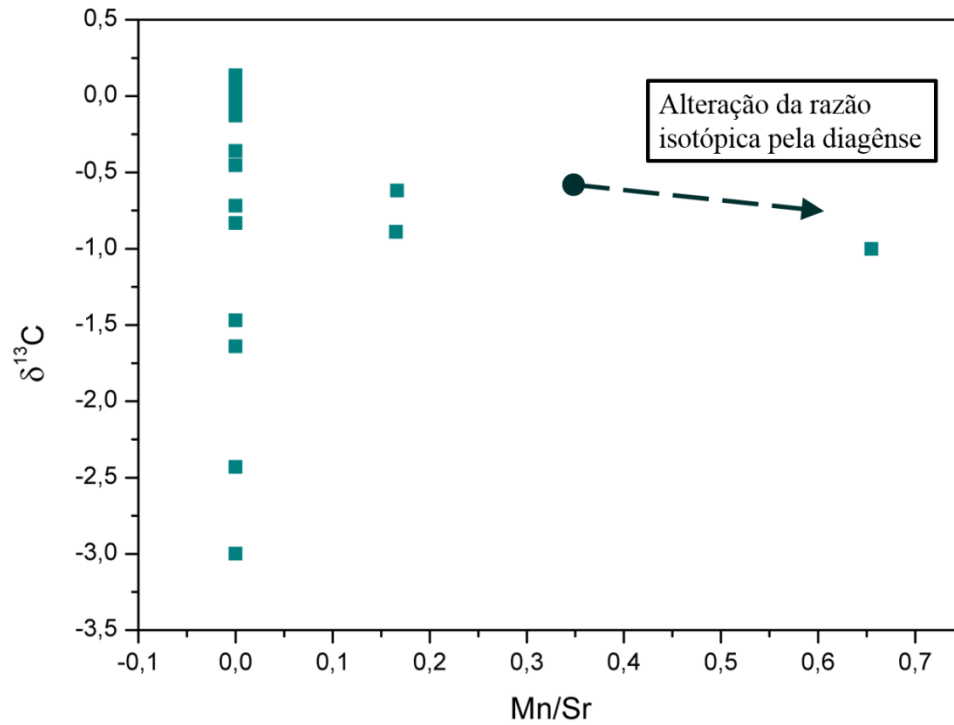
Fonte: Autor.

Neste diagrama, é possível visualizar que as concentrações de Sr variaram de 78 até 1187 e as de Mn de 0 até 154, 90. Para ser considerada calcita diagenética, as concentrações de Mn deveriam variar em média de 1500 a 2500 ppm (BANNER; HANSON, 1990).

A transição de micrita para calcita microcristalina é evidenciada pela cimentação por mosaico de textura grossa e também pela presença de calcita espática. A razão isotópica da calcita eodiagenética pode ficar retida durante a dolomitização na diagênese segundo estudos que acharam razões isotópicas similares em ambas as porções, dolomíticas e calcíticas (FRIMMEL, 2010). Estudos realizados por (FRIMMEL, 2009) em carbonatos dolomitizados e não dolomitizados revelaram que não há diferenças sistemáticas no padrão dos ETR em amostras dolomitizadas e não dolomitizadas. Nenhuma relação pôde ser observada entre a dolomitização e a abundância de ETR (BANNER; HANSON; MEYERS, 1988).

Segundo (JACOBSEN; KAUFMAN, 1999), os valores das amostras referente a relação de $\delta^{13}\text{C}$ x Mn/Sr (Fig. 33) encontram-se em um campo no gráfico onde há atuação de recristalização, mas não o suficiente para mudar a razão isotópica. Conforme verificado na Figura 33, as amostras analisadas apresentam uma relação entre as razões de Mn/Sr e $\delta^{13}\text{C}$ baixa, o que sugere que possivelmente os valores de $\delta^{13}\text{C}$ permaneceram baixos nas amostras analisadas desde a época da precipitação. Analisando os valores referente às amostras do gráfico conclui-se que, de acordo com (JACOBSEN; KAUFMAN, 1999), as amostras possuem uma assinatura isotópica não afetada significativamente por processos pós-deposicionais.

Figura 31: Gráfico mostrando que os valores podem ser considerados sem alterações pós-depositivas significativas de acordo com os parâmetros de (JACOBSEN, Stein B.; KAUFMAN, Alan J.,). Valores alterados mostrariam razões Mn/Sr de até 15.



Fonte: Autor.

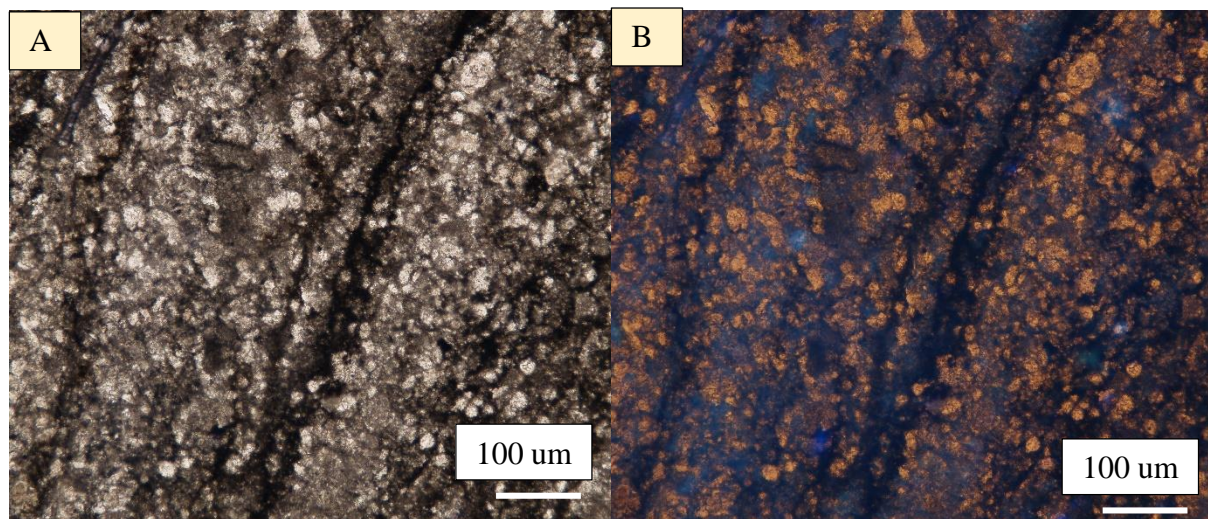
5.3.2 *Oxidação diagenética*

A alteração do $\delta^{13}\text{C}$ devido à oxidação diagenética da matéria orgânica ou CH_4 é causada pela incorporação de matéria orgânica nas rochas. A matéria orgânica é enriquecida em ^{12}C e empobrecida em ^{13}C . Assim, a presença de matéria orgânica nas rochas carbonáticas calcíticas e dolomíticas pode causar uma alteração substancial na razão isotópica de carbono (FRIMMEL, 2010).

Análises isotópicas de rochas com evidências de atividade microbiana podem revelar altas variações no $\delta^{13}\text{C}$. Essa evidência geoquímica, segundo JIANG; KENNEDY; CHRISTIE-BLICK, 2003, pode estar relacionada com a infiltração do metano nos sedimentos marinhos. Outra evidência desse processo é a inversa correlação com o $\delta^{18}\text{O}$, que indica que os valores mais negativos de $\delta^{13}\text{C}$ se aproximam de uma assinatura primária. Dessa forma, as variações isotópicas são consistentes tanto com a atividade microbiana, mediante a metabolização do metano, ou com a decomposição de hidratos de gás durante a diagênese (HALVERSON et al., 2005).

A análise de fluorescência em lâminas delgadas do presente projeto foi utilizada para identificar a presença de matéria orgânica. Apesar das irregularidades das laminações e de texturas microgrumosa e micropeloidal indicarem atividade microbiana, não foi detectada matéria orgânica nas laminações irregulares das lâminas. Dessa forma, as laminações irregulares foram então interpretadas como estilólitos (Fig.34).

Figura 32: Fotomicrografia em (A) laminação milimétrica regular contínua da amostra LDO_2_2. Em (B) a mesma porção da lâmina com a técnica de fluorescência aplicada, evidenciando que não há matéria orgânica nas laminações das rochas estudadas e sim a atuação de compactação química formando os estilólitos. A presença de matéria orgânica deveria mostrar cores azul claro (que está somente presente nos cristais recristalizados, que normalmente mostram essa coloração).



Fonte: Autor.

6. CONCLUSÕES

O desenvolvimento do presente estudo possibilitou avaliar os parâmetros pré, sin e pós-deposicionais capazes de influenciar a confiabilidade do registro da razão isotópica de carbono e oxigênio de rochas carbonáticas neoproterozoicas da Formação Salitre (Grupo Una, Supergrupo São Francisco), Bacia de Irecê (BA).

As tendências pré-deposicionais esperadas para que se considerassem as amostras analisadas sem alteração isotópica eram (i) anomalias fortemente positivas de La, (ii) anomalias negativas de Ce, (iii) anomalias levemente positivas de Gd, (iv) forte anomalia de Y, (v) altas razões Y/Ho e (vi) um empobrecimento de ETR leves em relação aos pesados. Os parâmetros sin-deposicionais indicativos da presença de sinal isotópico primário nas amostras foram teores de Zr > 4 ppm e baixas concentrações de Al e Th. Para os parâmetros pós-deposicionais que sugerem modificação no sinal isotópico por metamorfismo e diagênese admitiram-se razões Mn/Sr < 2 e Fe/Sr < 50.

Os resultados obtidos referentes às análises dos parâmetros pré-deposicionais indicam (i) anomalias fortemente positivas de La, (ii) anomalias levemente positivas de Ce, (iii) anomalias levemente positivas de Gd, (iv) ausência de forte anomalia de Y e consequente (v) razão Y/Ho baixa, além (vi) maior concentração de ETR leves em relação aos pesados.

Os dados acima relatados, as anomalias de La/La*, Ce/Ce* e Gd/Gd* e as razões Nd/Yb_{SN} e Y/Ho verificadas sugerem a influência de descargas de águas fluviais na diluição ou modificação nas taxas de evaporação, compatíveis com ambiente proximal de plataforma carbonática, que diante destas modificações não corresponde a composição isotópica global do oceano em questão

Quanto às alterações sin-deposicionais, os teores obtidos para Zr foram, > 4ppm, e as concentrações de Al e Th obtidas foram relativamente baixas. Concentrações de Zr (ppm) resultaram acima do limite pré-estabelecido – que é de < 4 ppm –, sugerindo a ocorrência de contaminação por material detrítico continental.

As razões Mn/Sr e Fe/Sr mostraram valores dentro do limite de modificação isotópica para parâmetros pós-deposicionais. Com adição das informações oriundas das descrições

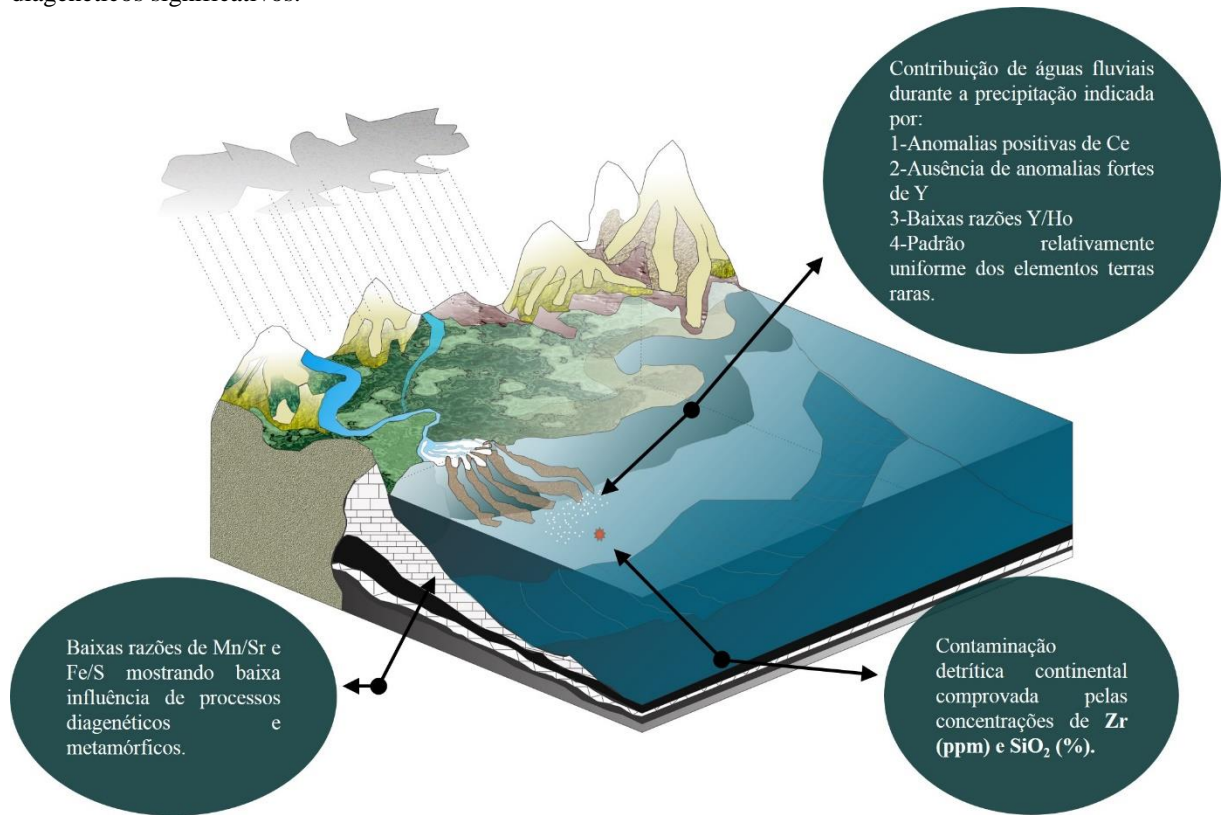
petrográficas foi possível inferir que as amostras estão em um intervalo de ação da diagênese que não interfere significativamente no sinal das assinaturas isotópicas primárias, ou seja, estão em um intervalo sem alterações pós-deposicionais. As interpretações dos difratogramas de raios X foram compatíveis com a composição mineral encontrada nas descrições petrográficas. As rochas são constituídas de calcita, dolomita, quartzo e, muito raramente, há a presença de feldspato. Todas lâminas delgadas estudadas passaram por processos de dolomitização e recristalização. As rochas evidenciaram somente calcita na fração $<4 \mu\text{m}$ e não há indícios de argilominerais.

Dada a importância e questionamentos existentes em relação à temática explorada no presente estudo, sugere-se para as próximas pesquisas:

1) Analisar a razão $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ para contribuir com a criação de um modelo de evolução química dos fluidos diagenéticos que afetaram essas rochas e para estabelecer possíveis correlações estratigráficas, tendo em vista que esta razão é mais precisa e confiável para determinação de idades indiretas.

Estudos como o proposto nessa pesquisa são limitados em parte devido ao problema de extrapolar a composição química da água do mar para o Neoproterozoico e, em parte, devido à escassez de dados e/ou a baixa qualidade de dados paleogeográficos e paleoambientais existentes para essa era. Contudo, diante dos objetivos propostos, os parâmetros guias para determinar viabilidade da utilização do $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ foram demonstrados e discutidos com sucesso.

Figura 33: Ambiente deposicional próximo a linha de costa sugerido para as rochas da Formação Salitre. A razão isotópica foi afetada por entrada de águas fluviais ricas em terrígenos e não foi modificada por processos diagenéticos significativos.



Fonte: Autor.

7. APÊNDICE

Tabela 26: Médias e desvios padrão calculados para as razões de todas as amostras do projeto.

Nd/Yb _{SN}	La/La*	Ce/Ce*	Gd/Gd*	Y/Ho	Zr (ppm)	Al ₂ O ₃ (%)	δ ¹⁸ O	Mn/Sr	Fe/Sr
1,39 ±0,48	3,88± 1,64	1,20±0,1 3	1,02±0,2 7	31,06 ±2,65	102,13 ±116,19	0,42±0,56	-8,78 ±0,96	0,32 ±0,23	3,16 ±4,43

ROTEIRO DE DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA

AMOSTRA: _____

1. Cor (Rock Collor Chart)

2. Estrutura

- Maciça
 Estratificação (>1cm)
 Laminação (<1cm)[
 Outras _____
 Regular Irregular Centimétrica
 Milimétrica Contínua Descontínua
 Paralela Cruzada Cavalgante
 Lenticular

3. Textura (FOLK, 1962)

- até 0,008mm (calilutito muito fino)
 de 0,08 até 0,016mm(calilutito fino)
 de 0,016 até 0,031mm(calilutito médio)
 de 0,031 até 0,062mm(calilutito grosso)
 de 0,062 até 0,125mm(calcarenito muito fino)
 de 0,125 até 0,25mm (calcarenito fino)
 de 0,25mm até 0,5mm (calcarenito médio)
 de 0,5 até 1mm (calcarenito grosso)
 de 1 até 4mm (calcirrudito fino)
 de 4 até 16mm(calcirrudito médio)
 de 16 até 64mm(calcirrudito grosso)
 maior que 64mm (calcirrudito muito grosso)

4.Fábrica _____

Empacotamento

- Frouxo
 Normal
 Apertado

5.Composição Primária

___% Calcita ___% Dolomita
 ___% Quartzo ___% Feldspato
 ___% Calci/Dolo espática

Outros _____

Aloquímicos

6. Diagênese

- Micritização _____
 Recristalização _____
 Dolomitização _____
 Dissolução _____
 Cimentação _____

7.Porosidade(CHOQUETTE; PRAY, 1970) _____

8.Classificação (DUNHAM, 1962)

-Componentes originais não ligados organicamente durante a deposição

-Menos que 10% dos componentes maiores que 2mm

-Contém lama carbonática

-Suportado pela matriz

Mudstone Wackstone

Tabela 27: Análises solicitadas pelo formando.

Laboratório	Análises solicitadas	Análises atendidas
Laboratório de Difração de Raios X	14	14
Laboratório de Fluorescência de Raios X	16	16
Laboratório de Preparação de Amostras e Laminação	4	4

8. REFERÊNCIAS

ALIBO, Dia Sotto; NOZAKI, Yoshiyuki. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 63, n. 3, p. 363–372, 1999.

ALKMIM, F. F.; CHEMALE JR, F.; ENDO, I. A deformação das coberturas proterozóicas do Cráton do São Francisco e o seu significado tectônico. **Revista da escola de Minas**, [s. l.], v. 49, n. 1, p. 22–38, 1996.

ALKMIM, Fernando Flecha et al. Arcabouço tectônico do Cráton do São Francisco-uma revisão. **O Cráton do São Francisco**, [s. l.], v. 1, p. 45–62, 1993.

ALLÈGRE, Claude J. **Isotope geology**. [s.l.] : Cambridge University Press Cambridge, 2008.

ALVES, D. B. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da Petrobrás. **Boletim de Geociências da PETROBRÁS**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 157–175, 1987.

BANNER, Jay L.; HANSON, G. N.; MEYERS, W. J. Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): Implications for REE mobility during carbonate diagenesis. **Journal of Sedimentary Research**, [s. l.], v. 58, n. 3, 1988.

BANNER, Jay L.; HANSON, Gilbert N. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 54, n. 11, p. 3123–3137, 1990.

BARBOSA, J. S. F. et al. Geologia da Bahia, Pesquisa e Atualização. **Salvador, CBPM, Série publicações especiais**, [s. l.], v. 1, p. 559p, 2012.

BARBOSA, Johildo S. F.; SABATÉ, Pierre. Geological features and the Paleoproterozoic collision of four Archean crustal segments of the São Francisco Craton, Bahia, Brazil: a synthesis. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, [s. l.], v. 74, n. 2, p. 343–359, 2002.

BAU, M.; DULSKI, PETER; MOLLER, P. Yttrium and holmium in South Pacific seawater: vertical distribution and possible fractionation mechanisms. **Oceanographic Literature Review**, [s. l.], v. 11, n. 42, p. 955, 1995.

BAU, Michael. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 93, n. 3–4, p. 219–230, 1991.

BAU, Michael. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, [s. l.], v. 123, n. 3, p. 323–333, 1996.

BOLHAR, Robert et al. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. **Earth and Planetary Science Letters**, [s. l.], v. 222, n. 1, p. 43–60, 2004.

- BRAND, Uwe; VEIZER, Jan. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system--1: Trace elements. **Journal of Sedimentary Research**, [s. l.], v. 50, n. 4, 1980.
- BRASIER, M. D. et al. Integrated chemo-and biostratigraphic calibration of early animal evolution: Neoproterozoic–early Cambrian of southwest Mongolia. **Geological Magazine**, [s. l.], v. 133, n. 4, p. 445–485, 1996.
- BURNE, Robert V; MOORE, Linda S. Microbialites: organosedimentary deposits of benthic microbial communities. **Palaios**, [s. l.], p. 241–254, 1987.
- CHOQUETTE, Philip W.; PRAY, Lloyd C. Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. **AAPG bulletin**, [s. l.], v. 54, n. 2, p. 207–250, 1970.
- CIENFUEGOS, Freddy; VAITSMAN, Delmo S. **Análise instrumental**. [s.l.] : Interciência, 2000.
- COHEN, K. M. et al. The ICS international chronostratigraphic chart. **Episodes**, [s. l.], v. 36, n. 3, p. 199–204, 2013.
- CRAIG, Harmon. The geochemistry of the stable carbon isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 3, n. 2–3, p. 53–92, 1953.
- DE ALMEIDA, F. F. M. O cráton do São Francisco. **Revista Brasileira de Geociências**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 349–364, 2017.
- DE BAAR, H. J. W.; SCHIJF, J.; BYRNE, R. H. Solution chemistry of the rare earth elements in seawater. **Eur. J. Solid State Inorg. Chem**, [s. l.], v. 28, p. 357–373, 1991.
- DE SOUZA, Samuel Leal; BRITO, Paulo César Raimundo; SILVA, Raymundo Wilson Santos. **Estratigrafia, sedimentologia e recursos minerais da Formação Salitre na Bacia de Irecê, Bahia**. [s.l.] : Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM), 1993.
- DERRY, Louis A.; KAUFMAN, Alan J.; JACOBSEN, Stein B. Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: evidence from stable and radiogenic isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 56, n. 3, p. 1317–1329, 1992.
- DOMINGUEZ, José Maria Landim; DA SILVA PINTO BITTENCOURT, Abílio Carlos. Regional Assessment of Long-term Trends of Coastal Erosion in Northeastern Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, [s. l.], v. 68, n. 3, p. 326–371, 1996.
- DREVER, James I. **The geochemistry of natural waters**. [s.l.] : prentice Hall Englewood Cliffs, 1988. v. 437
- DUNHAM, Robert J. Classification of carbonate rocks according to depositional textures. [s. l.], 1962.
- ELDERFIELD, H. et al. The oceanic chemistry of the rare-earth elements. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, [s. l.], p. 105–126, 1988.
- EMILIANI, C.; EDWARDS, G. Tertiary ocean bottom temperatures. **Nature**, [s. l.], v. 171, n. 4359, p. 887–888, 1953.
-

- FOLK, Robert L. Spectral subdivision of limestone types. [s. l.], 1962.
- FRIMMEL, H. E.; FÖLLING, P. G.; ERIKSSON, P.Gt. Neoproterozoic tectonic and climatic evolution recorded in the Gariiep Belt, Namibia and South Africa. **Basin Research**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 55–67, 2002.
- FRIMMEL, Hartwig E. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 258, n. 3, p. 338–353, 2009.
- FRIMMEL, Hartwig E. On the reliability of stable carbon isotopes for Neoproterozoic chemostratigraphic correlation. **Precambrian Research**, [s. l.], v. 182, n. 4, p. 239–253, 2010.
- GIDDINGS, Jonathan A.; WALLACE, Malcolm W. Sedimentology and C-isotope geochemistry of the “Sturtian”cap carbonate, South Australia. **Sedimentary Geology**, [s. l.], v. 216, n. 1, p. 1–14, 2009.
- GODDARD, Edwin Newell; AMERICA, Rock Color Chart Committee Geological Society of. **Rock-color chart**. [s.l.] : Geological Society of America, 1951.
- GRANT, Stephen W. F. Carbon isotopic vital effect and organic diagenesis, Lower Cambrian Forteau Formation, northwest Newfoundland: Implications for $\delta^{13}\text{C}$ chemostratigraphy. **Geology**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 243–246, 1992.
- GUADAGNIN, Felipe et al. Age constraints on crystal-tuff from the Espinhaço Supergroup—Insight into the Paleoproterozoic to Mesoproterozoic intracratonic basin cycles of the Congo–São Francisco Craton. **Gondwana Research**, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 363–376, 2015.
- GUIMARÃES, J. T., & DOMINGUEZ, J. M. L.(1995). Caracterização Faciológica da Formação Bebedouro (Proterozóico Superior) no Estado da Bahia. **SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DE MINAS GERAIS**, [s. l.], v. 13, p. 107–108, 1995.
- GUIMARÃES, J. T.; SANTOS, R. A. Dos; MELO, R. C. Geologia da Chapada Diamantina Ocidental (Projeto Ibitiara Rio de Contas). **Série Arquivos Abertos**, [s. l.], v. 31, 2008.
- HALVERSON, Galen P. et al. Toward a Neoproterozoic composite carbon-isotope record. **Geological Society of America Bulletin**, [s. l.], v. 117, n. 9–10, p. 1181–1207, 2005.
- HALVERSON, Galen P. et al. Neoproterozoic chemostratigraphy. **Precambrian Research**, [s. l.], v. 182, n. 4, p. 337–350, 2010.
- HENDERSON, PAUL. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. **Rare earth element geochemistry**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 32, 1984.
- HOFFMAN, Paul F. et al. A Neoproterozoic snowball earth. **Science**, [s. l.], v. 281, n. 5381, p. 1342–1346, 1998.
- HØGDAHL, O. V. E. T.; MELSOM, SIGURD; BOWEN, VAUGHAN T. Neutron activation analysis of lanthanide elements in sea water. In: [s.l.] : ACS Publications, 1968.
- HOLLAND, Heinrich D. The chemistry of the atmosphere and oceans-(v. 1). [s. l.], 1978.
- HUDSON, J. D. Stable isotopes and limestone lithification. **Journal of the Geological Society**,
-

[s. l.], v. 133, n. 6, p. 637–660, 1977.

JACOBSEN, Stein B.; KAUFMAN, Alan J. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 161, n. 1, p. 37–57, 1999.

JIANG, Ganqing; KENNEDY, Martin J.; CHRISTIE-BLICK, Nicholas. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates. **Nature**, [s. l.], v. 426, n. 6968, p. 822, 2003.

KAMBER, Balz S.; GREIG, Alan; COLLERSON, Kenneth D. A new estimate for the composition of weathered young upper continental crust from alluvial sediments, Queensland, Australia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 69, n. 4, p. 1041–1058, 2005.

KAMBER, Balz S.; WEBB, Gregory E. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: implications for ocean chemistry and continental erosion history. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 65, n. 15, p. 2509–2525, 2001.

KATZ, AMITAI et al. Strontium behavior in the aragonite-calcite transformation: An experimental study at 40–98 C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 36, n. 4, p. 481–496, 1972.

KAUFMAN, Alan J.; KNOLL, Andrew H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. **Precambrian Research**, [s. l.], v. 73, n. 1–4, p. 27–49, 1995.

KENDALL, Carol; CALDWELL, Eric A. Fundamentals of isotope geochemistry. **Isotope tracers in catchment hydrology**, [s. l.], p. 51–86, 1998.

KENNEDY, Martin J. et al. Two or four Neoproterozoic glaciations? **Geology**, [s. l.], v. 26, n. 12, p. 1059–1063, 1998.

KHARAKA, Yousif K. et al. **Geochemistry of geopressured geothermal waters from the Texas Gulf Coast**. [s.l.: s.n.].

KIM, Ki-Hyun; BYRNE, Robert H.; LEE, Jong Hyeon. Gadolinium behavior in seawater: a molecular basis for gadolinium anomalies. **Marine chemistry**, [s. l.], v. 36, n. 1–4, p. 107–120, 1991.

KNOLL, Andrew H.; WALTER, Malcolm R. Latest Proterozoic stratigraphy and Earth history. [s. l.], 1992.

KOMIYA, Tsuyoshi et al. Evolution of the composition of seawater through geologic time, and its influence on the evolution of life. **Gondwana Research**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 159–174, 2008.

KROOPNICK, P. M. The distribution of ^{13}C of ΣCO_2 in the world oceans. **Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 57–84, 1985.

KUCHENBECKER, Matheus et al. Químioestratigrafia da porção basal do Grupo Bambuí no sudoeste do Cráton do São Francisco: implicações para os paleoambientes de Gondwana. **Brazilian Journal of Geology**, [s. l.], v. 46, n. supl., p. 145–162, 2016.

LAWRENCE, Michael G. et al. Rare earth element and yttrium variability in South East

- Queensland waterways. **Aquatic Geochemistry**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 39–72, 2006.
- LEE, Jong Hyeon; BYRNE, Robert H. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 57, n. 2, p. 295–302, 1993.
- LORENS, Robert B. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 45, n. 4, p. 553–561, 1981.
- MACEDO, Maria Helena De Freitas. **Les systèmes isotopiques rubidium-strontium et potassium-argon dans les argiles extraites de sédiments carbonatés: Application à la datation du Protérozoïque sédimentaire du Brésil dans les Etats de Bahia et Santa-Catarina**, 1982.
- MELEZHIK, Victor A. et al. Chemostratigraphy of Neoproterozoic carbonates: implications for “blind dating”. **Terra Nova**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 1–11, 2001.
- MICHARD, Annie; ALBARÈDE, Francis. The REE content of some hydrothermal fluids. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 55, n. 1–2, p. 51–60, 1986.
- MISI, A. O Grupo Bambuí no estado da Bahia. **Geologia e recursos minerais do estado da Bahia: Textos básicos. Salvador, CPM**, [s. l.], v. 1, p. 119–154, 1979.
- MISI, A. A sedimentação carbonática do Proterozóico superior no Cráton do São Francisco: Evolução diagenética e estratigráfica-isotópica. **SBG, Simpósio sobre o Cráton do São Francisco**, [s. l.], v. 2, p. 192–194, 1993.
- MISI, A.; SOUTO, P. Controle estratigráfico das mineralizações de chumbo, zinco, flúor e bário no Grupo Bambuí—parte leste da Chapada de Irecê (BA). **Brazilian Journal of Geology**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 30–45, 1975.
- MISI, Aroldo et al. Chemostratigraphic correlation of Neoproterozoic successions in South America. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 237, n. 1–2, p. 161–185, 2007.
- MISI, Aroldo; DA SILVA, Maria da Glória. **Chapada Diamantina Oriental, Bahia: geologia e depósitos minerais**. [s.l.] : Superintendência de Geologia e Recursos Minerais, 1996.
- MISI, Aroldo; KYLE, J.Richard. Upper Proterozoic carbonate stratigraphy, diagenesis, and stromatolitic phosphorite formation, Irecê Basin, Bahia, Brazil. **Journal of Sedimentary Research**, [s. l.], v. 64, n. 2, 1994.
- MISI, Aroldo; VEIZER, Ján. Neoproterozoic carbonate sequences of the Una Group, Irecê Basin, Brazil: chemostratigraphy, age and correlations. **Precambrian Research**, [s. l.], v. 89, n. 1–2, p. 87–100, 1998.
- MITCHELL, Roger H. Carbonatites and carbonatites and carbonatites. **The Canadian Mineralogist**, [s. l.], v. 43, n. 6, p. 2049–2068, 2005.
- MONTES, A. S. L. **O contexto estratigráfico e sedimentológico da Formação Bebedouro na Bahia. Um possível portador de diamantes** MSc Thesis, University of Brasília (UNB), Brazil, , 1997.
-

NANCE, W.B.; TAYLOR, S. R. Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 40, n. 12, p. 1539–1551, 1976.

NOTHDURFT, Luke D.; WEBB, Gregory E.; KAMBER, Balz S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 68, n. 2, p. 263–283, 2004.

NOZAKI, Yoshiyuki; ZHANG, Jing; AMAKAWA, Hiroshi. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. **Earth and Planetary Science Letters**, [s. l.], v. 148, n. 1–2, p. 329–340, 1997.

POPP, Brian N.; ANDERSON, Thomas F.; SANDBERG, Philip A. Textural, elemental, and isotopic variations among constituents in Middle Devonian limestones, North America. **Journal of Sedimentary Research**, [s. l.], v. 56, n. 5, 1986.

PRESS, Frank et al. Para entender a Terra. **Tradução Rualdo**, [s. l.], 2006.

REDIVO, Henrique. **PARÂMETROS GEOQUÍMICOS NA DEFINIÇÃO DA CONFIABILIDADE DO $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ CALCÁRIOS DA FORMAÇÃO SALITRE, SUPERGRUPO SÃO FRANCISCO (NEOPROTEROZOICO), BAHIA**. 2017. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2017.

SALTZMAN, Matthew R. Carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}$) stratigraphy across the Silurian–Devonian transition in North America: evidence for a perturbation of the global carbon cycle. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 187, n. 1, p. 83–100, 2002.

SANCHES, Andreia L.; MISI, Aroldo; AZMY, Karem. As sucessões carbonáticas neoproterozóicas do Cráton do São Francisco e os depósitos de fosfato: correlações e fosfogênese. **Revista Brasileira de Geociências**, [s. l.], v. 37, n. 4 suppl, p. 182–194, 2016.

SANTANA, Ana Virgínia Alves De. Análise estratigráfica em alta resolução: exemplo em rampa carbonática dominada por microbialitos da Formação Salitre, Bacia do Irecê, Bahia. [s. l.], 2017.

SANTOS, Cristiane Paulino de Menezes. **Petrologia das fraturas associadas a feições típicas de dissolução hipogênica na Formação Salitre, Bacia de Irecê, Bahia, Brasil** Universidade Federal do Rio Grande do Norte, , 2015.

SCHIDLOWSKI, Manfred; EICHMANN, Rudolf; JUNGE, Christian E. Carbon isotope geochemistry of the Precambrian Lomagundi carbonate province, Rhodesia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 40, n. 4, p. 449–455, 1976.

SHANNON, Robert D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, [s. l.], v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.

SHIEH, Y. N.; TAYLOR JR, H. P. Oxygen and carbon isotope studies of contact metamorphism of carbonate rocks. **Journal of Petrology**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 307–331, 1969.

SHOLKOVITZ, Edward R.; LANDING, William M.; LEWIS, Brent L. Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 58, n. 6, p. 1567–1579, 1994.

SIAL, Alcides N.; KARHU, Juha A.; FERREIRA, Valderez P. Insights from isotope stratigraphy. **Precambrian Research**, [s. l.], v. 182, n. 4, p. v–ix, 2010.

STILLER, M.; ROUNICK, J. S.; SHASHA, S. Extreme carbon-isotope enrichments in evaporating brines. **Nature**, [s. l.], v. 316, n. 6027, p. 434–435, 1985.

TAKASE, Iracema et al. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, [s. l.], v. 25, n. 6/B, p. 1132–1144, 2002.

TALYZINA, Nina M. Fluorescence intensity in Early Cambrian acritarchs from Estonia. **Review of Palaeobotany and Palynology**, [s. l.], v. 100, n. 1–2, p. 99–108, 1998.

TORQUATO, J. R.; MISI, A. Medidas isotópicas de carbono e oxigênio em carbonatos do Grupo Bambuí na região centro-norte do estado da Bahia. **Brazilian Journal of Geology**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 14–24, 1977.

VEIZER, Ján et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Late Proterozoic carbonates: evidence for a “mantle” event at ~900 Ma ago. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 295–302, 1983.

Z LEÃO, JML Dominguez. Plataformas carbonáticas precambrianas: o exemplo da Formação Salitre, Proterozóico Superior, Estado da Bahia. - **37th Congresso Brasileiro de Geologia**, [s. l.], v. Anais, p. 45–452, 1992.

ZHANG, Jing; NOZAKI, Yoshiyuki. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 60, n. 23, p. 4631–4644, 1996.

ZHAO, Yan-Yan; ZHENG, Yong-Fei; CHEN, Fukun. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 265, n. 3, p. 345–362, 2009.

9. ANEXOS

Protocolo de análises SENAI

Os raios X são radiações eletromagnéticas que ocorrem na região do espectro compreendida entre o ultravioleta e os raios gama. Propagam-se à velocidade da luz e como qualquer radiação eletromagnética estão sujeitos aos fenômenos de refração, difração, reflexão, polarização, interferência e atenuação. Como toda radiação eletromagnética os raios X podem ser considerados como onda de certo comprimento ou de partícula de energia. (Cienfuegos e Vaitsman, 2000).

Produção de Raio X

- Os raios X são produto da colisão de elétrons com átomos. Espectros de alfa correspondentes aos raios X resultam do bombardeamento de um alvo selado sob alto vácuo (Rh) por um feixe de elétrons proveniente de um filamento aquecido (cátodo). A aplicação de uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo faz com que os elétrons emitidos sejam acelerados, havendo impacto com o alvo ou a mudança de trajetória.

Interação matéria – energia

Através do modelo da estrutura atômica de Rutherford-Bohr tem-se que, em um átomo em seu estado normal (não excitado), os elétrons ocupam tantos níveis quantos forem necessários, começando com o mais baixo e aumentando de acordo com as regras quânticas. Quando ocorre uma excitação eletrônica, o elétron mais fracamente ligado é removido de sua camada para uma camada mais externa. Os elétrons excitados têm forte tendência a voltar ao seu estado normal, e ao fazê-lo, emitem um quantum de radiação (um fóton). O fóton emitido possui uma quantidade de energia bem definida e uniforme que retrata a distância entre os níveis de energia: é a radiação eletromagnética característica individual de cada elemento químico.

Interação raio X - matéria

Quando esse raio X incide sobre algum material, acontecem dois fenômenos para aplicações analíticas:

- Absorção de raios X, cuja energia provocará os fenômenos de remoção total de elétrons do material irradiado, que por sua vez se rearranjará e emitirá a radiação secundária denominada fluorescente. Nesta radiação não aparece o espectro contínuo, apenas as linhas características da substância irradiada, com toda a energia concentrada e distinta. Esta é a técnica de FRX.

- Difração de raios X, pois como onda, a radiação pode ser difratada por cristais, obedecendo a lei de Bragg, podendo-se com este efeito analisar substâncias cristalinas com alto grau de especificidade e precisão. O SENAI de Criciúma realiza análises químicas através do Espectrômetro de Raios X marca Panalytical, modelo Axios Max, por dispersão de comprimento de onda (WDXRF). A análise química por espectrometria de fluorescência de raios X de um material é realizada através do procedimento a seguir:

1. Método de preparação de amostras

Amostras recebidas “in natura” são secas em estufa até massa constante, trituradas com um rolo de ágata, homogeneizadas e quarteadas. A amostra quarteada é moída em moinho anelar de carbeto de tungstênio para melhor homogeneização. Uma alíquota da amostra é colocada em estufa novamente para secagem até massa constante, resfriada em dessecador e pesada para confecção da pastilha fundida. A pastilha fundida é um disco de vidro preparado pela mistura da amostra com um fundente. A pastilha fundida é levada ao equipamento de Fluorescência de Raios X, onde é realizada a leitura dos elementos previamente especificados e calibrados no equipamento para obtenção das concentrações dos elementos na amostra. Paralelamente, é feita a determinação da perda ao fogo por calcinação à 1000 °C cujo resultado é expresso junto aos óxidos analisados.

2. Equipamentos

Para realização da análise química por Fluorescência de Raios X são utilizados os seguintes equipamentos:

- Balança analítica.
- Estufa utilizada para secagem das amostras a temperatura de 150°C.
- Forno Mufla utilizado para realização de ensaio de perda ao fogo. A calibração é realizada internamente a cada seis meses ou quando houver necessidade.
- Balanças que são calibradas por organismos externo acreditados pela RBC. Os fornos são calibrados internamente no período de seis meses ou quando necessário; com termopares calibrados RBC.
- Forno de fusão para a preparação da pastilha fundida.

3. Padrões e procedimentos utilizados para calibração do Espectrômetro de Fluorescência de Raios X

As referências utilizadas no equipamento são padrões nacionais e internacionais reconhecidos e rastreáveis (NIST e IPT). Diariamente são feitas leituras das amostras monitoras. Amostras monitoras são padrões internacionais, cuja função é realizar correções

eletrônicas no equipamento. Anualmente é realizada uma manutenção preventiva no equipamento, o mesmo deve ser calibrado imediatamente após a manutenção. Para a repetibilidade são utilizadas amostras conhecidas cuja leitura é realizada semanalmente. Caso ocorra alguma variação, é realizada uma nova calibração.

Tabela de Normalização no sistema PAAS

Tabela 28: Valores estabelecidos para normalização no sistema PAAS.

Post Archean Australian Shale(PAAS)	
La	38,2
Ce	79,6
Pr	8,83
Nd	33,9
Sm	5,55
Eu	1,08
Gd	4,66
Tb	0,774
Dy	4,68
Y	28
Ho	0,991
Er	2,85
Tm	0,405
Yb	2,82
Lu	0,433