

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E GEOFÍSICA

LUIZ GUSTAVO RODRIGUES DE SÁ VALLE

GAMAESPECTROMETRIA E MINERALOGIA DE SEDIMENTOS CARBONÁTICOS NA LAGOA BREJO DO ESPINHO (RJ) DURANTE O HOLOCENO

Niterói – Rio de Janeiro

2021

LUIZ GUSTAVO RODRIGUES DE SÁ VALLE

GAMAESPECTROMETRIA E MINERALOGIA DE SEDIMENTOS CARBONÁTICOS NA LAGOA BREJO DO ESPINHO (RJ) DURANTE O HOLOCENO

Projeto Final de Graduação, apresentado ao curso de graduação em Geofísica da Universidade Federal Fluminense, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Geofísica.

Orientadora: Cátia Fernandes Barbosa

Coorientador: Arthur Ayres Neto

Niterói – Rio de Janeiro

2021

Ficha catalográfica automática - SDC/BIG Gerada com informações fornecidas pelo autor

V181g	 Valle, Luiz Gustavo Rodrigues de Sá Gamaespectrometria e mineralogia de sedimentos carbonáticos na lagoa Brejo do Espinho (RJ) durante o Holoceno / Luiz Gustavo Rodrigues de Sá Valle ; Cátia Fernandes Barbosa, orientadora ; Arthur Ayres Neto, coorientador. Niterói, 2021. 93 f. : il.
	Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geofísica)- Universidade Federal Fluminense, Instituto de Geociências, Niterói, 2021.
	1. Carbonatos. 2. Fáceis sedimentares. 3. Gamaespectrometria. 4. Paleolimnologia. 5. Produção intelectual. I. Barbosa, Cátia Fernandes, orientadora. II. Ayres Neto, Arthur, coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Geociências. IV. Título.
	CDD -

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

LUIZ GUSTAVO RODRIGUES DE SÁ VALLE

GAMAESPECTROMETRIA E MINERALOGIA DE SEDIMENTOS CARBONÁTICOS NA LAGOA BREJO DO ESPINHO (RJ) DURANTE O HOLOCENO

Projeto Final de Graduação, apresentado ao curso de graduação em Geofísica da Universidade Federal Fluminense, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Geofísica.

Aprovado em 04 de Maio de 2021.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Cátia Fernandes Barbosa (Orientadora – UFF / GEO)

> Prof. Dr. Arthur Ayres Neto (Coorientador – UFF / GGO)

Prof. Dr. Antônio Fernando Menezes Freire (Professor Convidado – UFF / GGO)

Prof. Dr. Ricardo Piazza Meireles (Professor Convidado – UFBA / Oceanografia)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha família por todo suporte, incentivo, carinho e força que vocês me deram em toda a minha vida. Em especial aos meus pais, Luiz Maurício e Jozeli, minha irmã Thamires, minhas avós Carmen e Nilza e os meus avôs Luiz Maurício e Zeca, que infelizmente não puderam presenciar fisicamente a conclusão dessa etapa da minha vida. Vocês são a minha fonte de admiração, coragem, orgulho e incentivo. Muito obrigado por tudo.

Agradeço também a minha orientadora, Professora Cátia Fernandes Barbosa, por ter me acolhido no Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense (UFF) ao longo desses 4 anos que nos conhecemos. Sempre foi uma pessoa animada, carinhosa, que me apoiou e ensinou muita coisa, sem dúvida você foi uma parte essencial da minha vida pessoal e profissional. Agradeço por ter me orientado e por ter confiado em mim, para participar do projeto das lagoas hipersalinas Vermelha e Brejo do Espinho, jamais esquecerei dos nossos trabalhos de campo e dos nossos encontros na Microscopia, secretaria e na copa da Geoquímica.

Ao Professor Arthur Ayres Neto por ter aceitado em me coorientar, contribuindo para a elaboração deste trabalho, ajudando com a interpretação dos dados e discussões dos resultados geofísicos.

Agradeço aos amigos do projeto das lagoas hipersalinas: a, agora doutora, Camila Areias por todo apoio, conselhos e confiança depositada em mim durante a execução desse projeto. Obrigado por toda disponibilidade para discutirmos sobre os dados das lagoas Vermelha e Brejo do Espinho, independente do fuso horário, e os inúmeros artigos científicos enviados que me ajudaram muito a construir este trabalho. Daniel François e Nayara Dornelas por toda companhia e ajuda com as análises laboratoriais, conversas e trabalhos de campo junto com a Professora Cátia. Foi uma honra ter trabalhado com todos vocês, obrigado por todo carinho, compreensão e ensinamentos.

Aos professores José Carlos Sicoli Seone (UFRJ), Nicolás Stríkis (UFF) e Daniel Sousa dos Santos pela ajuda durante o trabalho de campo em que o testemunho foi coletado. À Professora Carla Semiramis (UFF) por toda ajuda, conhecimento compartilhado e disponibilidade para me ajudar com as análises e interpretações dos resultados da análise de difração de raios X. Ao Professor Antônio Fernando Freire (UFF) e as alunas Jeniffer Nobre e Beatriz Lessa (UFF) por terem auxiliado com a aquisição dos dados de gamaespectrometria. Aos amigos de laboratório Leandro Candeia, Rafael Marques e Manuel Moreira por toda ajuda e conversas durante o tempo que estive no Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Geoquímica – UFF.

Aos meus amigos da turma de 2015.1, que desde o primeiro dia do trote, me mostraram que iram fazer parte da minha vida para sempre. Obrigado por toda a companhia, ensinamentos, alegrias e amizade durante todos esses anos. Gostaria de agradecer em especial, a famosa panela do VBB composta por Ana Carla Pinheiro, Gabriel Brasil, Hellen Rosa, Juliana Jannuzzi, Lívia Lovatte, Maria Luiza Paiva, Murilo Saibro, Natacha Oliveira, Peruano (Edson Alonso para os mais íntimos), Rômulo RO e Thaísa Melo por terem me aturado (sei que foi difícil) e por terem me ensinado muita coisa, vocês são o meu orgulho e a minha inspiração de vida pessoal e profissional. Obrigado por terem participado de todos os momentos de diversão e perrengues comigo, pelas inúmeras fotos, figurinhas, áudios enviados, pelos trabalhos de campo, festas, encontros na república. A faculdade jamais teria sido a mesma sem vocês. Aos amigos do grupo Tralhas em Latim, Bernardo Peluso, Paulo Bastos, Rodrigo Mota e Thiago Rebeque, por todas as conversas, ensinamentos, ajuda com as disciplinas e pelos momentos de descontração. Foi um prazer ter convivido com todos vocês.

Agradeço também aos amigos de fora da UFF, Victor Bazin, Ariadne de Souza, Camila Rezende, Giovanna Vendramini, Laís Bomfim e o grupo Boyama Boyt por toda atenção, conversas, conselhos, viagens e momentos distração e os muitos desabafos.

Por fim, agradeço a todos os colegas da Geofísica, professores e funcionários da UFF que influenciaram direta ou indiretamente na minha caminhada ao longo desses anos da graduação. Em especial, obrigado a empresa júnior Horizonte – Soluções Geofísica Jr., capítulo estudantil *Geoscientific Student Society* (GSS) e ao grupo *The Gawler Challenge* pela oportunidade de ter trabalho com vocês, por todos os ensinamentos, agregando no meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

RESUMO

A região dos Lagos no estado do Rio de Janeiro – Brasil é um importante local de estudo para um melhor entendimento das variações do nível médio do mar, processos hidrológicos e biogeoguímicos devido ao característico clima semiárido, fortemente influenciado pelo sistema de ressurgência próximo a cidade de Cabo Frio. Destaca-se a lagoa Brejo do Espinho, pela presença de tapete microbial e por ser um dos poucos locais do mundo com precipitação atual do mineral dolomita. Estudos anteriores revelaram que a atividade microbiana está diretamente relacionada a formação de dolomita sinsedimentar e influencia significativamente a composição isotópica do enxofre e, consequentemente, a concentração de sulfato dissolvido na água da lagoa. Essas características são consideradas raras no mundo e as dolomitas, por serem minerais amplamente encontrados no registro geológico, especialmente em rochas carbonáticas do Pré-Cambriano, tornam estes depósitos comumente associados a estruturas microbiais, sendo importantes análogos de rochas reservatórios e fonte para estudos paleolimnológicos. Esse trabalho apresenta uma avaliação da evolução sedimentar da lagoa Brejo do Espinho por meio dos parâmetros físicos, químicos e mineralógicos do testemunho sedimentar LBE18-1. Observou-se a presença de diferentes minerais carbonáticos, como a dolomita (CaMg(CO3)2), calcita (CaCO₃) e a calcita magnesiana (Ca, Mg(CO₃)) que foram correlacionados com dados de perfilagem sísmica, gamaespectrometria, granulometria e a composição elementar das amostras, permitindo a identificação de quatro unidades estratigráficas. A análise integrada dos métodos, mostrou-se eficaz como uma importante ferramenta na reconstrução da evolução paleoambiental dos estratos e identificação da influência do clima regional na lagoa Brejo do Espinho.

Palavras Chave: Carbonatos; Geofísica; Fáceis sedimentares; Gamaespectrometria; Paleolimnologia.

ABSTRACT

The Região dos Lagos of Rio de Janeiro state - Brazil is an important study site for a better understanding of the variations in the average sea level, hydrological and biogeochemical processes due to the characteristic semi-arid climate, strongly influenced by the upwelling system nearby Cabo Frio. The Brejo do Espinho lagoon stands out due to the presence of a microbial mat and one of the few places in the world with current precipitation of the dolomite mineral. Previous studies have shown that microbial activity is directly related to the formation of sinsedimentary dolomite and significantly influences the isotopic composition of sulfur and, consequently, the concentration of dissolved sulfate in the lagoon water. These characteristics are considered rare in the world and dolomites, because they are minerals widely found in the geological record, especially in Precambrian carbonate rocks, make these deposits commonly associated with microbial structures, being important reservoir rock analogs and sources for paleolimnological studies. This work presents an evaluation of the sedimentary evolution of the Brejo do Espinho lagoon through the physical, chemical and mineralogical parameters of the LBE18-1 sedimentary core. The presence of different carbonate minerals was observed, such as dolomite $(CaMg(CO_3)_2)$, calcite $(CaCO_3)$ e a magnesian calcite $(Ca, Mg(CO_3))$ that were correlated with data on seismic profiling, gamma-spectrometry, granulometry and the elemental composition of the samples, allowing the identification of four stratigraphic units. The integrated analysis of the methods, proved to be effective as an important tool in the reconstruction of the paleoenvironmental evolution of the strata and identification of the influence of the regional climate in the Brejo do Espinho lagoon.

Key Words: Carbonates; Geophysics; Sedimentar facies; Gamma-spectrometry; Paleolimnology.

SUMÁRIO

SUMÁRIO DE IMAGENS	11
SUMÁRIO DE TABELAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS	16
I. INTRODUÇÃO	18
1.1 PROBLEMA DA DOLOMITA	. 19
1.2 OBJETIVOS	. 21
II. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1 PERFILAGEM GEOFÍSICA	. 22
2.1.1 PROPAGAÇÃO DAS ONDAS SÍSMICAS	. 22
2.1.2 DENSIDADE GAMA	. 24
2.1.3 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA	. 24
2.1.4 IMPEDÂNCIA ACÚSTICA E COEFICIENTE DE REFLEXÃO	. 25
2.1.5 MULTI-SENSOR CORE LOGGER (MSCL)	. 26
2.2 GAMAESPECTROMETRIA	. 28
2.2.1 GEOQUÍMICA DO POTÁSSIO (K)	. 31
2.2.2GEOQUÍMICA DO URÂNIO (U)	. 31
2.2.3GEOQUÍMICA DO TÓRIO (Th)	. 32
2.3 CRISTALOGRAFIA DOS CARBONATOS	. 33
2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	. 35
III. ÁREA DE ESTUDO	39
3.1 LAGOA BREJO DO ESPINHO	. 39
3.3 CARACTERÍSTICAS LOCAIS	. 42
3.3.1 VARIAÇÃO DO NÍVEL MÉDIO DO MAR	. 42
3.3.2 CLIMA E CONDIÇÕES OCEANOGRÁFICAS	. 44
IV. MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 TESTEMUNHO LBE18-1	. 49
4.2 PERFILAGEM DO TESTEMUNHO	. 49
4.3 GAMAESPECTROMETRIA	. 50
4.4 GRANULOMETRIA	. 51
4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	. 52
4.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	. 54
V. RESULTADOS	56

5.1 DESCRIÇÃO E GRANULOMETRIA	56
5.2 PERFILAGEM	59
5.3 GAMAESPECTROMETRIA	61
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	64
5.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	67
VI. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	70
6.1 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E SEDIMENTOLÓGICAS	70
6.1.1 PERFIL DE VELOCIDADE DA ONDA P	70
6.1.2 PERFIS DE DENSIDADE E POROSIDADE	71
6.1.3 PERFIL DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA	72
6.2 DESCRIÇÃO DAS UNIDADES ESTRATIGRÁFICAS	75
6.2.1 UNIDADE ESTRATIGRÁFICA: A	75
6.2.2 UNIDADE ESTRATIGRÁFICA: B	76
6.2.3 UNIDADE ESTRATIGRÁFICA: C	78
6.2.4 UNIDADE ESTRATIGRÁFICA: D	79
VII. CONCLUSÃO	83
VIII. REFERÊNCIAS	84

SUMÁRIO DE IMAGENS

Figura 1. Modelo de precipitação microbial do mineral dolomita. Modificado de
VASCONCELOS e MCKENZIE (1997) 20
Figura 2. Esquematização da propagação de ondas primárias (P) e ondas
secundárias (S). Adaptado de KEAREY et al., 2002 22
Figura 3. Perfilador Multi Sensor Core Logger (MSCL). Adaptado de GEOTEK,
2008
Figura 4. Representação dos espectros de radiação gama, com a faixa de
energia da contagem total e dos elementos radiométricos potássio (K),
urânio (U) e tório (Th). Modificado de RIBEIRO et al, 2014
Figura 5. Representação da estrutura cristalina de um mineral e dos parâmetros
de uma célula unitária. Adaptado de TEIXEIRA et al., 2000
Figura 6. Cristalografia química dos minerais calcita (a) e dolomita (b). Adaptado
de JAMES e JONES (2016)
Figura 7. Produção de raio X a nível atômico (BLEICHER e SASAKI, 2000) 36
Figura 8. Ilustração da difração de raios X no plano cristalino, com a
representação dos parâmetros utilizados na Lei de Bragg. Adaptado de
CALLISTER e RETHWISCH (2007)
Figura 9. Exemplos de difratogramas utilizados para a representação do
resultado de difração de raios X. Amostras de quartzo (a), NaCl (b) e ambas
as substâncias em uma única amostra (c). Adaptado de BLEICHER e
SASAKI, 2000
Figura 10. Localização da lagoa Brejo do Espinho, no sudeste do Brasil, na costa
leste do estado do Rio de Janeiro 39
Figura 11. Lagoa Brejo do Espinho (RJ) durante período seco (A), tapete
microbial (B) e halita depositada na superfície da lagoa (C)
Figura 12. Curvas de variação do nível médio do mar durante o Holoceno com
base nos estudos feitos por Angulo et al., (2006), Suguio et al., (2013),
Castro et al., (2014). A curva em vermelho representa a variação no estado
do Rio de Janeiro. O retângulo verde representa o nível do mar pós-glacial
máximo (PSLM). O testemunho utilizado neste trabalho encontra-se
marcado como LBE18-1. Adaptado de AREIAS, 2020 43

- Figura 27. Gráficos de dispersão entre os resultados obtidos de Raio Gama total (Total GR) e os elementos potássio (K), urânio (U) e tório (Th) do testemunho LBE18-1......63

SUMÁRIO DE TABELAS

labela 1. Valores de susceptibilidade magnetica dos minerais. Adaptado de
HUNT et al., 1995 25
Tabela 2. Valores da faixa de energia e os respectivos picos, em MeV,
associados aos canais dos elementos radiométricos. Modificado de IAEA
1991
Tabela 3. Classificação dos sete tipos de simetria encontrado nos sistemas de
cristalização dos minerais e a relação dos ângulos entre os eixos da célula
unitária Modificado de BLEICHER e SASAKI 2000
Tehele 4 Exercise de diferentes minerois contentinos e cou
rabela 4. Formula química de diferentes minerais carbonaticos e seus
respectivos sistemas cristalograficos. Adaptado de KLEIN e DUTROW,
2012
Tabela 5. Condições experimentais utilizadas para a aquisição dos
difratogramas das amostras do testemunho LBE18-153
Tabela 6. Classificação, número total de amostras e o diâmetro médio das
partículas das amostras do testemunho LBE18-1
Tabela 7. Quantificação mineralógica das amostras do testemunho LBE18-1. Na
coluna "Outros" encontram-se a soma da quantificação observada para os
minerais quartzo, halita e gipsita, Amostras com asterisco estão
representas nos difratogramas da Figura 28
Tabela 8 Valores mínimo máximo média e desvio-padrão em m/s das
velocidados do ondo P oncontrados para cada tino do paceto sodimentar
velocidades de orida e encontradas para cada tipo de pacote sedimentar
do testemunno LBE18-1
Tabela 9. Valores mínimo, máximo, média e desvio-padrão, em g/cm ³ , da
densidade encontrada para cada tipo de pacote sedimentar do testemunho
LBE18-1
Tabela 10. Valores mínimo, máximo, média e desvio-padrão, em %, da
porosidade encontrada para cada tipo de pacote sedimentar do testemunho
LBE18-1
Tabela 11. Valores mínimo, máximo, média e desvio-padrão, em x10 ⁻⁵ SI, da
susceptibilidade magnética encontrada para cada tipo de pacote
sedimentar do testemunho LBE18-1

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACAS	Água Central do Atlântico Sul
ACM	Anomalia Climática Medieval
A.P.	Antes do Presente
AT	Águas Tropicais
СВ	Corrente do Brasil
CRMA	Célula de Revolvimento Meridional do Atlântico
DRX	Difração de Raios X
ETH	Instituto Federal de Tecnologia de Zurique
FRX	Fluorescência de Raios X
IAEA	Agência Internacional de Energia Atômica
ICDD	Centro Internacional de Dados de Difração
LBE	Lagoa Brejo do Espinho
LDRX	Laboratório de Difração de Raios X
MSCL	Multi-Sensor Core Logger
SI	Sistema Internacional
SMAS	Sistema de Monção da América do Sul
SRCF	Sistema de Ressurgência de Cabo Frio
Total GR	Raio Gama Total
UFF	Universidade Federal Fluminense
ZCIT	Zona de Convergência Intertropical

LISTA DE SÍMBOLOS

Br	Bromo
Са	Cálcio
Cu	Cobre
cm	Centímetro
cpm	Contagem por minuto
ρ	Densidade
Fe	Ferro
Ι	Impedância acústica
К	Potássio
k	Susceptibilidade Magnética
kV	Quilovolt
mA	Miliampere
MeV	Milhão de elétrons-volt
Mg	Magnésio
μm	Micrômetro
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
ppm	Partes por milhão
R	Coeficiente de reflexão
S	Enxofre
Si	Silício
Sr	Estrôncio
Th	Tório

Ti	Titânio
U	Urânio
V_p	Velocidade de onda P
Vs	Velocidade de onda S
Zn	Zinco

I. INTRODUÇÃO

Na região costeira do estado do Rio de Janeiro, entre as cidades de Guaratiba e Cabo Frio, são encontradas planícies sedimentares com a presença de dois sistemas lagunares separadas por barreiras arenosas de idades distintas (MARTIN et al., 1997; TURCQ et al., 1999; VILLWOCK et al., 2005).

O sistema interno é formado por lagoas grandes e arredondadas, como as Lagoas de Araruama, Jacarepaguá e Rodrigo de Freitas, que estão associadas a última transgressão pleistocênica. O sistema externo, de idade holocênica, é formado por lagunas menores, finas e alongadas, como as lagoas de Marapendi, Vermelha, Brejo do Espinho e Pernambuca (TURCQ et al., 1999). Essas formações lagunares, desde a década de 50, são alvos de estudos (LAMEGO, 1955; MAIA et al., 1984; MARTIN et al., 1997; BARBOSA, 1997; TURCQ et al., 1999), sedimentológicos, geomorfológicos, geoquímicos e geofísicos buscando entender a evolução quaternária da região.

Destacam-se as lagoas Vermelha e Brejo do Espinho por possuírem características singulares, como a hipersalinidade, presença de estromatólitos e/ou esteiras microbiais, além da precipitação de dolomita primária ao longo dos últimos 3000 anos (VASCONCELOS, 1988). As dolomitas são minerais amplamente encontrados no registro geológico, especialmente em rochas carbonáticas do Pré-Cambriano, mas a precipitação em ambientes modernos é considerada rara e a origem desse material bastante discutida.

Os microbialitos são rochas carbonáticas formadas pela ação microbial, e os ambientes de formação atuais auxiliam na compreensão da história evolutiva da Terra e paleoambientes associados. São identificadas como possíveis análogos modernos de fácies carbonáticas de matriz dolomítica que compõe as rochas dos reservatórios do pré-sal.

A utilização de métodos geofísicos vem ganhando importância no meio científico e na indústria, uma vez que permitem a identificação de características paleoclimáticas, análises da deposição sedimentar, além de detectar zonas favoráveis à exploração de óleo e gás. A associação das propriedades físicas e

químicas dos sedimentos auxiliam para uma melhor reconstrução paleoambiental de diferentes ambientes sedimentares.

Características físicas como a velocidade de onda primária (V_p), susceptibilidade magnética (k) e a granulometria são utilizadas para a detecção de fácies estratigráficas distintas (CRUZ et al., 2013; 2018; FALCÃO e AYRES-NETO, 2018; LAZZARI et al., 2018). O método gamaespectrométrico foi aplicado a estudos pedológicos e ambientais (HESSELBO, 1996; DICKSON et al., 1996; DICKSON e SCOOT, 1997; WILFORD et al., 1997) para diferenciar camadas sedimentares e rochas de acordo com diferentes assinaturas radioativas, contribuindo para o refinamento e caracterização dos ambientes deposicionais.

As técnicas de fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX) permitem obter a detalhamento das características elementar e mineralógica do sedimento. Assim, é possível a avaliação paleodeposicional, observando mudanças no aporte sedimentar, bem como nos processos de formação e alterações de minerais e rochas (MARTÍN-PUERTAS et al., 2011; KYLANDER et al., 2011; DE BOER et al. 2014; HAENSSLER et al., 2014; LAZZARI et al., 2018).

1.1 PROBLEMA DA DOLOMITA

As dolomitas são minerais carbonáticos (CaMg(CO₃)₂), amplamente encontrados no registro geológico, especialmente em rochas do Pré-Cambriano comumente associadas a estruturas microbiais. A sua descoberta ocorreu a cerca de 230 anos atrás pelo mineralogista francês Déodat de Dolomieu (1750-1801) na região das montanhas de Sudtyroleoan, também conhecidas como "*Dolomite Mountain*", na Itália. Anteriormente, a dolomita era comumente associada ao mineral calcita (CaCO₃), porém estudos na estrutura química permitiram a uma melhor classificação desse mineral carbonático (DE DOLOMIEU, 1791).

Diferentes modelos de precipitação da dolomita em ambientes modernos foram propostos entre 1960 e 1970 a partir da descoberta da formação deste mineral em locais distintos, tais como nas lagoas costeiras hipersalinas na região do Coroong, Sul da Australia (VON DER BORCH, 1965), sob os sabkhas de Abu

19

Dhabi, Emirados Árabes Unidos (ILLING et al., 1965) e em sequências hemipelágicas da margem continental do Golfo da Califórnia (SÁNCHEZ-ROMÁN et al., 2009). Com isso, diversas interpretações e modelos para sua gênese, com base nas propriedades físicas e químicas, foram desenvolvidas.

Na década de 80, foi descoberto a formação de dolomita primária, em ambiente hipersalino, na Lagoa Vermelha (HOHN et al., 1986; VASCONCELOS, 1988), a cerca de 100 km a leste da cidade do Rio de Janeiro. Observou-se que microorganismos exerciam um papel fundamental na formação do mineral dolomita e bactérias sulfato redutoras mediavam a sua precipitação (VAN LITH et al., 2002). Vasconcelos e McKenzie (1997) propuseram um novo modelo para a formação da dolomita (Figura 1), considerando a ação microbiológica, em associação com fatores geoquímicos e climáticos.



Figura 1. Modelo de precipitação microbial do mineral dolomita. Modificado de VASCONCELOS e MCKENZIE (1997).

Dessa forma, a origem desse mineral permanece como um grande enigma geológico, uma vez que a escassez da precipitação desse mineral em ambientes modernos e a incapacidade de ser sintetizada em laboratório, fez com que a origem da dolomita fosse frequentemente chamado de "Problema da Dolomita" (*Dolomite*)

problem) (MCKENZIE; VASCONCELOS, 2010). O entendimento das características ambientais que controlam a formação e diagênese da dolomita ainda é bastante limitado, tornando pesquisas sedimentológicas, geoquímicas e geofísicas nas áreas de precipitação do mineral, extremamente relevantes cientificamente.

1.20BJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é analisar a evolução sedimentar da lagoa Brejo do Espinho por meio dos parâmetros físicos, químicos e mineralógicos do registro sedimentar ao longo do Holoceno.

Como objetivos específicos são pontuados:

- Realizar a aquisição e interpretação de dados das propriedades físicas dos sedimentos (velocidade de onda P, densidade, porosidade, susceptibilidade magnética e granulometria);
- II. Analisar as variações de concentração dos isótopos de Urânio (²³⁸U), Potássio (⁴⁰K) e Tório (²³²Th) para a interpretação dos ambientes paleodeposicionais;
- III. Verificar a composição mineralógica e elementar dos sedimentos, de forma a corroborar a informações obtidas por outros métodos;
- Integrar os resultados, fornecendo uma interpretação dos eventos paleoambientais e paleodeposicionais na lagoa Brejo do Espinho;
- V. Contribuir para um melhor entendimento da gênese do mineral dolomita.

II. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PERFILAGEM GEOFÍSICA

2.1.1 PROPAGAÇÃO DAS ONDAS SÍSMICAS

As ondas sísmicas são definidas como pacotes de energia, as quais geram deformações no meio em que se propagam. Elas podem ser descritas em dois grupos distintos, de acordo com as características de propagação da onda: as ondas primárias (P), também conhecidas como ondas compressionais, e as ondas secundárias (S), conhecidas pelo seu aspecto cisalhante.

As ondas compressionais (Figura 2A) possuem como particularidade o deslocamento das partículas na mesma direção de propagação da onda, ocorrendo a compressão e dilatação delas. São chamadas de ondas primárias, uma vez que são as primeiras a serem registradas durante eventos de abalos sísmico.

As ondas cisalhantes (Figura 2B) possuem um deslocamento de partículas perpendicular em relação a propagação da onda. São conhecidas por possuírem uma velocidade de propagação menor do que as ondas P, além de não propagarem em meios líquidos e gasosos.



Figura 2. Esquematização da propagação de ondas primárias (P) e ondas secundárias (S). Adaptado de KEAREY et al., 2002

As velocidades de propagação das ondas P (V_p) e das ondas S (V_s) são definidas por meio das equações (SCHÖN, 1996):

$$V_p = \sqrt{\frac{K + \frac{4\mu}{3}}{\rho}} \tag{1}$$

$$V_s = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$$
(2)

Onde *K* é o módulo de compressão, μ é o módulo de rigidez e ρ é a densidade do meio em que a onda se propaga.

Para estudos sedimentológicos, a velocidade de onda P (V_p) é um dos parâmetros geofísicos mais importantes a serem estudados. Diversos trabalhos utilizam essa propriedade para identificar mudanças na estratigrafia e litologia (CRUZ et al., 2013; FALCÃO e AYRES-NETO, 2010; LAZZARI et al., 2018), pois permite identificar mudanças no tamanho do grão, densidade e porosidade do sedimento.

Segundo Ayres-Neto (1998), diversas características no sedimento marinho, tais como densidade, porosidade, fluído intersticial e pressão de confinamento são fatores que interferem na velocidade de onda P. A densidade está diretamente associada como o aumento de V_p , enquanto a porosidade influencia de maneira inversa.

O tamanho dos grãos na amostra também é um fator importante para a análise dos valores obtidos de V_p . Sedimentos compostos por silte e argila, podem possuir uma alta porosidade e, com isso, apresentam velocidades menores, quando comparadas a grãos de areia. Além disso, fragmentos de conchas e cascalhos podem gerar perda do sinal por espalhamento, interferindo nas medidas da velocidade de onda primária.

2.1.2 DENSIDADE GAMA

A densidade é definida como a massa de todas as partículas de um material sobre o volume total que as partículas ocupam. É controlada, principalmente, pelos processos de compactação, a composição mineral e condições de saturação sedimentar (SCHÖN, 1996).

O preenchimento dos poros devido a processos diagenéticos e ação de compactação do sedimento podem levar ao aumento da densidade, devido a redução do espaço poroso da amostra (SCHÖN, 1996). Importante destacar a atuação direta na alteração da V_p e o comportamento inversamente proporcional a porosidade.

2.1.3 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

A susceptibilidade magnética (k) é uma característica intrínseca das rochas e minerais, em que é definida como o grau que uma substância pode ser magnetizada quando for submetida a um campo magnético externo (SHERIFF, 1999; CHANNEL et al., 2006). Essa propriedade é determinada através da equação abaixo:

$$k = \frac{M}{H}$$
(3)

Onde M é o momento magnético e H é a medida da influência de um magneto no espaço circundante.

Esse parâmetro físico varia de acordo com a composição mineral do sedimento. Minerais ferromagnéticos são caracterizados por apresentarem uma magnetização remanescente quando são induzidos a um campo magnético. São verificados altos valores de susceptibilidade magnética nesses materiais, principalmente devido a presença do elemento ferro, como é o caso da magnetita e hematita.

Substâncias paramagnéticas são descritas por possuírem propriedades magnéticas apenas quando estão submetidas a um campo magnético externo.

Em sedimentos marinhos, esses materiais estão associados a argilas ricas em ferro, como a clorita, esmectita e ilita (ELLWOOD et al., 2006).

Os minerais classificados como diamagnéticos são descritos por possuírem vetores magnéticos na mesma direção, mas em sentidos oposto ao campo magnético que foi induzido. Com isso, os valores de susceptibilidade magnética para esses materiais são definidos por valores negativos (TARLING e HROUDA, 1993; HUNT et al, 1995) e, temos como exemplo, os minerais de calcita, halita, quartzo e dolomita.

Mineral	Susceptibilidade Magnética (x 10 ⁻⁶ SI)
Magnetita	1.000.000 - 5.700.000
Hematita	500 - 40.000
llita	410
Halita	-1610
Calcita	-39 – -7,5
Quartzo	-17 – -13
Dolomita	- 10

Tabela 1. Valores de susceptibilidade magnética dos minerais. Adaptado de HUNT et al., 1995.

Portanto, esse parâmetro físico permite a identificação da composição mineralógica, a verificação da origem terrígena ou biogênica do mineral presente no sedimento, além da verificação de processos pós deposicionais (FALCÃO e AYRES-NETO, 2010).

2.1.4 IMPEDÂNCIA ACÚSTICA E COEFICIENTE DE REFLEXÃO

A impedância acústica (*I*) (Equação 4) é um parâmetro físico que permite analisar a propagação de onda sísmica entre duas interfaces estratigráficas que possuem características distintas. As medições dos valores de impedância podem ser obtidas através da medição dos parâmetros de velocidade de onda P (V_p) e densidade (ρ) (Schlumberger, 1987).

$$I = V_p \rho \tag{4}$$

O coeficiente de reflexão (*R*), em levantamento sísmicos, podem ser obtidos através dos ângulos do sinal incidente e do sinal refletido, auxiliando a identificação de camadas estratigráficas que possuem propriedades físicas diferentes. Para estudos em testemunhos, esse coeficiente é calculado por meio da diferença entre as impedâncias entre as camadas (Equação 5) (Schlumberger, 1987).

$$R = \frac{I_{n+1} - I_n}{I_{n+1} + I_n} = \frac{(V_p \rho)_{n+1} - (V_p \rho)_n}{(V_p \rho)_{n+1} + (V_p \rho)_n}$$
(5)

Onde I_n e I_{n+1} são as impedâncias acústicas de duas camadas distintas e subsequentes.

Logo, os sedimentos com maiores valores de densidade, camadas mais compactas e com pouca porosidade, irão refletir uma maior quantidade de energia.

2.1.5 MULTI-SENSOR CORE LOGGER (MSCL)

O estudo das propriedades físicas e geoquímicas dos sedimentos permite uma maior abrangência na interpretação em mudanças paleoclimáticas, alterações nos padrões sedimentares, além de auxiliar a identificação de áreas de exploração de óleo e gás. Um dos principais métodos para a obtenção dos parâmetros físicos é o escaneamento de testemunhos.

Destaca-se o perfilador *Multi-Sensor Core Logger* (MSCL) (Figura 3) que consiste em um sistema computadorizado que realiza medições não destrutivas e de alta resolução. O testemunho, ainda fechado, conduzido por diversos sensores que fornecem medidas dos parâmetros de velocidade de onda P, susceptibilidade magnética e densidade gama.



Figura 3. Perfilador Multi Sensor Core Logger (MSCL). Adaptado de GEOTEK, 2008.

A primeira medição a ser realizada pelo equipamento é a densidade gama. O sensor é composto por uma cápsula de 10 mili-curie Césio 137 protegido por um invólucro de chumbo com um colimador de 2,5 e 5 mm, produzindo uma energia de 0,662 MeV (GEOTEK, 2008). A determinação da densidade ocorre a partir da emissão de fótons gama, considerados partículas de alta velocidade, que foram produzidos pela fonte radioativa (Césio 137).

A colisão dos raios gama com o material presente no testemunho, gera o espalhamento dos fótons e, consequentemente, a perda de parte da energia cinética. Dessa forma, a perda parcial da energia é verificada no detector presente no lado oposto da fonte radioativa. A determinação do número de fótons que passam através do testemunho permite o cálculo da densidade do sedimento (FALCÃO e AYRES-NETO, 2010). Portanto, quanto mais denso for o material, menor será a intensidade da radiação no detector e vice-versa (BASSIOUNI, 1994).

Através dos valores obtidos da densidade, consegue-se calcular a porosidade por meio da equação 6 (GEOTEK, 2008):

$$P = \frac{(\rho_{MD} - \rho_{LD})}{(\rho_{MD} - \rho_{DF})}$$
(6)

onde: P é a porosidade a ser calculada;

- ho_{MD} é a densidade dos grãos, em g/cm³, comumente utilizado o valor padrão de 2,6 g/cm³;
- ρ_{LD} é o valor obtido de densidade gama no testemunho;
- ho_{DF} é a densidade do fluido nos poros, comumente utilizado água salgada (1,026 g/cm³).

A segunda medida realizada pelo MSCL é a velocidade de onda P (V_p), no qual consiste em dois transdutores de ultra-som na frequência de 250 kHz, localizados em lados opostos e posicionados perpendicularmente ao eixo do testemunho. O sistema apresenta uma precisão absoluta de ± 3 m/s (GEOTEK, 2008).

A última medida a ser efetuada é a susceptibilidade magnética a qual compreende um circuito oscilador que produz um campo magnético alternante (0,565 kHz) de baixa intensidade. Quando um material susceptível a magnetização passa pelo campo magnético gerado pelo circuito, observa-se uma variação no valor do campo magnético, tornando possível determinar a susceptibilidade do material (FIGUEIREDO et al., 2008). Além disso, o perfilador MSCL reduz incertezas dos valores adquiridos da susceptibilidade magnética, uma vez que que as medidas são sensíveis a temperatura ambiente e a temperatura do testemunho (GEOTEK, 2008).

2.2 GAMAESPECTROMETRIA

A radioatividade compreende um fenômeno nuclear resultante da emissão de energia por átomos, consequência da instabilidade de elementos químicos. Desde o século XIX, diversos cientistas buscam melhores interpretações e características sobre essa atividade nuclear. Destaca-se Ernest Rutherford, pela identificação da emissão de três diferentes tipos de partículas, alfa (α), beta (β) e a radiação gama (γ), e, posteriormente, desenvolveu a teoria do decaimento radiativo, junto com Frederick Soddy.

Os raios gama são ondas eletromagnéticas com frequências entre 10¹⁹ e 10²¹ Hz. Na natureza, pode-se verificar diversos exemplos de isótopos radioativos, no entanto grande parte é considerada fracamente radioativa (RIBEIRO et al, 2014). As principais fontes de radiação gama, na superfície terrestre, são atribuídas a desintegração natural do potássio (⁴⁰K) e dos elementos das séries do urânio (²³⁸U) e do tório (²³²Th), presentes na composição da maioria das rochas (DICKIN 1995; FAURE, 1997).

Durante a década de 40, a detecção da radiação era realizada por meio de cristais de cintilação, normalmente constituídos de fósforo com iodeto de sódio ativado por tálio (NaI(TI)) (RIBEIRO et al, 2014). Esses cristais convertem os raios gama em radiação ionizante (elétrons) e, em seguida, a energia dos elétrons são interpretadas como sinais, obtendo valores para a energia ou contagem total (CG Total).

No entanto, entre os anos de 1960 e 1970, uma nova metodologia começou a ser aplicada a estudos de exploração mineral e monitoramento ambiental, a gamaespectrometria. Essa técnica difere dos cintilômetros, pois conseguem detectar a energia e a quantificar cada um dos isótopos, além da contagem total. As medições das concentrações, em rochas e sedimentos, ocorrem dentro da janela energética, entre 0,41 e 2,81 MeV (Figura 4), onde cada elemento está associado a um canal do espectrômetro e a um pico de energia característico.

O isótopo do elemento potássio (⁴⁰K) emite raios gama com o pico de energia de 1,46 MeV (Tabela 2 – Figura 4). Apesar dos isótopos ²³⁸U e ²³²Th não emitirem radiação gama, os produtos resultantes do decaimento radioativo (²¹⁴Bi e ²⁰⁸TI, respectivamente) emitem raios gama com energias centradas em 1,76 e 2,61 MeV.

Tabela 2. Valores da faixa de energia e os respectivos picos, em MeV, associados aos canais dos elementos radiométricos. Modificado de IAEA 1991.

Canal	Faixa de Energia (MeV)	Pico (MeV)
Contagem Total	0,41 – 2,81	-
⁴⁰ K	1,37 – 1,57	1,46
²³⁸ U	1,66 – 1,86	1,76
²³² Th	2,41 – 2,81	2,61



Figura 4. Representação dos espectros de radiação gama, com a faixa de energia da contagem total e dos elementos radiométricos potássio (K), urânio (U) e tório (Th). Modificado de RIBEIRO et al, 2014.

A aplicação dessa técnica pode ser terrestre ou aérea, podendo ser amplamente utilizada para estudos geocientíficos. Dentre eles, a identificação e mapeamento de estruturas geológicas (RIBEIRO et al, 2013; 2014), caracterização de solos (BECEGATO e FERREIRA, 2005), prospecção mineral (EBERLE e PAASCHE, 2012; BEDINI e RASMUSSE, 2018), aplicações na exploração petrolífera (NERY, 2013; IAEA, 2003) e identificação de fáceis sedimentares (DAVIES e ELLIOTT, 1996; HESSELBO, 1996).

2.2.1 GEOQUÍMICA DO POTÁSSIO (K)

O potássio constitui cerca de 2,4% em peso da crosta terrestre, sendo o sétimo elemento químico mais abundante. Pode ser encontrado sob a forma de três isótopos, apresentando diferentes concentrações na natureza: ³⁹K (93,10%), ⁴⁰K (0,012%) e ⁴¹K (6,88%). No entanto, apenas o isótopo ⁴⁰K possui características radioativas, importantes para o estudo da gamaespectrometria, além de possuir uma meia vida de 1,3 x 10⁹ anos.

Nas rochas sedimentares, o potássio está associado a quantidades de minerais como micas, feldspatos potássicos e, dependendo do grau de intemperismo, podem estar associados a formação de argilominerais (SERRA et al., 1980; DAVIES e ELLIOTT, 1996). Durante o processo de produção de argilominerais, apenas uma parte da concentração de potássio entra na formação dos minerais, onde grande parte é dissolvido em água. Com isso, em regiões áridas, o acúmulo dessa grande parte tende a permanecer como resíduo (SERRA et al., 1980). Em ambientes de clima tropical a subtropical, o potássio apresenta alta mobilidade durante o processo de intemperismo e em locais de alteração hidrotermal (WILFORD et al 1997).

2.2.2 GEOQUÍMICA DO URÂNIO (U)

O elemento urânio possui uma concentração média de aproximadamente 3 ppm na crosta terrestre e, assim como o potássio, é encontrado sob a forma de três isótopos, apresentando diferentes concentrações na natureza: ²³⁴U (0,0057%), ²³⁵U (0,72%) e ²³⁸U (99,27%). A meia-vida dos isótopos de urânio são: 2,5 x 10⁵ anos para ²³⁴U, 7,1 x 10⁸ anos para ²³⁵U e 4,4 x 10⁹ anos para ²³⁸U (SERRA et al., 1980).

A origem do elemento urânio está associada a processos de alteração ou lixiviação em rochas ígneas de origem ácida. Alguns minerais acessórios, minerais que não afetam a classificação da rocha, possuem pequenas quantidades de urânio na sua composição. O processo de dissolução desses minerais, ocorre através de água rica em ácidos orgânicos, ocasionando a

lixiviação do elemento urânio para outros ambientes sedimentares (SERRA et al., 1980; SERRA, 1984).

Além disso, a oxidação do urânio em íon uranil $((UO_2)^{2+})$, por ação bacteriana, representa uma importante característica geoquímica desse elemento, tornando-o altamente solúvel e, consequentemente, facilmente transportado pela água (SERRA et al., 1980).

O íon uranil pode apresentar diferentes complexos químicos de acordo com características do meio onde se encontra, como por exemplo pH. Em soluções ácidas (pH < 2,5) e em excesso de sulfatos, são formados complexos de sulfato, enquanto em soluções com pH entre 2 e 5 são observadas a hidrólise do uranil, gerando compostos iônicos complexos. Em situações onde o pH seja neutro (7,5 < pH < 8,5), verifica-se a formação de complexos iônicos com numerosos compostos orgânicos, como ácidos húmicos, facilitando a fixação do íon por minerais e pela matéria orgânica (HASSAN et al., 1976; SERRA et al., 1980).

2.2.3 GEOQUÍMICA DO TÓRIO (Th)

Na natureza, três isótopos de tório são observados, onde apenas o isótopo ²³²Th possui uma longa duração de decaimento, tornando fácil a identificação. Os isótopos ²³⁴Th e ²³⁰Th são identificados como elementos filho do ²³⁸U e são considerados raros, uma vez que possuem uma vida curta. A concentração média desse elemento na crosta terrestre é cerca de 12 ppm.

As principais fontes de tório são minerais formadores de rochas ígneas classificadas como ácidas e ácido-básicas, possuindo minerais pesados como monazita, torita, zircão, titanita e allanita (DURRANCE, 1986). O íon de tório é caracterizado pela valência Th⁴⁺, com um grau de oxidação estável Th(OH)₄, podendo ser hidrolisado durante processos de alteração e lixiviação de rochas, ocasionando a remoção de grande parte desse elemento (HASSAN et al., 1976; SERRA, 1984).

O tório está comumente associado a fração detrítica dos sedimentos, onde o íon Th⁴⁺, devido ao grande raio iônico, não pode ser acomodada na estrutura de camadas dos minerais de argila, mas sim através da absorção desse íon (ADAMS e WEAVER, 1958). Parâmetros como o pH e a abundância de outros cátions podem influenciar na quantidade de absorção desse material. A origem do tório nos argilominerais não é bem definido e, segundo Hurst e Milodowski (1996), pode estar associada com presença de minerais pesados de tamanho argila.

2.3 CRISTALOGRAFIA DOS CARBONATOS

Minerais são substâncias químicas sólidas formadas naturalmente com composição química e características cristalinas bem definidas. Além de possuírem uma vasta diversidade em relação a composição, os minerais podem apresentar diferentes classificações em relação as propriedades físicas, tais como cor, brilho, clivagem, fratura, densidade, risco, dureza, tenacidade, magnetismo e sistema cristalino.



Figura 5. Representação da estrutura cristalina de um mineral e dos parâmetros de uma célula unitária. Adaptado de TEIXEIRA et al., 2000.

A estrutura de um mineral pode ser representada por um conjunto de repetitivas posições atômicas, iônicas e moleculares, gerando uma célula unitária (Figura 5). As células unitárias são organizadas tridimensionalmente e conservam as propriedades físicas de um cristal. O cristalógrafo francês Auguste Bravais, em 1848, por meio da análise geométrica dos sistemas de cristalização

de diferentes minerais, sugeriu a classificação a partir de sete sistemas de simetria distintos (Tabela 3), em relação aos comprimentos dos eixos da célula unitária (a, b e c), como também os ângulos entre os vértices (α , β , γ).

Tabela 3. Classificação dos sete tipos de simetria encontrado nos sistemas de cristalização dos minerais e a relação dos ângulos entre os eixos da célula unitária. Modificado de BLEICHER e SASAKI, 2000.

Sistema de cristalização	Eixos	Ângulos entre os eixos
Cúbico	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
Tetragonal	a = b ≠ c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
Ortorrômbico	a≠b≠c≠a	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
Hexagonal	a = b ≠ c	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Romboédrico ou Trigonal	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$
Monoclínico	a≠b≠c≠a	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	a≠b≠c≠a	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$

Os carbonatos são minerais formados por fortes ligações iônicas de um metal ou semimetal com o complexo aniônico (CO₃)². Apresentam uma estrutura triangular, com o ângulo entre as ligações de O-C-O igual a 120° (EFFENBERGER et al., 1981) e, em função do sistema cristalino, podem ser divididos em arranjos ortorrômbicos e trigonais (Tabela 4).

Para a realização deste trabalho, destacam-se o grupo calcita e dolomita, no qual representam os minerais mais abundantes dentre os formadores de rochas carbonáticas (REEDER, 1984) e amplamente encontrados na área da lagoa Brejo do Espinho (VASCONCELOS, 1988; VASCONCELOS e MCKENZIE, 1997; BAHNIUK et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2019). A calcita (CaCO₃) e a dolomita (CaMg(CO₃)₂), apesar de serem carbonatos, podem ser diferenciados pela composição química e pela estrutura ao longo dos planos cristalográficos. A calcita (Figura 6A) apresenta apenas planos com cálcio, enquanto a dolomita (Figura 6B) apresenta camadas alternadas de cálcio e magnésio ao longo do eixo cristalográfico c.

Nome	Fórmula	Sistema
Calcita	CaCO ₃	Trigonal – Hexagonal
Ankerita	Ca(Fe,Mg,Mn)(CO ₃) ₂	Trigonal – Romboédrico
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	Trigonal – Romboédrico
Rodocrosita	MnCO ₃	Trigonal – Hexagonal
Siderita	FeCO ₃	Trigonal – Hexagonal
Magnesita	MgCO ₃	Trigonal – Hexagonal
Smithsonita	ZnCO₃	Trigonal – Hexagonal
Aragonita	CaCO₃	Ortorrômbico – Bipiramidal
Estroncianita	SrCO ₃	Ortorrômbico – Bipiramidal
Witherita	BaCO₃	Ortorrômbico – Bipiramidal
Cerrusita	PbCO ₃	Ortorrômbico – Bipiramidal

Tabela 4. Fórmula química de diferentes minerais carbonáticos e seus respectivos sistemas cristalográficos. Adaptado de KLEIN e DUTROW, 2012.



Figura 6. Cristalografia química dos minerais calcita (a) e dolomita (b). Adaptado de JAMES e JONES (2016).

2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os raios X são radiações eletromagnéticas de alta frequência, que podem ser produzidas a partir de uma colisão entre um elétron de alta energia, gerado no cátodo do tubo catódico, com um alvo metálico classificado como ânodo. O

feixe de raios X possui comprimento de onda (λ) característico, e que varia de acordo com o material do ânodo (CULLITY, 1967; BLEICHER e SASAKI, 2000; SANTOS, 2009). No estudo da cristalografia são utilizados os comprimentos de onda entre 0,5 e 2,5 Å (STAHL, 2008), uma vez que apresentam a mesma ordem de grandeza das menores distâncias interatômicas observadas em materiais orgânicos e inorgânicos.



Figura 7. Produção de raio X a nível atômico (BLEICHER e SASAKI, 2000).

A figura 7 representa a produção de raios X durante a colisão do elétron. Na etapa I, o elétron com alta energia cinética atinge um átomo e, em seguida, na etapa II, um elétron da camada K é liberado na forma de fotoelétron. Devido a falta do elétron na camada interna, um outro elétron da parte externa do átomo, a camada L, move-se para a camada K, sendo representado pela etapa III, liberando energia na forma de um fóton de raio X. Na etapa IV verifica-se o resultado final do átomo, após a colisão do elétron. (CULLITY, 1967; BLEICHER e SASAKI, 2000).

O feixe de raios X incidente pode sofrer interferência construtivas e destrutivas dependendo da direção em que o raio foi difratado ao entrar em contato com um material cristalino. A difração de raios X ocorre quando há uma interferência construtiva, onde a direção do espalhamento satisfaz a lei de Bragg (BLEICHER e SASAKI, 2000) (Figura 8 – Equação 7).


Figura 8. Ilustração da difração de raios X no plano cristalino, com a representação dos parâmetros utilizados na Lei de Bragg. Adaptado de CALLISTER e RETHWISCH (2007).

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} (\theta) \tag{7}$$

onde: n é um número inteiro, conhecido como ordem de difração;

 λ é o comprimento de onda da radiação incidente;

d é a distância interplanar da estrutura cristalina;

 θ é o ângulo de incidência dos raios X com o plano cristalino.

A variação do ângulo do feixe incidente sobre a amostra permite a detecção de diversos picos de intensidade em diferentes posições. Esses picos estão diretamente associados a características específicas e únicas de cada mineral, tais como a densidade de elétrons ao longo de cada plano cristalino e as distâncias interplanares.

Para a representação dos resultados obtidos, são utilizados difratogramas (Figura 9), onde as posições dos picos de intensidades são representadas em função do ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada, também conhecido como ângulo de espalhamento 20.



Figura 9. Exemplos de difratogramas utilizados para a representação do resultado de difração de raios X. Amostras de quartzo (a), NaCl (b) e ambas as substâncias em uma única amostra (c). Adaptado de BLEICHER e SASAKI, 2000.



3.1 LAGOA BREJO DO ESPINHO

Figura 10. Localização da lagoa Brejo do Espinho, no sudeste do Brasil, na costa leste do estado do Rio de Janeiro.

A lagoa Brejo do Espinho (Figuras 10 e 11A) está localizada a aproximadamente 100 km a leste da cidade do Rio de Janeiro, nas coordenadas $22^{\circ} 55' 47,6"$ S, $42^{\circ} 20' 58,52"$ W. Possui uma área de aproximadamente 1 km² e a coluna d'água varia ao longo do ano, podendo chegar de 2 cm a 50 cm (BARBOSA, 1997; ANJOS, 1999; VAN LITH et al., 2002; ANJOS et al. 2003, BAHNUIK et al., 2015). Os sedimentos da lagoa são predominantemente compostos por minerais carbonáticos como calcita (CaCO₃), calcita magnesiana (Ca, Mg(CO₃)) e dolomitas (CaMg(CO₃)₂), que são classificadas como estequiométricas ou pobremente ordenadas (BAHNUIK et al., 2015;

NASCIMENTO et al., 2019; AREIAS, 2020). O fator microbial é uma característica relevante para a caracterização e entendimento dos processos biogeoquímicos e na precipitação dos minerais carbonáticos. As esteiras microbianas (Figura 11B) podem ser subdivididas em diferentes camadas, onde são observadas interações de atividades microbiais, diretamente associadas as condições do meio ambiente. A camada de cor verde, no topo do tapete, está associada a bactérias fotossintéticas aeróbicas, seguido por uma camada acastanhada, relacionada a bactérias heterotróficas, uma camada vermelha, referente com bactérias roxas, indicativas de sulfato redução, enquanto na região inferior do tapete são encontradas camadas cinzas, relacionado com carbonatos com aumento de magnésio (Mg) (VASCONCELOS et al., 2006).

Em geral, nas camadas próximas ao topo da esteira, são observados uma grande influência de bactérias aeróbicas, sendo associadas diretamente a precipitação do mineral calcita. Já a dolomita e a calcita magnesiana, estão relacionadas com regiões inferiores, de camadas anoxias, onde estão relacionadas com o processo de sulfato redução por bactérias do gênero *Desulfovibrio* (WARTHMANN et al., 2005).

O modelo de precipitação microbial da dolomita (VASCONCELOS e MCKENZIE, 1997) considera que a formação desse mineral ocorre durante épocas secas, onde há uma intensa evaporação, levando a condições de hipersalinidade na lagoa. Nessa condição de hipersalinidade, há o aumento da atuação das bactérias sulfato redutoras, reduzindo a quantidade de íons sulfato no ambiente, que são considerados inibidores da formação de dolomita (VAN LITH et al., 2002). Simultaneamente, esse processo biológico aumenta as concentrações de íons magnésio, levando a precipitação de dolomita.

Outra importante característica da lagoa são os altos valores de salinidade (Figura 11C), fazendo com que fosse classificada como um ambiente hipersalino por diversos trabalhos (BARBIÉRE, 1985; HOHN et al., 1986; SUGUIO, 1992). Apesar de possuir um complexo sistema hidrológico, a região apresenta períodos bem definidos de clima úmido, quando a salinidade chega a valores próximos a 20,4%, e épocas mais áridas, podendo haver um aumento para 80% (SILVA E SILVA et al., 2006).

40



Figura 11. Lagoa Brejo do Espinho (RJ) durante período seco (A), tapete microbial (B) e halita depositada na superfície da lagoa (C).

Além disso, a região da lagoa Brejo do Espinho faz parte de uma área de proteção ambiental do Parque Estadual Costa do Sol, tornando-se uma importante fonte de estudos, não só pelas características únicas de hiper salinidade e presença de tapetes microbiais, mas como também a pequena interferência humana.

3.3 CARACTERÍSTICAS LOCAIS

3.3.1 VARIAÇÃO DO NÍVEL MÉDIO DO MAR

A planície costeira do estado do Rio de Janeiro possui dois sistemas lagunares separados por barreiras arenosas de idades distintas. A formação dessa planície sedimentar começou a cerca de 123.000 anos AP, durante a última transgressão marinha pleistocênica (BARBOSA, 1997; TURCQ et al., 1999). Esse evento levou a formação de uma sequência interna de lagoas, onde estão localizadas as lagoas de Araruama, Jacarepaguá e Rodrigo de Freitas, como também a formação das primeiras barreiras arenosas e da vegetação de restinga.

Após essa fase transgressiva, é verificado uma fase de regressão marinha durante o último máximo glacial (23.000 – 19.000 anos AP), período caracterizado pela progradação da linha de costa, resultando no isolamento do sistema externo de lagunas em relação ao oceano por uma barreira arenosa e, consequentemente, levando a formação da atual planície costeira, de idade holocênica (DOMINGUEZ et al., 1981). Nessa planície, são verificadas lagunas menores, finas e alongadas, como as lagoas de Marapendi, Vermelha, Brejo do Espinho e Pernambuca (TURCQ et al., 1999).

A evolução da planície costeira do estado do Rio de Janeiro durante o Holoceno é alvo de diversos estudos sedimentológicos, geomorfológicos, geoquímicos e micropaleontológicos (LAMEGO, 1940, 1945; BARBOSA, 1997; TURCQ et al., 1999; ANGULO et al, 2006; CASTRO et al., 2014; AREIAS et al., 2020).

Um evento de transgressão máxima durante o Holoceno, chamado de Transgressão Cabo Frio (CASTRO et al., 2014), ocorreu entre 5.500 – 4.500 anos e alcançou 2,5 metros acima do nível médio do mar atual (Figura 12), causando a erosão da parte externa da barreira arenosa interna, o afogamento da foz dos rios, tornando-os estuários, e migrando as praias da barreira arenosa para o continente (DIAS, 2009; JESUS et al., 2017). Desde então, o nível do mar começou a regredir, chegando até o presente nível médio do mar, acarretando a formação da sequência externa de lagoas e barreiras arenosas (TURCQ et al.,

42

1999). Estudos a partir de fósseis de vermetídeos, mostram que essa fase de regressão marinha iniciou-se a cerca de 4.000 anos A.P. (CASTRO et al., 2014; AREIAS et al., 2020).



Figura 12. Curvas de variação do nível médio do mar durante o Holoceno com base nos estudos feitos por Angulo et al., (2006), Suguio et al., (2013), Castro et al., (2014). A curva em vermelho representa a variação no estado do Rio de Janeiro. O retângulo verde representa o nível do mar pós-glacial máximo (PSLM). O testemunho utilizado neste trabalho encontra-se marcado como LBE18-1. Adaptado de AREIAS, 2020.

O isolamento completo das lagoas externas ocorreu há 3.600 anos AP, evidenciado pela mudança na sedimentação em testemunhos coletados em diversas lagoas. Na base, verifica-se uma sedimentação de lama rica em matéria orgânica, com presença de conchas de moluscos marinhos, enquanto no topo dos testemunhos, observou-se uma sedimentação carbonática com a presença de conchas, no qual a composição isotópica indicou um ambiente lagunar (BARBOSA, 1997; TURCQ et al., 1999).

Além disso, estudos paleoambientais recentes indicam que o Brejo do Espinho possuía uma ligação com a Lagoa de Araruama, fornecendo uma sedimentação organodetrítica para a lagoa externa. No entanto, com a regressão marinha, a conexão entre ambas as lagoas foi fechada, tornando possível a precipitação carbonática no Brejo do Espinho (ORTEGA, 1996).

3.3.2 CLIMA E CONDIÇÕES OCEANOGRÁFICAS

A região da lagoa Brejo do Espinho é caracterizada pela presença de um microclima semiárido, com uma precipitação média de 800 mm/ano e uma evaporação média entre 1200 e 1400 mm/ano (BARBIÉRE e COE NETO, 1999). No entanto, o balanço hidrológico pode ser dividido em dois períodos, bem definidos, de seca e úmido (Figuras 13A e 13B).

Durante os períodos mais úmidos, entre Junho e Outubro, observa-se o aumento do fornecimento de água meteórica, levando a um aumento da coluna d'água. No entanto, em períodos mais secos, entre Novembro e Fevereiro, o controle hídrico ocorre, principalmente, pela percolação, em subsuperfície, da água da Lagoa de Araruama e do Oceano Atlântico através dos cordões arenosos, para dentro do Brejo do Espinho (VASCONCELOS e MCKENZIE, 1997; VAN LITH et al, 2002, ANJOS et al., 2003; AREIAS, 2020).



Figura 13. Comparação entre os períodos úmido (A) e seco (B) na lagoa Brejo do Espinho. Adaptado de BAHNIUK et al 2015.

O microclima semiárido está diretamente relacionado com a existência do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (SRCF) (BARBIÉRE, 1985) (Figura 14). O fenômeno da ressurgência ocorre com mais frequência durante a primavera e verão austral (VALENTIN, 1984), período no qual há uma predominância de ventos de direção NE. As Águas Tropicais (AT) de superfície, caracterizadas por temperaturas mais elevadas, são empurradas para longe da costa, ocasionando a diminuição da temperatura da superfície do mar nas áreas próximas ao litoral da região de Cabo Frio. Além disso, há uma maior influência da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) sobre as águas superficiais na região da plataforma continental média. Como resultado, observa-se a formação de uma microrregião de alta pressão, impedindo a formação de nuvens de chuva em Cabo Frio (LESSA, 2013).

Portanto, a ressurgência reduz a ocorrência de chuva na região, levando a um aumento da evaporação e, consequentemente, o aumento da salinidade nas lagoas. A condição hipersalina, associadas com a alta alcalinidade e fatores climáticos, favoreceram o crescimento de esteiras microbianas, estromatólitos e a precipitação primária da dolomita nos últimos 3.000 anos (VASCONCELOS, 1988; VASCONCELOS e MCKENZIE, 1997; VASCONCELOS et al., 2006; CRUZ et al., 2019).



Figura 14. Modelo de uma seção transversal do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (SRCF) e com a configuração oceanográfica. Adaptado de VENANCIO et al., 2014.

Diversos trabalhos buscam relacionar as variações das fases oceanográficas, associadas ao SRCF, com os períodos de seca e a evolução sedimentar e precipitação mineralógica das lagoas hipersalinas do estado do Rio de Janeiro. Sylvestre et al. (2005) por meio da análise de diatomáceas nos sedimentos da lagoa Brejo do Espinho, identificou três importantes períodos de clima secos durante eventos de regressão do nível do mar (após 4.500, entre 3.000 e 2.400 e 2.200 anos AP) no local. Estudos envolvendo a análise de foraminíferos planctônicos em testemunhos próximos ao litoral de Cabo Frio, verificou mudanças na intensidade do SRCF durante os últimos 9.000 anos (LESSA et al., 2016), sendo classificados em cinco fases oceanográficas distintas:

- Fase I (9.000 a 7.000 anos A.P.): marcada por um período de transgressão marinha e afastamento da Corrente do Brasil (CB) em relação ao litoral, ocasionando uma menor influência marinha sobre a região e, consequentemente, menor intensidade da SRCF;

 Fase II (7.000 a 5.000 anos A.P.): aproximação da CB com a costa e um pequeno aumento da ressurgência associada a Água Central do Atlântico Sul (ACAS);

 Fase III (5.000 a 3.500 anos A.P.): período de transição, marcado pela grande mudança oceanográfica na região. Houve o enfraquecimento da Célula de Revolvimento Meridional do Atlântico (CRMA), aumento da temperatura da CB, além do fortalecimento da ressurgência da ACAS;

 Fase IV (3.500 a 2.500 anos A.P.): a CB adquiriu a dinâmica moderna, onde a diminuição dos ventos de direção nordeste enfraqueceu os eventos de ressurgência;

- Fase V (últimos 2.500 anos A.P.): os ventos de direção nordeste foram intensificados, ocasionando frequentes eventos de ressurgência.



Figura 15. Representação esquemática dos padrões de circulação atmosférica na América do Sul em condições normais (A) e durante eventos de *El Niño* (B). Adaptado de TURCQ et al., 1999.



Figura 16. Principais sistemas climáticos da América do Sul (SAMS; SACZ; ITCZ), apresentando precipitação média valores (mm/dia) durante (A) o verão austral (Dezembro - Fevereiro) e (B) o inverno austral (Julho - Agosto). Adaptado de MARSH et al., 2018.

Além disso, o clima da região sudeste do Brasil é diretamente influenciado por eventos atmosféricos como *El Niño, La Niña* e mudanças no Sistema de Monção da América do Sul (SMAS) (NOVELLO et al., 2012; BERNAL et al., 2016) (Figura 15). O regime hídrico da lagoa Brejo do Espinho é afetado pela componente atmosférica (SYLVESTRE, 2005; LESSA et al., 2016), onde as condições de seca podem estar atribuídas a eventos como a mudança da

intensidade da SMAS, a cerca de 4200 anos, como também o deslocamento para o norte da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) (TURCQ et al., 1999; CRUZ et al., 2019). Ademais, eventos mais intensos de precipitação durante o verão na região sudeste do Brasil estão associados com a intensificação da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) (Figura 16).

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 TESTEMUNHO LBE18-1

A coleta do testemunho (Figura 17) aconteceu em Junho de 2018 e foi realizada usando um tubo de PVC, no qual foi pressionado contra o sedimento no fundo da lagoa até que fosse encontrado resistência que impossibilitasse a continuação da perfuração. Em seguida, o tubo foi retirado, tampado para não haver perda de material e identificado como LBE18-1. O testemunho possui um comprimento de 100 cm e 10 cm de diâmetro.



Figura 17. Coleta do testemunho LBE18-1 em Junho de 2018 e a localização do testemunho (22°56'08"S 42°14'21"W) na lagoa Brejo do Espinho.

4.2 PERFILAGEM DO TESTEMUNHO

Após a coleta, o testemunho foi perfilado com o auxílio do equipamento *Multi-Sensor Core Logger* (MSCL) da GEOTEK (Figura 18) no Departamento de Geologia e Geofísica da Universidade Federal Fluminense (UFF) com o objetivo de obter propriedades físicas dos sedimentos (BEST e GUNN, 1999). Medições não destrutivas e de alta resolução foram realizadas em intervalos de 0,5 cm, obtendo-se os valores de parâmetros como velocidade de onda P, susceptibilidade magnética, densidade gama e porosidade.



Figura 18. Equipamento *Multi-Sensor Core Logger* (MSCL) utilizado para a aquisição das propriedades físicas do testemunho.

Após a perfilagem, o testemunho foi levado para o Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Geoquímica da UFF, onde foi cortado em duas metades longitudinalmente, sendo uma das metades guardada como arquivo. A outra metade foi fotografada e descrita em detalhes, com utilização da Carta de Munsell para a determinação das cores dos sedimentos sendo, posteriormente, utilizada para a realização das análises químicas, sedimentares e mineralógicas.

4.3 GAMAESPECTROMETRIA

A aquisição dos dados gamaespectrométricos foi feita a partir do equipamento portátil *RS-230-BGO SuperSPEC Handheld Gamma-Ray Spectrometer*, da empresa *Radiation Solutions Inc.*. A configuração utilizada foi *Assay*, modo no qual permite a medição da radioatividade total (TotalGR) em contagem por minuto (cpm), além dos valores de potássio (K) em porcentagem (%) e os valores de urânio (U) e tório (Th) em partes por milhão (ppm).

As medições foram realizadas em intervalos de 2,5 cm e teve como objetivo detectar a radiação natural gama emitida, entre as janelas de energia de 0,4 e 2,8 MeV, no qual corresponde às emissões de raios gama dos produtos de decaimento nas séries de decaimento do Urânio (²³⁸U), Potássio (⁴⁰K) e Tório (²³²Th). Após a medição, o testemunho LBE18-1 foi fatiado em resolução laminar (Figura 19) de 2 cm, totalizando 50 amostras, as quais foram armazenadas em sacos *zip lock*, identificadas e refrigeradas à + 4 °C.



Figura 19. Amostra obtida após o corte em resolução laminar do testemunho LBE18-1.

4.4 GRANULOMETRIA

Para a análise granulométrica foram utilizadas 2 gramas de sedimento para cada uma das 50 amostras obtidas anteriormente. Ácido clorídrico (HCI) 1M foi aplicado para a remoção do carbonato e, em seguida, colocadas em uma placa aquecedora para acelerar o processo de descarbonatação. Logo depois, as amostras foram lavadas com água destilada e centrifugadas para a remoção do excesso de ácido presente na amostra.

Após esse procedimento, foi adicionado peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com o objetivo de eliminar a matéria orgânica e, ao fim da reação, as amostras foram novamente lavadas. Para a análise granulométrica possuir uma maior

fidelidade e apresentar bons resultados, foi utilizado hidróxido de sódio (40%) para a desagregação das partículas e, em seguida, as amostras foram deixadas por 24 horas em mesa agitadora. Esse pré tratamento dos sedimentos permitem a verificação da sedimentação siliciclástica, sem a intervenção do carbonato e matéria orgânica, o que pode gerar erros na interpretação dos resultados do tamanho do grão e mascarar interpretações de proveniência.

As medições granulométricas foram realizadas no analisador de partículas a laser (CILAS[®] 1064), no qual consegue detectar partículas com diâmetro entre 0,02 – 2000 micrômetros (µm). Posteriormente, as análises estatísticas, baseadas no método de Folk e Ward (1957), foram obtidas através do programa GRADISTAT versão 8.0 (BLOTT e PYE, 2001). Com isso, foi obtida a porcentagem de areia, silte e argila, a classificação sedimentológica, além do valor médio do diâmetro das partículas para todo o testemunho LBE18-1.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para a verificação da mineralogia do testemunho LBE18-1, cerca de 19 amostras foram submetidas a remoção de matéria orgânica utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂). As amostras foram escolhidas com base em resultados preliminares das análises da perfilagem sísmica e granulometria, onde identificou-se mudanças nas tendências ou valores anômalos. Após a eliminação da matéria orgânica, as amostras foram lavadas com água destilada, centrifugadas para a retirada dos subprodutos da decomposição da matéria orgânica e colocadas em estufa a 40°C. Após a secagem, as amostras foram maceradas em gral de ágata até a forma em pó e, depois, peneiradas em peneiras de 125 µm para tornar a amostra homogênea.

As amostras, devidamente preparadas, foram levadas para o Laboratório de Difração de Raios X (LDRX – UFF) do Departamento de Física da UFF. Alguns cuidados devem ser tomados durante o preparo do porta-amostra. A superfície da amostra não pode apresentar imperfeições, como buracos e rugosidades no pó, pois podem alterar medidas como a intensidade e o ângulo de espalhamento 20 (LANGFORD e DANIEL, 1996). Além disso, a amostra não

pode ser pressionada contra o porta-amostra para evitar que os cristais dos minerais fiquem orientados, gerando imprecisões na medição.



Figura 20. Difratômetro Bruker D8 Advance (A e B) disponível no laboratório de difração de raios X (LDRX-UFF). Esquematização do funcionamento do equipamento (C).

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos com auxílio do equipamento BRUKER D8 ADVANCE (Figuras 20A e 20B), comum detector LYNXEYE e utilizando a geometria Bragg-Brentano. As condições de aquisição do dado estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições experimentais utilizadas para a aquisição dos difratogramas das amostras do testemunho LBE18-1.

	Condições experimentais
Radiação	Cu Ka (λ = 1,541874 Å)
Faixa angular (2θ)	5° a 100°
Passo angular	0,02°
Tempo de coleta por passo	0,8 s
Rotação	30 rpm

A interpretação dos difratogramas gerados, assim como a verificação das medidas das distâncias interplanares (20) foram feitas no programa PowderCell 2.4 (PCW). A identificação dos principais picos e medidas de intensidade, bem como os valores de espaçamento 20 foram pesquisados em tabelas presentes na literatura BRINDLEY e BROWN (1980) e comparados com informações contidas no banco de dados Powder Diffraction File, periodicamente atualizado pelo Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD). Para essa segunda etapa, foi utilizado o programa DIFFRAC.EVA.

Para o refinamento e quantificação dos minerais, foi utilizado o método de Rietveld (RIETVELD, 1969) que consiste na comparação entre o padrão do difratograma obtido pelo equipamento, com o padrão calculado por meio das informações cristalográficas já conhecidas e presentes no programa TOPAS. Com isso, há uma adequação dos parâmetros das estruturas minerais e as funções que descrevem a forma do pico (SANTOS, 2009), permitindo um bom controle de qualidade dos resultados obtidos.

4.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

As mesmas amostras usadas na análise de DRX foram utilizas para investigação da composição elementar, utilizando-se o método da fluorescência de raios X (FRX). Foi utilizado o espectrômetro *Epsilon 4 Benchtop XRF* (Figura 21) da *Malvern Panalytical*, com os parâmetros 40 kV e 0,225 mA, do Departamento de Geoquímica da UFF.

A verificação da composição elementar das amostras do testemunho LBE18-1 foi obtida em porcentagem e em partes por milhão, conseguindo detectar diversos elementos químicos desde alumínio (AI) até urânio (U). Essa análise é importante para complementar a interpretação dos resultados mineralógicos obtidos pelo DRX.

O grupo dolomita, representado pela dolomita (CaMg(CO₃)₂) e ankerita (Ca(Fe²⁺,Mn^{2+,}Mn)(CO₃)₂), são carbonatos de classe cristalográfica romboédrica, porém diferem nos picos de intensidade e na composição química.

O mineral ankerita é conhecido por possuir concentrações superiores de ferro em relação aos elementos de magnésio e manganês.

Além disso, a análise das variações de concentração dos elementos químicos ao longo do testemunho LBE18-1 pode indicar significativas mudanças paleoambientais na lagoa. Características como a alteração do aporte sedimentar para a lagoa Brejo do Espinho, intervalos de precipitação de diferentes minerais, como também a mudança de influência do clima e da ressurgência na região.



Figura 21. Espectrômetro Epsilon 4 Benchtop XRF utilizado para a identificação da composição elementar das amostras do testemunho LBE18-1.

V. RESULTADOS



5.1 DESCRIÇÃO E GRANULOMETRIA

Figura 22. Mosaico de fotos, porcentagem granulométrica obtida pelo analisador de partículas, descrição das estruturas e texturas, além do modelo de idade obtida pela datação de ¹⁴C do testemunho LBE18-1.

A descrição do testemunho LBE18-1 (Figura 22) pode ser subdivida em 3 camadas distintas. Sedimentos arenosos com granulação grossa e de coloração cinza (2.5Y 5/1) são verificados entre as profundidades 100 e 93 cm. A camada superior, entre 93 e 72 cm, é caracterizada por sedimentos mais finos e claros (10 YR 7/1), depositados em forma de pequenas laminações, com a presença de fósseis de tapete microbial (93 e 85 cm) e concreções carbonáticas. De 72 cm ao topo, é novamente verificado a presença de sedimentos avermelhados mais escuros (7.5YR 4/1 e 2.5Y 6/1), com a presença de pequenos fragmentos de conchas entre 45 e 0 cm. Nas profundidades de 55 e 25 cm foram notadas uma alta concentração de conchas de gastrópodes no sedimento.

A granulometria alterna ao longo de todo o testemunho (Figura 22), sendo possível verificar a predominância de silte nas amostras entre 93 e 72 cm, enquanto nas camadas superiores, há uma predominância de sedimentos com um tamanho de grão maior, como a areia fina. As porcentagens de areia variaram de 0 a 99,45% (média de 49,87% e desvio padrão de 41,95%), enquanto para o conteúdo de silte, a alteração foi entre 0,13 a 97,25% (média de 46,11% e desvio padrão de 39,14%) e para a granulometria de argila foram observadas uma variação de 0,20 a 14,06% (média de 4,02% e desvio padrão de 3,96%).

Ao longo do testemunho LBE18-1 foi possível classificar as amostras com relação as classes litológicas: sedimentos de areia, areia lamosa, lama arenosa e lama (Tabela 6). Sendo possível verificar a distribuição do tamanho de grãos para cada uma das litologias identificadas (Figura 23).

Classificação da amostra	Número de amostras	Diâmetro médio das partículas (µm)
Areia	10	198,23
Areia lamosa	19	136,76
Lama arenosa	01	46,35
Lama	20	12,63

 Tabela 6. Classificação, número total de amostras e o diâmetro médio das partículas das amostras do testemunho LBE18-1



Figura 23. Distribuição média do tamanho de grão de sedimentos do testemunho LBE18-1. Amostra classificadas como areia (LBE18-1 40-42), areia lamosa (LBE18-1 10-12), lama arenosa (LBE18-1 08-10) e lama (LBE18-1 74 -76 e LBE18-1 98-100).

A datação por ¹⁴C do testemunho LBE18-1 (Figura 24) foi obtida através do MICADAS (*Mini CArbon DAting System*) no laboratório *Ion Beam Physics* – ETH Zurique, a partir de medições nas conchas de microfósseis calcários de ostracodes maiores que 250 µm. Verificou-se uma idade máxima de aproximadamente 1584 anos A.P. para a base do testemunho. Próximo ao topo, os valores entre 0 e 10 cm foram desconsiderados do modelo de idade, pois indicam idades mais recentes que o ano de 1950 (AREIAS, 2020).



Figura 24. Modelo de idade do testemunho LBE18-1. Os asteriscos representam pontos datados de conchas de ostracodes. Produzido por Dra. Camila Areias para este trabalho.

5.2 PERFILAGEM

Os resultados de velocidade de onda P (Figura 25) para o testemunho LBE18-1 apresentaram uma variação de 1486,15 m/s a 1673,53 m/s com média de 1606,6 m/s e desvio padrão de 29,41 m/s. Destacam-se duas grandes diminuições dos valores de V_p entre as profundidades de 55 e 25 cm, onde coincidem com camadas com grandes concentrações de silte e argila. Apesar

da grande quantidade de sedimentos mais finos, entre 93 e 85 cm, um aumento da velocidade de onda p é observado. Conforme foi verificado na descrição do testemunho, nessas profundidades, há a presença de fósseis de tapete microbial e concreções carbonáticas, aumentando a densidade da amostra e, consequentemente, a velocidade de propagação de onda P.

Os valores de densidade (Figura 25) variaram de 1,11 a 1,64 g/cm³, com média de 1,45 g/cm³ e desvio padrão 0,09 g/cm³, onde o valor máximo de densidade foi verificado entre as profundidades 86 e 85cm, local onde encontram-se tapetes microbiais e finas laminações de concreção carbonática. O perfil da porosidade do testemunho exibe uma imagem espelhada da densidade e, portanto, os parâmetros descritos acima ocorreram inversamente aos dados de densidade. Os valores mínimos e máximos foram, respectivamente, 63% e 100% com uma média de 75% e desvio padrão de 6%.



Figura 25. Perfis de velocidade de onda P, susceptibilidade magnética, densidade gama (em vermelho), porosidade (em azul), impedância acústica e coeficiente de reflexão do testemunho LBE18-1.

Para o parâmetro de susceptibilidade magnética (Figura 25), o perfil apresentou valores entre -38,47 x 10^{-5} e -13,54 x 10^{-5} SI, com uma média de -33,80 x 10^{-5} SI e desvio padrão de 6,09 x 10^{-5} SI. Valores negativos para essa propriedade já eram esperados, uma vez que o ambiente da lagoa Brejo do Espinho é altamente carbonático e, portanto, com a presença de muito material diamagnético. Uma mudança abrupta na medição é observada na profundidade 24 cm, indicando uma possível mudança na composição mineral do testemunho.

A impedância acústica (Figura 25), por ser uma propriedade obtida através do produto entre a velocidade de propagação da onda P e a densidade do meio, apresenta um perfil que se assemelha a ambos os parâmetros físicos. Os valores variaram entre 1776,16 e 2703,22 m/s.g/cm³, com média de 2335,37 m/s.g/cm³, e desvio padrão 171,34 m/s.g/cm³. Novamente, o maior valor dessa característica física se deu na profundidade de concreção carbonática devido aos altos valores de densidade e V_p .

Os registros de coeficiente de reflexão (Figura 25) apresentaram picos associados a mudança do V_p no testemunho. O coeficiente variou entre -0,05 e 0,14, apresentando picos associados a alterações na velocidade de propagação da onda p, nas profundidades próximas a base do testemunho, entre 100 e 85 cm, além das amostras a 55,5 cm e 25 cm.

5.3 GAMAESPECTROMETRIA

Na análise de gamaespectrometria (Figura 26), o testemunho apresentou boas respostas nos valores da radiação emitida pelos isótopos do urânio (²³⁸U), potássio (⁴⁰K) e tório (²³²Th).

No perfil de contagem total, verificou-se um mínimo de 99,1 cpm, na profundidade de 57,5 cm, enquanto o máximo de 121,0 cpm foi observado nas profundidades de 75, 87,5 e 95 cm. Esse dado é um importante fator para determinar qual elemento possui uma maior influência sobre o espectro e, consequentemente, na medida da gamaespectrometria.

O elemento potássio (Figura 26) variou entre 2,1% e 2,9%, apresentando uma média de 2,4% e desvio padrão de 0,1%, onde observou-se uma tendência de aumento de acordo com a profundidade.

O urânio (Figura 26) apresentou uma variação de 1,4 a 4,8 ppm, apresentando uma média de 3,0 ppm e desvio padrão de 0,8 ppm. Maiores concentrações de U em rochas e sedimentos carbonáticos não estão relacionados apenas à fração argila, mas como também a fontes de matéria orgânica, comuns em ambientes marinhos (ARTHUR, 1994; CUMBERLAND et al., 2016).



Figura 26. Perfis de Raio Gama total (Total GR), dos espectros de potássio (K), urânio (U) e tório (Th), além da razão tório/urânio (Th/U) do testemunho LBE18-1.

Valores de tório (Figura 26) apresentaram uma variação entre 18,4 ppm e 27,9 ppm com uma média de 22,5 ppm e desvio padrão de 2,0 ppm. Concentrações significativas desse elemento podem indicar a presença de minerais pesados (DURRANCE, 1986), como também estarem relacionadas com rochas de áreas continentais, ou seja, fonte terrestre. Além disso, o espectro

de tório pode ser correlacionado com ambientes de maior energia deposicional ou exposição subaérea da área de estudo (ADAMS e WEAVER, 1958).

As razões entre esses elementos auxiliam a uma melhor caracterização dos processos paleodeposicionais na área de estudo. Comumente associada a uma maior influência terrestre, a razão Th/K apresentou uma boa resposta ao longo do testemunho, onde é possível verificar dois intervalos, entre 90 e 72 cm e outro entre 50 e 35cm.



Figura 27. Gráficos de dispersão entre os resultados obtidos de Raio Gama total (Total GR) e os elementos potássio (K), urânio (U) e tório (Th) do testemunho LBE18-1.

Gráficos de dispersão dos dados obtidos método pelo da gamaespectrometria (Figura 27) auxiliam a identificação da influência de cada elemento no espectro de contagem total, ou raio gama total (Total GR), permitindo uma caracterização das características deposicionais da lagoa Brejo do Espinho. Os elementos Urânio ($r^2 = 0.14$) e Tório ($r^2 = 0.52$) apresentaram uma correlação positiva, onde verifica-se uma maior influência do espectro de tório devido à contribuição de correntes de vento e períodos de chuva, que levam sedimentos detríticos de áreas adjacentes para dentro da lagoa.

É importante ressaltar uma significante influência do espectro de urânio sobre o testemunho LBE18-1, onde esse elemento está associado a componentes autigênicos e, consequentemente, o aumento da influência marinha no local. Atualmente, apesar de não possuir uma comunicação direta com o oceano Atlântico, o controle hídrico do Brejo do Espinho durante períodos mais secos ocorre, principalmente, pela percolação de água do oceano e da lagoa de Araruama aumentando a influência marinha na lagoa. Por outro lado, o potássio apresentou uma baixa correlação com os valores de contagem total. Esse elemento é geralmente associado aos minerais de mica e k-feldspatos, que não são verificados nos sedimentos da lagoa Brejo do Espinho. Além disso, o potássio pode ser estar relacionado a adsorção à partículas de argilas, que não são verificadas em grandes quantidades ao longo do testemunho LBE18-1.

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A mineralogia do testemunho LBE18-1 foi verificada através dos difrotogramas (Figura 28) gerados por cada amostra durante a análise de difração de raios X. Os padrões de difração e valores dos picos de maior intensidade foram verificados e comparados dados da literatura BRINDLEY e BROWN (1980) e confrontados com banco de dados do programa DIFFRAC.EVA.

Os difratogramas obtiveram comportamentos semelhantes, com a presença de três picos principais de intensidade, entre os ângulos 29° e 31°, picos característicos dos minerais de calcita (CaCO₃), calcita magnesiana ((Ca,Mg)CO₃) e dolomita (CaMg(CO₃)₂), além dos seus respectivos picos secundários. Foram observados picos, de menor intensidade, referentes a outros minerais presentes nas amostras, dentre eles: a aragonita (CaCO₃), gipsta (CaSO₄. 2H₂O), halita (NaCI) e quartzo (SiO₂).

Ao longo do testemunho, entre 0 e 70 cm, é possível constatar uma mudança gradativa nos picos principais de calcita magnesiana e dolomita. O pico referente a calcita e calcita magnesina diminuem em função da profundidade, até chegarem próximos de desaparecerem, como é visto na amostra LBE18-1 74-76 cm (Figura 28). A partir de 92 cm, verifica-se que o difratograma volta a ter picos de calcita e calcita magnesiana, possuindo características semelhantes as amostras entre 0 e 70 cm.



Figura 28. Difratogramas obtidos pela análise de difração de raios X (DRX) de algumas amostras do testemunho LBE18-1. Minerais identificados: Calcita (Cal), Calcita magnesiana (MgCal), Dolomita (Dol), Aragonita (Arg) e Quartzo (Qtz).

Nesse mesmo intervalo, o pico de dolomita possui uma tendência de aumento, onde pode-se destacar a amostra LBE18-1 74-76 cm, caracterizada pela presença unicamente de picos característicos desse mineral. Neste caso, a dolomita é classificada como um material estequiométrico, pois a concentração de magnésio na estrutura do mineral é maior que 50% (VAN LITH et al., 2002). A concentração de magnésio em minerais carbonáticos foi calculada através da equação 8 (GOLDSMITH; GRAF; HEARD, 1961), onde d_{104} é a distância interplanar referente ao pico principal do mineral dolomita.

% Mg =
$$100 - 333,33 \cdot d_{104} + 911,99$$
 (8)

Tabela 7. Quantificação mineralógica das amostras do testemunho LBE18-1. Na coluna "Outros" encontram-se a soma da quantificação observada para os minerais quartzo, halita e gipsita. Amostras com asterisco estão representas nos difratogramas da Figura 28.

Profundidade (cm)	Calcita (%)	Calcita Magnesiana (%)	Dolomita (%)	Aragonita (%)	Outros (%)
00 – 02	7,05	45,45	44,55	1,90	1,05
08 – 10*	4,81	35,88	55,28	2,40	1,63
10 – 12	4,43	35,55	57,66	2,04	0,32
16 – 18	7,78	34,62	55,39	2,20	-
24 – 26	8,20	33,60	55,59	2,26	0,35
30 - 32*	8,74	25,10	62,68	2,86	0,63
34 – 36	4,84	21,71	70,20	2,56	0,69
40 - 42*	3,47	20,75	73,25	2,33	0,20
46 – 48	3,36	16,35	78,30	1,83	0,16
54 – 56	2,82	20,96	76,22	-	-
64 - 66	1,81	21,01	77,18	-	-
68 – 70	0,50	15,82	83,68	-	-
74 – 76*	0,84	3,86	94,34	-	0,96
80 - 82	0,27	2,63	96,96	-	0,14
84 - 86	0,87	7,54	91,59	-	-
86 - 88	0,99	5,77	92,65	0,44	0,15
92 – 94	2,61	19,18	74,85	-	3,36
96 – 98	5,65	35,78	58,57	-	-
98 – 100*	8,66	36,41	54,94	-	-

A quantificação, realizada pelo programa TOPAS, permitiu constatar variações na predominância e mudanças na concentração do minerais ao longo de todo o testemunho. Os sedimentos mais escuros, na base testemunho (100cm – 95 cm), apresentam uma composição dominante de calcita magnesiana.

Uma mudança na mineralogia ocorre entre 95 e 72 cm, nos sedimentos de coloração mais clara, onde encontra-se a concreção carbonática verificada na descrição do testemunho. A dolomita passa a ser o principal mineral da camada, chegando a valores maiores que 90%, principalmente entre 88 e 74 cm (Tabela 7).

Nos sedimentos mais escuros, entre 72 cm até o topo do testemunho, uma nova mudança na composição é observada, no qual volta a possuir a mesma configuração da base do testemunho, ou seja, predominancia da calcita magnesiana. Em camadas mais superficiais do registro sedimentar, entre 45 e 0cm, constata-se maiores quantidades do mineral aragonita, podendo estar diretamente relacionada a presença de conchas de gastrópodes e bivalves.

5.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Variações na composição elementar das amostras (Figura 29) auxiliaram na corroboração da mineralogia interpretada no método da difração de raios X, como também podem indicar importantes registros de mudanças nas características paleoambientais na lagoa Brejo do Espinho. Além disso, razões entre os elementos ajudam a uma melhor identificação de proxies geoquímicos ao longo do testemunho.

Por ser um ambiente carbonático e com grandes quantidades de minerais de calcita, calcita magnesiana e dolomita, os altos valores dos elementos cálcio (Ca) e magnésio (Mg) eram esperados. Como a lagoa Brejo do Espinho é caraterizada pela presença de bactérias sulfato redutoras, exercendo uma importante função na precipitação do mineral dolomita (VAN LITH et al., 2002), é de interesse a verificação da variação do elemento enxofre (S) ao longo do testemunho.

O resultado obtido para as concentrações dos elementos Ca, Mg e S (Figura 29) no LBE18-1 permitiram observar uma tendência similar entre o cálcio e enxofre, enquanto o magnésio possui uma tendência oposta. Destacam-se as medidas entre 92 e 65 cm, onde essa relação entre os elementos é facilmente verificada, além de coincidirem com a camada sedimentar que apresenta laminações e concreções carbonáticas. Entre 25 cm e o topo do testemunho, S teve um grande aumento na concentração, enquanto Ca e Mg não tiveram alteração.

Para o estudo da influência terrestre e marinha no Brejo do Espinho, foram utilizados os elementos titânio (Ti), bromo (Br) e estrôncio (Sr) (MUELLER et al, 2009; UNKEL et al., 2010; BALASCIO et al., 2011; VÖGELI, 2012; DE BOER et al., 2014; HAENSSLER et al., 2014). Para os elementos Ti e Br (Figura 29) verificou-se uma tendência de aumentos e decréscimos semelhantes e bem definidos, como nas amostras 94 cm, 47 e 25 cm, além da região próxima ao topo do testemunho. O elemento Sr também apresentou uma variação da concentração entre 92 e 65 cm e possui uma tendência similar com os elementos Ca e S.

Além disso, diversos trabalhos (MARSHALL et al., 2011; MARTÍN-PUERTAS et al., 2011; KYLANDER et al., 2012) identificam eventos de aporte detrítico de sedimentos através da variação da concentração dos elementos silício (Si) e ferro (Fe). Há uma tendência de diminuição de ambos os elementos próximo a base do testemunho (Figura 29), no entanto após a camada carbonática (entre 92 e 65 cm), o elemento Fe possui um acréscimo na concentração. A partir de 25 cm, ambos os elementos possuem tendência de aumento até o topo do testemunho.

A influência antrópica sobre um ambiente sedimentar também pode ser correlacionada com aumento da concentração de elementos como cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) (GUYARD et al. 2007; MARTÍN-PUERTAS et al., 2011; MILLER et al., 2014; GAUSS et al., 2013). No entanto, não foram detectadas a presença desses elementos pela análise de FRX, confirmando que a lagoa Brejo do Espinho possui pouca interferência humana, uma vez que não possui influencia fluvial, além de estar localizada dentro de uma área de proteção ambiental.

68



Figura 29. Perfis com as concentrações dos elementos cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), estrôncio (Sr), sílicio (Si), ferro (Fe), titânio (Ti) e bromo (Br) ao longo do testemunho LBE18-1.

VI. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E SEDIMENTOLÓGICAS

6.1.1 PERFIL DE VELOCIDADE DA ONDA P

A análise dos parâmetros físicos de um testemunho, associados com a informações sedimentológicas permitem uma melhor identificação da litoestratigrafia e o registro das características observadas durante a descrição do testemunho, tais como a presença de conchas, concreções carbonáticas e de tapetes microbiais.

A velocidade de onda P é uma propriedade física diretamente relacionada com o tamanho do sedimento, onde o aumento da granulometria representa um aumento nos valores da velocidade. Na tabela 8, é possível verificarmos que as amostras classificadas como lama apresentaram os menores valores de média para a velocidade de onda P, enquanto em sedimentos com maior tamanho de grão, como o caso dos sedimentos arenosos, foi detectado o maior valor de média.

Velocidade de onda P (m/s)						
Tipo de sedimento	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão		
Areia	1595,93	1644,08	1620,21	29,13		
Areia lamosa	1539,14	1645,04	1603,90	15,61		
Lama arenosa	1620,57	1620,57	1620,57	-		
Lama	1552,34	1641,66	1599,73	25,23		

Tabela 8. Valores mínimo, máximo, média e desvio-padrão, em m/s, das velocidades de onda P encontradas para cada tipo de pacote sedimentar do testemunho LBE18-1.

Nas amostras classificadas como areia lamosa, foram observados um predomínio de sedimentos arenosos com grandes quantidades de silte e argila, tornando uma granulometria altamente heterogênea. Nesses casos, os sedimentos mais finos podem preencher os poros entre os grãos mais grossos, fazendo com que se tenha a diminuição da porosidade e, consequentemente,

um aumento da V_p quando comparamos com as amostras com comportamento homogêneo de lama. Esses resultados corroboram com os estudos feitos por HAMILTON (1979); KIM et al. (2001) e MACEDO (2006), os quais constataram que maiores velocidades estão relacionadas a sedimentos de maior granulometria.

Através do perfil da variação da velocidade de onda P (Figura 30) ao longo de todo o testemunho LBE18-1, verifica-se que nas profundidades 25 cm e entre 54 e 60 cm a diminuição da granulometria resultou na diminuição dos valores de V_p . No entanto, entre 74 e 90 cm, apesar das amostras apresentarem grandes quantidades de silte e argila, observa-se que V_p obteve um aumento devido a presença de pequenas camadas de concreções carbonáticas e tapetes microbiais. Os perfis de densidade e porosidade (Figura 30) auxiliam essa interpretação, pois mostram grande aumento da densidade e, consequentemente, diminuição da porosidade nesse intervalo.

6.1.2 PERFIS DE DENSIDADE E POROSIDADE

A densidade gama (Tabela 9) e porosidade (Tabela 10) são propriedades físicas que possuem um comportamento inverso entre eles e estão diretamente relacionadas com o tamanho do sedimento. O aumento da porosidade, definida como o volume do espaço vazio entra os grãos ocupados pela água, em sedimentos livres de gás (HAMILTON, 1976), possui uma relação inversamente proporcional ao tamanho do grão.

Tabela 9.	Valores mínimo	, máximo, r	média e desvid	o-padrão, e	em g/cm³,	da densidade o	encontrada
para cada	a tipo de pacote s	sedimentar	r do testemunh	no LBE18-	1.		

Densidade (g/cm³)					
Tipo de sedimento	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	
Areia	1,33	1,58	1,48	0,10	
Areia lamosa	1,29	1,57	1,44	0,08	
Lama arenosa	1,38	1,38	1,38	-	
Lama	1,17	1,56	1,46	0,09	

Porosidade (%)					
Tipo de sedimento	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	
Areia	68,01	82,09	73,68	5,65	
Areia lamosa	68,55	84,84	76,27	4,55	
Lama arenosa	79,69	79,69	79,69	-	
Lama	68,97	91,59	74,92	5,04	

Tabela 10. Valores mínimo, máximo, média e desvio-padrão, em %, da porosidade encontrada para cada tipo de pacote sedimentar do testemunho LBE18-1.

De fato, verificamos que nos sedimentos arenosos, por possuírem uma maior granulometria, apresentam o maior valor de média para a densidade e, consequentemente, o menor valor médio para a porosidade.

Através do perfil de densidade e porosidade (Figura 30) verificamos que ambas propriedades apresentaram uma boa resposta para a presença dos tapetes microbiais e concreções carbonáticas, entre 74 e 90 cm, devido ao aumento da densidade.

6.1.3 PERFIL DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

O dado de susceptibilidade magnética (Tabela 11) não permitiu verificar as interfaces de mudanças de granulometria ao longo do testemunho, não identificando as diferentes camadas estratigráficas. No entanto, verifica-se que a presença de valores negativos está diretamente correlacionada com a mineralogia encontrada nas amostras do testemunho. Minerais como calcita, calcita magnesiana e dolomita, identificados pela análise de DRX, são classificados como materiais diamagnéticos que são conhecidos pelos valores negativos de susceptibilidade magnética (TARLING e HROUDA, 1993; HUNT et al, 1995).

Através do perfil da susceptibilidade magnética (Figura 30) observamos um grande aumento dos valores entre 25 e 0 cm, o que sugere estar associado a uma maior concentração do mineral calcita e calcita magnesiana (Figura 31) no testemunho. Outro importante fator para a interpretação do perfil de susceptibilidade magnética em sedimentos é a oxidação de matéria orgânica,
uma vez que a decomposição desse material, em camadas anóxicas, pode estar favorecer a redução dos elementos ferro (Fe) e manganês (Mn), originando Fe²⁺ e Mn²⁺ e a diagênese de ferro altera os valores de susceptibilidade magnética (VAN SANTVOORT et al., 1997; CRUZ et al., 2017). Uma análise mais detalhada da relação entre esses óxidos com a susceptibilidade magnética nos sedimentos superficiais da lagoa Brejo do Espinho é necessária.

Além disso, a presença de elementos associados a metais pesados, que interferem diretamente nos valores de susceptibilidade magnética (CHANG et al., 2001; POZZA et al., 2004). No entanto, os resultados obtidos pela FRX não verificaram a presença dos elementos cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn), sugerindo que o aumento da susceptibilidade não está correlacionado com uma maior ação antrópica na lagoa Brejo do Espinho.

Susceptibilidade magnética (x10 ⁻⁵ SI)				
Tipo de sedimento	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Areia	-29,60	-15,71	-22,97	4,52

-14,93

-16,74

-18,91

-26,54

-16,74

-28,32

7,00

-

5,60

-37,57

-16,74

-37,66

Areia lamosa

Lama arenosa

Lama

Tabela 11. Valores mínimo, máximo, média e desvio-padrão, em x10⁻⁵ SI, da susceptibilidade magnética encontrada para cada tipo de pacote sedimentar do testemunho LBE18-1.



Figura 30. Representação gráfica da análise granulométrica, em porcentagem, perfilagem sísmica (velocidade de onda P, susceptibilidade magnética, densidade e porosidade) e o método da gamaespectrometria (Total GR, K, U, Th, Th/U) do testemunho LBE18-1.

6.2 DESCRIÇÃO DAS UNIDADES ESTRATIGRÁFICAS

A lagoa Brejo do Espinho possui uma dinâmica hídrica e um aporte sedimentar altamente complexo, devido à influência do sistema de ressurgência de Cabo Frio, assim como das componentes atmosféricas que atingem a região sudeste do Brasil. As análises das características litológicas, mineralógicas e elementares do testemunho LBE18-1 permitiram um melhor entendimento dos processos deposicionais e características paleoambientais da lagoa Brejo do Espinho.

Foram identificadas quatro unidades estratigráficas ao longo do testemunho (Figuras 30, 31, 32). A primeira camada, identificada como A, foi demarcada entre as profundidades 100 e 95 cm, enquanto a camada B foi definida entre 95 e 72,5 cm, a camada C, entre 72,5 e 25 cm, e a camada D, entre 25 cm e o topo do testemunho.

6.2.1 UNIDADE ESTRATIGRÁFICA: A

Apesar da camada A possuir aproximadamente 5 cm de espessura e, consequentemente, poucas amostras disponíveis para as análises laboratoriais, os resultados obtidos, mostram correlação entre os dados geoquímicos e as propriedades físicas dos sedimentos.

A análise dos resultados obtidos pelo método de fluorescência de raios X sugere que essa camada foi depositada durante um período de grande influência marinha sobre a lagoa Brejo do Espinho (Figuras 31 e 32). O elemento bromo (Br) atua como um bom marcador geoquímico para as características marinhas de um ambiente (HAENSSLER et al., 2014). Elevados valores para a razão ln(Br/Ti) indicam variações nas condições de salinidade (DE BOER et al., 2014), podendo estar associado à entrada de água do mar para o Brejo do Espinho. Outro elemento que auxilia na interpretação de uma menor influência continental sobre a região é o titânio (Ti) (DE BOER et al., 2014), comumente associado a sedimentos alóctones provenientes da erosão de rochas com minerais que possuem esse elemento na sua composição.

Os dados geoquímicos ajudam a validar os resultados obtidos pela gamaespectrometria (Figura 30). A camada A é caracterizada pelo baixo valor da razão Th/U e, consequentemente, menor influência terrestre. Diretamente associado a matéria orgânica marinha, o urânio também possuiu uma boa resposta nessa camada, apresentando elevados valores.

Os resultados apresentados corroboram com trabalhos anteriores (BARBOSA, 1997; BAHNIUK et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2019; AREIAS, 2020) na lagoa Brejo do Espinho, pois sugerem que a camada com sedimentos mais escuro, localizada abaixo da camada de concreções carbonáticas, foi depositada durante um período de influência marinha.

6.2.2 UNIDADE ESTRATIGRÁFICA: B

Após a fase de maior atuação marinha na base do testemunho, um período bem definido de clima seco extremo é verificado ao longo da camada B (95 - 72,5 cm), onde não houve uma grande influência da componente marinha sobre a região. A componente terrestre na lagoa Brejo do Espinho é controlada principalmente por uma sedimentação eólica, uma vez que não há rios que desembocam na lagoa.

Os resultados obtidos pela análise de gamaespectrometria (Figura 30) permitem verificar maiores valores do espectro de potássio, indicando um ambiente deposicional de baixa energia. É possível detectar a presença de um período mais árido, com uma maior influência terrestre devido ao aumento dos perfis de tório (Th) e da razão Th/U.

Elementos como o silício (Si) e ferro (Fe) (Figura 32) auxiliam nessa interpretação paleoambiental, pois não são observadas grandes concentrações desses elementos, diretamente associados a eventos de chuva, devido ao *input* de sedimentos detríticos (MARTÍN-PUERTAS et al., 2011). A diminuição da concentração dos elementos de bromo (Br) e titânio (Ti) (Figura 32) também sugerem eventos secos, onde a superfície da lagoa Brejo do Espinho ficou exposta.

Além disso, VÖGELI (2012), por meio da análise de isótopos de estrôncio (Sr), verificou que a presença desse elemento está diretamente relacionada com a água do mar. O resultado de XRF do testemunho LBE18-1 permitiu verificar valores de concentração muito baixos para o estrôncio e, portanto, sugere que a camada B foi depositada durante período seco, sem uma significativa influência marinha na lagoa.

Segundo foi proposto por VASCONCELOS e MCKENZIE (1997) e VAN LITH et al (2002), a origem da dolomita primária na região do Brejo do Espinho ocorre devido à sulfato redução, associada a fatores geoquímicos e períodos secos, com altos índices de evaporação. As bactérias sulfato redutoras atuam na remoção do íon sulfato das camadas anóxicas da água e dos sedimentos, que é atraído pelo íon de magnésio no ambiente, causando o aumento do pH e alcalinidade da coluna d'água.

De fato, nas curvas referentes à mineralogia (Figura 31), verificou-se um predomínio do mineral dolomita, possuindo amostras com uma quantificação acima de 90%, enquanto outros minerais como calcita e calcita magnesiana apresenta valores inferiores a 5%. Na figura 31, observa-se que o resultado do FRX se correlaciona diretamente com a mineralogia e com a ocorrência da sulfato redução, devido a diminuição da concentração dos elementos cálcio (Ca) e enxofre (S), enquanto elemento magnésio (Mg) possui uma tendência de aumento.

A razão Ca/Sr (Figura 32) está diretamente relacionada com a presença de carbonatos detríticos e biogênicos (HODELL et al., 2008; HAENSSLER et al., 2014) e, em ambientes com a formação da dolomita microbial, pode estar diretamente correlacionada com a presença desse mineral. Verificamos um grande aumento dessa razão, coincidindo com o intervalo de maior concentração de dolomita no testemunho. AREIAS (2020) apresenta como resultado que a razão Ca/Sr possui uma tendência similar com a quantificação de dolomita e δ^{18} O, sugerindo que grandes quantidades de carbonato autigênico são formadas durante as fases secas.

O evento extremo de clima seco detectado ao longo da camada B, entre 1508 e 1007 anos A.P., pode estar associado com o período conhecido como Anomalia Climática Medieval (ACM) e, consequentemente, a uma diminuição da atuação da SMAS sobre o continente sul americano, acarretando em um grande evento árido no sudeste brasileiro (NOVELLO et al., 2012; 2016; BERNAL et al., 2016). Além disso, nesse mesmo período, são observados uma maior influência da zona de ressurgência sobre a região de Cabo frio (LESSA et al., 2016), o que levaria a intensificação da condição seca regionalmente.

6.2.3 UNIDADE ESTRATIGRÁFICA: C

A partir da camada C (72,5 - 25 cm) do testemunho LBE18-1, a dinâmica do aporte sedimentar e a variação da coluna d'água na lagoa Brejo do Espinho passa a ser controlada por períodos secos e úmidos, com influência de ambas as componentes marinhas e terrestres.

O perfil de urânio (U) (Figura 30) apresenta elevados valores entre 60 – 40 cm, mas possui uma tendência de diminuição conforme se aproxima de 25 cm. Para esse mesmo intervalo, verifica-se que os maiores valores do perfil de tório (Th) estão localizados quando há uma queda nos teores de urânio (U). A alternância entre esses elementos sugere que não havia uma influência marinha ou terrestre predominante sobre a lagoa Brejo do Espinho. Ademais, a razão Th/U auxilia a interpretação de um ambiente mais úmido, com uma forte componente marinha entre 70 e 50 cm. Também pode-se observar que a camada C apresenta uma grande tendência de aumento da razão Th/U, entre 50 e 25 cm, marcando um evento de maior influência terrestre.

Os resultados da fluorescência de raios X (Figura 32) confirmam esse período marcado por mudanças de fases úmidas e secas na lagoa. Constata-se que o perfil de titânio (Ti) também possui um aumento entre 50 e 25 cm, tendo uma relação direta com uma componente terrestre. O acréscimo das curvas de bromo (Br) e a razão ln(Br/Ti) sugerem que houve a entrada de água do mar para o Brejo do Espinho, indicando que o regime hídrico tenha sido controlado pela percolação de água do oceano Atlântico e da Lagoa de Araruama para a lagoa.

O aumento do perfil de ferro (Fe) (Figura 32) identifica uma maior entrada de sedimentos detríticos, podendo estar relacionado com eventos de chuva na região. A presença de elevadas concentrações do elemento estrôncio (Sr) auxilia a identificação de uma influência marinha sobre a região do Brejo do Espinho. A tendência de diminuição de Sr, à medida que se aproxima de 25 cm, correlaciona com o resultado obtido pela razão de Th/U da gamaespectrometria (Figura 30), mostrando um aumento da ação da componente terrestre.

Uma mudança na mineralogia da lagoa Brejo do Espinho, é verificada ao longo da camada C, com o aumento das quantidades dos minerais calcita e calcita magnesiana. Outro fator importante é o aumento do mineral aragonita que está diretamente associado ao aparecimento de conchas de gastrópodes no sedimento, conforme verificado durante a etapa de descrição do testemunho LBE18-1.

Os resultados obtidos pela razão de Th/U e os perfis de concentração dos elementos ferro (Fe) e titânio (Ti), entre 40 e 25 cm, sugerem um período úmido, com uma maior influência da componente terrestre na lagoa Brejo do Espinho. A datação obtida para esse intervalo da camada C, apresenta entre 675 e 358 anos A.P, sugerindo que esse evento úmido pode estar associado a período conhecido como Pequena Idade do Gelo. Durante esse período, é verificado uma maior atuação da SMAS, provocando uma fase mais úmida na região sudeste do Brasil (NOVELLO et al., 2012; 2016; BERNAL et al., 2016)

6.2.4 UNIDADE ESTRATIGRÁFICA: D

A camada mais superficial do testemunho LBE18-1, camada D (25 – 0 cm), é marcada por grandes mudanças nos perfis geoquímicos (Figuras 31 e 32) e gamaespectrométricos (Figura 30), em que identificam períodos secos e úmidos, sendo diretamente influenciadas pelas componentes marinhas e terrestres. Entre 10 cm e o topo do testemunho, corresponde a idade moderna, o que significa camada depositadas após 1950.

O aumento visto nas curvas de bromo (Br), In(Br/Ti), enxofre (S) (Figura 32), entre 25 e 10 cm, indicam uma maior ação marinha sobre a região do Brejo

do Espinho. Elevados valores do perfil de urânio (U), além de baixos valores da razão Th/U (Figura 30), corroboram com os resultados do XRF, mostrando uma maior influência marinha. Entre 10 e 0 cm, observa-se um aumento da concentração dos elementos ferro (Fe) e titânio (Ti) (Figura 32) e o aumento dos valores de tório (Th), mostrando uma maior contribuição terrestre para a lagoa.

A mineralogia da camada D é similar ao da camada C, caracterizada pela presença de minerais como calcita, calcita magnesiana, dolomita e aragonita. No entanto, verifica-se maiores quantidades na precipitação da calcita devido à presença em maiores quantidades de bactérias aeróbicas. O aumento na quantidade desse mineral também é verificado pelo perfil de susceptibilidade magnética (Figura 30), pois a calcita é um mineral que apresenta um maior grau de magnetização em relação a dolomita.



Figura 31. Representação gráfica do testemunho LBE18-1 com a interpretação estratigráfica em função das variações mineralógicas das porcentagens de calcita, calcita magnesiana, dolomita e aragonita, e dos elementos químicos cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S), comumente associados ao processo químico da sulfato redução.



Figura 32. Representação gráfica do testemunho LBE18-1 com a interpretação estratigráfica dos elementos químicos estrôncio (Sr), silício (Si), ferro (Fe), titânio (Ti), bromo (Br) e as razões ln(Br/Ti) e Ca/Sr, comumente associados eventos de variação do nível médio do mar e mudanças do aporte terrestre e marinho.

VII. CONCLUSÃO

A integração dos métodos de perfilagem de testemunhos, gamaespectrometria, granulometria, difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX) utilizados para este trabalho, possibilitou uma análise completa dos parâmetros físico-químicos, permitindo a identificação de processos químicos, alterações no aporte sedimentar e características paleoambientais na região da lagoa Brejo do Espinho.

O testemunho sedimentar LBE18-1 foi subdividido em quatro unidades estratigráficas. A unidade A (100 – 95 cm) é caracterizada por sedimentos de menor granulometria, com grande influência marinha. A unidade B (95 – 72.5 cm) é descrita como uma camada com grande presença de sedimentos finos e com a presença de antigos tapetes microbiais e pequenas laminações com concreções carbonáticas. Quantidades superiores a 90% do mineral dolomita são verificadas nesta unidade, coincidindo com alterações químicas que mostram a ocorrência do processo de sulfato redução. Também é possível verificar, pela razão Th/U e os perfis elementares de Sr, Ti e Br que a camada foi depositada durante um período seco extremo corroborando com o modelo de precipitação microbial do mineral dolomita.

A unidade C (72.5 – 25 cm) é marcada por influência das componentes marinhas e terrestres, onde são observados períodos secos e úmidos, sugerindo uma grande variação da atuação da ressurgência no microclima da região da lagoa Brejo do Espinho. A unidade D (25 – 0 cm) corresponde a períodos mais recentes, onde os dados de gamaespectrometria e composição elementar sugerem um predomínio de condições de clima mais úmido no Brejo do Espinho, induzindo o predomínio da formação dos minerais calcita e calcita magnesiana, ao invés do mineral dolomita.

Em geral, as diferentes análises realizadas no testemunho LBE18-1 apresentaram boas respostas, demonstrando que a caracterização de um ambiente sedimentar por estratigrafia química, propriedades físicas e mineralógicas é uma ferramenta eficaz para a reconstrução da evolução paleoambiental de ambientes hipersalinos como o Brejo do Espinho.

83

VIII. REFERÊNCIAS

- ADAMS, J.A.S.; WEAVER, C.E. Thorium-to-uranium ratios as indicators of sedimentary processes: Example of concept of geochemical facies. AAPG Bulletin, v. 42(2), p. 387-430, 1958.
- ANDERSON, R. F., LEHURAY, A. P., FLEISHER, M. Q.; MURRAY, J. W. Uranium deposition in the Saanich Inlet sediments, Vancouver Island. Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 53, Issue 9, pages 2205-2213, 1989. https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90344-X
- ANGULO, R.; LESSA, G.; SOUZA, M. A critical review of Mid- to Late Holocene sea-level fluctuations on the eastern Brazilian coastline. Quaternary Science Reviews. 25. 486-506. 2006. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2005.03.008
- ANJOS, A.P.A. Caracterização da sedimentação atual de lagunas costeiras do litoral do Rio de Janeiro para fins de calibração de acordo com variações paleoambientais e paleoclimáticas. Programa de Pós-graduação em Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Dissertação de Mestrado, 133p., 1999.
- ANJOS, A. P. A. dos; SIFEDDINE, A.; PATCHINEELAM, S. R.; TURCQ, B. Dolomita em lagoa hipersalina holocênica no Norte Fluminense do Rio de Janeiro. Il Congresso sobre Planejamento e Gestão das Zonas Costeiras dos Países de Expressão Portuguesa; IX Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário; Il Congresso do Quaternário dos Países de Língua Ibéricas. Recife. 2003.
- AREIAS, C.; SPOTORNO-OLIVEIRA, P.; BASSI, D.; IRYU, Y.; NASH, M.; CASTRO, J.; TÂMEGA, F. Holocene sea-surface temperatures and related coastal upwelling regime recorded by vermetid assemblages, southeastern Brazil (Arraial do Cabo, RJ). Marine Geology. 2020. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2020.106183.
- AREIAS, C. Hydrological and environmental controls on biogeochemical cycles and mgcarbonate precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho – Rio de Janeiro -Brazil. Tese de Doutorado, Programa de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 2020.
- ARTHUR, M.A. Marine Black Shales: Depositional mechanisms and environments of ancient deposits. Annu. Rev. Earth and Planetary Science, v.22, p. 499-551, 1994.
- AYRES-NETO, A. Relationships between physical properties and sedimentological parameters of near surface marine sediments and their applicability in the solution of engineering and environmental problems. 1998. 126 f. Tese (Doutorado) University of Kiel, Germany, 1998.
- BAHNIUK, A.; MCKENZIE, J. A.; PERRI, E.; BONTOGNALI, T.R.R.; VÖGELI, N.; REZENDE, C.E.; RANGEL, T.P.; VASCONCELOS, C. Characterization of environmental conditions during microbial Mg-carbonate precipitation and early diagenetic dolomite crust formation: Brejo do Espinho, Rio de Janeiro, Brazil. Geol. Soc Lond. Spec. Publ. 418: 243–259. 2015. doi: 10.1144/SP418.11
- BALASCIO, N., ZHANG, Z., BRADLEY, R., PERREN, B., DAHL, S., BAKKE, J. A multi-proxy approach to assessing isolation basin stratigraphy from the Lofoten Islands, Norway. Quat Res 75:288–300. 2011. doi:10.1016/j.yqres.2010.08.012
- BARBIÉRE, E.B. Condições climáticas dominantes na porção oriental da lagoa de Araruama (RJ) e suas implicações na diversidade do teor de salinidade. Cad. Ci. Terra, 59. 1985.

- BARBIÉRE, E.; COE NETO, R. Spatial and temporal variation of rainfall of the East Fluminense Coast and Atlantic Serra do Mar, State of Rio de Janeiro, Brazil. In: KNOPPERS, B.; BIDONE, E. D.; ABRÃO, J. J. (Eds.). Environmental Geochemistry of Coastal Lagoon Systems, Rio de Janeiro, Brazil. Rio de Janeiro: UFF, 1999. p. 47–56.
- BARBOSA, C.F. Reconstituição paleoambiental de fácies lagunares com base em foraminiferos: O nível do mar no Quaternário Superior na área de Cabo Frio, RJ: Unpublished Ph.D. Thesis, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 278 p., 1997.
- BASSIOUNI, Z. Theory, Measurement, and Interpretation of Well Logs. Society of Petroleum Engineers. Richardson, TX, USA. 1994.
- BECEGATO, V. A.; FERREIRA, F. J. F. Gamaespectrometria, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética de solos agrícolas no noroeste do estado do Paraná. Rev. Bras. Geof., São Paulo, v. 23, n. 4, p. 371-405. 2005. https://doi.org/10.1590/S0102-261X2005000400004.
- BEDINI, E., RASMUSSEN, T.M. Use of airborne hyperspectral and gamma-ray spectroscopy data for mineral exploration at the Sarfartoq carbonatite complex, southern West Greenland. Geosci J 22, 641–651. 2018. https://doi.org/10.1007/s12303-017-0078-5
- BERNAL, J. P.; FRANCISCO, W. C.; STRÍKIS, N. M.; WANG, X.; DEININGER, M.; CATUNDA, M. C. A.; ORTEGA-OBREGÓN, C.; CHENG, H.; EDWARDS, R. L.; AULER, A. S. High-resolution Holocene South American monsoon history recorded by a speleothem from Botuverá Cave, Brazil. Earth and Planetary Science Letters, Volume 450, 2016, Pages 186-196, ISSN 0012-821X, https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.06.008.
- BEST, A.I.; GUNN, D.E. Calibration of marine sediments core logger for quantitative acoustic impedance studies. Marine Geology, v. 160, n. 1-3, p. 137-146, 1999.

BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. Introdução à difração de raios-x em cristais. Ceará: UFC, 2000.

- BLOTT, S.J.; PYE, K. **GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments**. Earth Surf. Process. Landforms 26, 1237–1248. 2001. http://dx.doi.org/10.1002/esp.261
- BRINDLEY, W.; BROWN, G. **The X-ray identification and crystal structures of clay minerals**. London: Mineralogical Society, 1980.
- BRUNDLE, C. R., EVANS, C. A., WILSON, S. Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films. Stonehan, MA: Butterworth Heinemann, 1992.
- CALLISTER JR., W.D.; RETHWISCH, D.G. Materials science and engineering: an introduction. 7a. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- CASTRO, J. W. A., SUGUIO, K., SEOANE, J. C. S., da CUNHA, A. M.; DIAS, F. F. Sea-level fluctuations and coastal evolution in the state of Rio de Janeiro, southeastern Brazil. An. Acad. Bras. Ciênc., Rio de Janeiro, v. 86, n. 2, p. 671-683, 2014. http://dx.doi.org/10.1590/0001-3765201420140007.
- CHAN, L.S.; NG, S.L.; DAVIS, A.M.; YIM, W.W.S.; YEUNG, C.H. Magnetic Properties and Heavymetal Contents of Contaminated Seabed Sediments of Penny's Bay, Hong Kong. Marine Pollution Bulletin, Volume 42, Issue 7, Pages 569-583, 2001. ISSN 0025-326X, https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00203-4.

- CHANNEL, J.E.T.; KANAMATSU, T.; SATO, T.; STEN, R.; ALVARES ZARIKIAN, C.A.; MALONE, M.J. The expedition 303/306 Scientists. In: **Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program.** 2006. v. 303/306.
- CRUZ, A. P. S.; BARBOSA, C. F.; AYRES-NETO, A.; ALBUQUERQUE, A. L. S. Physical and geochemical properties of centennial marine sediments of the continental shelf of southeast Brazil. Geochimica Brasiliensis, v. 27, n. 1, p. 1-12, 2013.
- CRUZ, A. P. S., BARBOSA, C. F., AYRES-NETO, A., MUNAYCO, P., SCORZELLI, R. B., AMORIM, N. S., ALBUQUERQUE, A. L.S., SEOANE, J. C.S. Geochemistry and magnetic sediment distribution at the western boundary upwelling system of southwest Atlantic. Continental Shelf Research, 153, 64–74, 2017.
- CRUZ, A. P. S., BARBOSA, C. F., BLANCO, A. M., OLIVEIRA, C. A DE, SILVA, C. G.; SEOANE, J. C. S. Mid–late Holocene event registered in organo-siliciclastic sediments of Lagoa Salgada carbonate system, southeast Brazil. Climate of the Past, 15, 1363–1373, 2019.
- CULLITY, B. D.; STOCK S. R. Elements of ray X ray diffraction. 3 ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Compan, 1956.
- CUMBERLAND, S. A., DOUGLAS, G., GRICE K., MOREAU, J. W. Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes. Earth-Science Reviews, Volume 159, 2016, Pages 160-185, ISSN 0012-8252, https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.05.010.
- DAVIES, S.J.; ELLIOTT, T. Spectral gamma ray characterization of high resolution sequence stratigraphy: examples from Upper Carboniferous flúvio-deltaic systems, County Clare, Ireland. In: Howell, J.A.; Aitken, J.F. (eds) High resolution sequence stratigraphy: Innovations and applications. Geological Society of London, Special Publications, v.104, p. 25-35, 1996.
- DE BOER, E.J.; TJALLINGII, R.; VELEZ, M.I.; RIJSDIJK, K.F.; VLUG, A.; REICHART, G.J.; PRENDERGAST, A.L.; DE LOUW, P.G.B.; FLORENS, F.B.V.; BAIDER, C.; HOOGHIEMSTRA, H. Climate variability in the SW Indian ocean from an 8000-yr multiproxy record in the Mauritian lowlands shows a middle to late Holocene shift from negative IOD-state to ENSO-state. Quat Sci Rev 86:175–189. 2014. doi:10.1016/j.quascirev.2013.12.026
- DE DOLOMIEU, D. Sur un genre de pierres calcaires tres-peu effervescentes avec les acides et phosphorescentes par la collision. Journal Physique 39, 3-10. 1791
- DIAS, F.F. Variações do Nível Relativo do Mar na Planície Costeira de Cabo Frio e Armação dos Búzios - RJ: Reconstrução Paleoambiental Holocênica e Cenários Futuros. Doctoral thesis. Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2009.
- DICKIN, A.D. Radiogenic Isotope Geology. Cambridge: Cambridge Univ. Press. 490p. 1995.
- DICKSON, B.; SCOTT, M. K. Interpretation of aerial gamma-ray surveys adding the geochemical factors. AGSO journal of Australian geology & geophysics. 17. 187-199. 1997.
- DICKSON, B.; FRASER, S.; KINSEY-HENDERSON, A. Interpreting aerial gamma-ray surveys utilising geomorphological and weathering models. Journal of Geochemical Exploration. 57. 75-88. 1986 https://doi.org/10.1016/S0375-6742(96)00017-9.

- DOMINGUEZ, J. M. L.; BITTENCOURT, A. C. S. P.; MARTIN, L. Esquema evolutivo da sedimentação quaternária nas feições deltaicas dos Rios São Francisco (SE/AL), Jequitinhonha (BA), Doce (ES) e Paraíba Do Sul (RJ). Revista Brasileira de Geociências, v. 11, n. 4, p. 227–237, 1981.
- DURRANCE, E. M. Radioactivity in geology: principles and applications. Ellis Horwood Ltd, Chichester, England, 1986; E. Hoqwood; New York: J. Willey, 441p. 1986.
- EBERLE, D.G.; PAASCHE, H. Integrated data analysis for mineral exploration: A case study of clustering satellite imagery, airborne gamma-ray, and regional geochemical data suites. GEOPHYSICS, 77(4), B167–B176. 2012. https://doi.org/10.1190/geo2011-0063.1
- EFFENBERGER, H.; MEREITER, K.; ZEMANN, J. Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 156 (1-4): 233-244. 1981.
- ELLWOOD, B. B.; BALSAM, W. L.; ROBERTS, H. H. Gulf of Mexico sediment sources and sediment transport trends from magnetic susceptibility measurements of surface samples. Marine Geology, v. 230, p. 237-248, 2006.
- FALCÃO, L. C.; AYRES NETO, A. Parâmetros físicos de sedimentos marinhos superficiais da região costeira de Caravelas, sul da Bahia. Brazilian Journal of Geophysics, [S.I.], v. 28, n. 2, 2018. https://sbgf.org.br/revista/index.php/rbgf/article/view/1879
- FAURE, G. **Principles and applications of geochemistry**. Nova lorque: Prentice Hall. 589p. 1997.
- FIGUEIREDO JR., A. G.; ABUCHACRA, R. C.; VASCONCELOS, S. C.; SANTOS, R. A.; SAMPAIO, M. B.; VIANNA, P. J. A.; SILVA, F. T.; De TOLEDO, BEVILACQUA, M. Perfilador Multi-Sensor Geotek para Testemunhos Aplicação em Análises Não-Destrutivas de Testemunhos Sedimentares. Anais do 44° Congresso Brasileiro de Geologia. Curitiba, 2008.
- FOLK, R.L.; WARD, W.C. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. J. Sediment. Petrol. 27, 3–26. 1957.
- GAUSS, R.K.; BÁTORA, J.; NOWACZINSKI, E.; RASSMANN, K.; SCHUKRAFT, G. The Early Bronze Age settlement of Fidvár, Vráble (Slovakia): reconstructing prehistoric settlement patterns using portable XRF. Journal of Archaeological Science, Volume 40, Issue 7, 2013, Pages 2942-2960, ISSN 0305-4403, https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.01.029.
- GEOTEK Multi Sensor Core Logger systems (MSCL) General product overview and price guide MSCL. 2008.
- GOLDSMITH, J. R.; GRAF, D. L.; HEARD, H. C. Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates. American Mineralogist, v. 46, p. 453–459, 1961.
- GUYARD, H.; CHAPRON, E.; ST-ONGE, G.; ANSELMETTI, F.; ARNAUD, F.; MAGAND, O.; FRANCUS, P.; MÉLIÈRES, M.A. High-altitude varve records of abrupt environmental changes and mining activity over the last 4000 years in the Western French Alps (Lake Bramant, Grandes Rousses Massif). Quat Sci Rev 26:2644–2660. 2007. doi:10.1016/j.quascirev.2007.07.007

- HAENSSLER, E., UNKEL, I., DÖRFLER, W.; NADEAU, M.J. Driving mechanisms of Holocene lagoon development and barrier accretion in Northern Elis, Peloponnese, inferred from the sedimentary record of the Kotychi Lagoon. – E&G Quaternary Science Journal, 63 (1): 60–77. 2014. DOI: 10.3285/eg.63.1.04
- HAMILTON, E. L. **Compressional-wave attenuation in marine sediments**. Geophysics, v. 37, n. 4, p. 620-646, 1972.
- HAMILTON, E. L. Variations of density and porosity with depth in deep-sea sediments. Journal of Sedimentary Petrography, v. 46, n. 2, p. 280-300, 1976.
- HAMILTON, E. L. Sound velocity gradients in marine sediments. Journal Acoustic Society American, v. 65, p. 909-922, 1979.
- HASSAN, M.; HOSSIN, A.; COMBAZ, A. Fundamentals of the differential gamma ray loginterpretation technique. In: SPWLA 17th Annual Logging Symposium. Society of Petrophysicists and Well-Log Analysts, 1976.
- HERRON, M. M.; MATTESON, A. Elemental composition and nuclear parameters of some common sedimentary minerals. *Nuclear Geophysics*, 7, 383-406. 1993.
- HESSELBO, S.P. Spectral Gamma-Ray Logs in Relation to Clay Mineralogy and Sequence Stratigraphy, Cenozoic of the Atlantic Margin, offshore New Jersey. 1996.
- HOHN, A.; TOBSCHALL, H. J.; MADDOCK, J. E. L. Biogeochemistry of a hypersaline lagoon east of Rio de Janeiro, Brazil. The science of total environment, v. 58, p. 175–185, 1986.
- HODELL, D.A.; CHANNELL, J.E.T.; CURTIS, J.H.; ROMERO, O.E.; RÖHL, U. Onset of "Hudson Strait" Heinrich events in the eastern North Atlantic at the end of the middle Pleistocene transition (640 ka)? – Paleoceanography, 23: PA4218. 2008. Doi:4210.1029/2008PA001591
- HUNT, P., MOSKOWITZ, B.M.; BANERJEE, S.K. Magnetic properties of rocks and minerals. in A Handbook of Physical Constants, Vol. 3: Rock Physics and Phase Relations, pp. 189– 204, ed. Ahrens, T.J., American Geophysical Union. 1995.
- HURST, A.; MILODOWSKI, A. Thorium distribution in some North Sea sandstones: implications for petrophysical evaluation. Petroleum Geoscience, 2, 59–68. 1996.
- IAEA (International Atomic Energy Agency). **Airborne gamma ray spectrometer surveying**. Technical Reports Series nº 323. Viena: Intern. Atomic Energy Agency. 13 p. 1991.
- IAEA (International Atomic Energy Agency). Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data. Viena: Intern. Atomic Energy Agency. 179 p. 2003.
- ILLING, L.V., WELLS, A.J., TAYLOR, J.C.M. Penecontemporaneous dolomite in Persian gulf. In Dolomitization and Carbonate Diagenesis (Eds. L.C. Pray and R.C. Murray). Society of Economists Paleontologists and Mineralogists, Special Publication 13, 89-111. 1965.
- JESUS, P.B. de, DIAS, F.F., MUNIZ, R.D.A., MACÁRIO, K.C.D., SEOANE, J.C.S., QUATTROCIOCCHI, D.G.S., CASSAB, R. de C.T., AGUILERA, O., SOUZA, R.C.C.L. DE, ALVES, E.Q., CHANCA, I.S., CARVALHO, C.R.A., ARAUJO, J.C. Holocene Paleo-sea level in Southeastern Brazil: an approach based on vermetids shells. J. Sediment. Environ. 2, 35–48. 2017. https://doi.org/10.12957/jse.2017.28158.
- MCKENZIE, J. A.; VASCONCELOS, C. Linking the geosphere & biosphere to understand dolomite formation. Journal of Earth Science, v. 21, n. SUPPL. 1, p. 304–305, 2010.

- KEAREY, P.; BROOKS, M.; HILL, I. An introduction to geophysical exploration. Malden, MA: Blackwell Science. 2002.
- KIM, D. C.; SUNG, J. Y.; PARK, S. C.; LEE, G. H.; CHOI, J. H.; KIM, G. Y.; SEO, Y. K.; KIM, J. C. Physical and acoustic properties of shelf sediments, the South Sea of Korea. Marine Geology, v. 179, p. 39-50, 2001.
- KLAJA, J.; DUDEK, L. Geological interpretation of spectral gamma ray (SGR) logging in selected boreholes. Nafta-Gaz, v. 72, n. 1, p. 3-14. 2016.
- KLEIN, C.; DUTROW, B. Manual de Ciência dos Minerais, Ed. 23. Porto Alegre. 155 168 p. 2012. ISBN 978-85-7780-963-9.
- KYLANDER, M. E.; AMPEL, L.; WOHLFARTH, B.; VERES, D. High-resolution X-ray fluorescence core scanning analysis of Les Echets (France) sedimentary sequence: new insights from chemical proxies. Journal of Quaternary Science v. 26(1), p. 109-117, 2011.
- LAMEGO, A. R. Restingas na costa do Brasil. DNPM-Serviço Geológico e Mineralógico/MA-Serviço de Informação Agrícola. 1940.
- LAMEGO, A. R. Ciclo evolutivo das lagunas fluminenses. Boletim 96. Divisão de Geologia e Mineralogia, DNPM. 1945.

LANGFORD, J. I.; DANIEL, L. Powder diffraction. UK: Rep. Prog. Phys., 1996.

- LESSA, D. V. O. Paleoceanografia do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (RJ) nos últimos 12.000 anos inferida por geoquímica e assembleias de foraminíferos planctônicos. Tese de Doutorado, Programa de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 2013.
- LESSA, D. V. O.; VENANCIO, I. M., DOS SANTOS, T. P.; BELEM, A. L.; TURCQ, B. J.; SIFEDDINE, A.; ALBUQUERQE, A. L. S. Holocene oscillations of Southwest Atlantic shelf circulation based on planktonic foraminifera from na upwelling system (off Cabo Frio, Southeastern Brazil). Holocene 26: 1175-1187. 2016. Doi:10.1177/0959683616638433
- LOVLEY, D. R., PHILIPS, E. J. P., GORBY, Y. A.; LANDA, E. R. Microbial reduction of uranium. *Nature*, 350, 413-416. 1991.
- JAMES, N. P.; JONES, B. Origin of carbonate sedimentary rocks. United Kingdom. 2016. 464 p. ISBN: 978-1-118-65270-1.
- JESUS, P. B. DE et al. Holocene Paleo-sea level in Southeastern Brazil: an approach based on vermetids shells. Journal of Sedimentary Environments, v. 2, n. 1, p. 35–48, 29 Mar. 2017.
- MACEDO, H. C. Análise da propagação de ondas compressionais (P) em sedimentos marinhos. Niterói, 2006. 98 f. Dissertação (Mestrado em Geofísica) - Universidade Federal Fluminense.
- MARSH, E.; BRUNO, M.; FRITZ, S.; BAKER, P.; CAPRILES, J.; HASTORF, C. IntCal, SHCal, or a Mixed Curve? Choosing a 14C Calibration Curve for Archaeological and Paleoenvironmental Records from Tropical South America. Radiocarbon. 60. 1-16. 2018. 10.1017/RDC.2018.16.

- MARSHALL, M.H.; LAMB, H.F.; HUWS, D.; DAVIES, S.J.; BATES, C.R.; BLOEMENDAHL, J.; BOYLE, J.F.; LENG, M.J.; UMER, M.; BRYANT, C.L. Late Pleistocene and Holocene drought events at Lake Tana, the source of the Blue Nile. Glob Planet Change 78:147– 161. 2011. doi:10.1016/j.glopacha.2011.06.004
- MARTIN, L.; J. M. L. DOMINGUEZ. **Geological history of coastal lagoon**s. In B. Kjerfve [ed.], Coastal Lagoon Processes. Amsterdam: Elsevier Science. 60: 41–68. 1994. doi:10.1016/S0422-9894(08)70008-4
- MARTIN, L.; SUGUIO, K.; DOMINGUEZ, J. M. L.; FLEXOR, J. M. Geologia do Quaternário Costeiro do Litoral Norte do Rio de Janeiro e do Espirito Santo. Belo Horizonte: CPRM/FAPESP, 1997.
- MARTIN-PUERTAS, C.; VALERO-GARCÉS B.; MATA, M.P.; MORENO, A.; GIRALT, S.; MARTINEZ-RUIZ, F.; JIMENÉZ-ESPEJO, F. Geochemical processes in a Mediterranean lake: a high-resolution study of the last 4,000 years in Zoñar Lake, southern Spain. J Paleolimnol. 2011. 46:405–421. doi:10.1007/s10933-009-9373-0
- MILLER, H.; CROUDACE, I.W.; BULL, J.M.; COTTERILL, C.J.; DIX, J.K.; TAYLOR, R.N. Sediment lake record of anthropogenic and natural inputs to Windermere (English Lake District) using double-spike lead isotopes, radiochronology, and sediment microanalysis. Environ Sci Technol 48:7254–7263. 2014. doi:10.1021/es5008998
- MUELLER, A.; ISLEBE, G.; HILLESHEIM, M.; GRZESIK, D.; ANSELMETTI, F.; ARIZTEGUI, D.; BRENNER, M.; CURTIS, J.; HODELL, D.; VENZ, K. Climate drying and associated forest decline in the lowlands of northern Guatemala during the Late Holocene. Quat Res 71:133–141. 2009. doi:10.1016/j.yqres.2008.10.002
- NERY, G.G. Perfilagem Geofísica em Poço Aberto: Fundamentos Básicos com ênfase em Petróleo. Editoração SBGf e INCT-GP/CNPq/MCT, p. 63 74. 2013
- NOVELLO, V.F.; CRUZ, F.W.; KARMANN, I.; BURNS, S.J.; STRÍKIS, N.M.; VUILLE, M.; CHENG, H.; LAWRENCE EDWARDS, R.; SANTOS, R.V.; FRIGO, E.; BARRETO, E.A.S..
 Multidecadal climate variability in Brazil's Nordeste during the last 3000 years based on speleothem isotope records. Geophys. Res. Lett.39, L23706. 2012.
- NOVELLO, V.F.; VUILLE, M.; CRUZ, F.W.; STRÍKIS, N.M.; DE PAULA, M.S.; EDWARDS, L.; CHENG, H.; KARMANN, I.; JAQUETO, P.F.; TRINDADE, R.I.F.; HARTMANN, G.A.; MOQUET, J.S.. Centennial-scale solar forcing of the South American Monsoon System recorded in stalagmites. Sci Rep 6, 24762. 2016. https://doi.org/10.1038/srep24762
- ORTEGA, L. A. T. Variations paléohydrologiques et paléoclimatiques díune rÈgion d'upwelling au cours de L'Holocene: en registrement dans les lagunes côtières de Cabo Frio (Etat de Rio de Janeiro, Brésil). Tese de Doutorado, L'Universite Pierre et Marie Curie (Paris VI). 1996.
- POZZA, M.R.; BOYCE, J.I.; MORRIS, W.A. Lake-based magnetic mapping of contaminated sediment distribution, Hamilton Harbour, Lake Ontario, Canada. Journal of Applied Geophysics, Volume 57, Issue 1, Pages 23-41, 2004. ISSN 0926-9851. https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2004.08.005.
- REEDER, J.R. Crystal Chemistry of Rhombohedral Carbonates. In: Carbonates: Mineralogy and Chemistry. 11: 399p. 1984.
- RIBEIRO V.B., LOURO V.H.A., MANTOVANI M.S.M. Geophysical study of the Sertãozinho, Rio Aguapeí and Nova anomalies (SW of Mato Grosso, Brazil). In: Intern. Congr. Brazilian

Geophys. Soc., 13, 2013. Anais...Rio de Janeiro. SBGf. 2013.

- RIBEIRO, V. B.; MANTOVANI, M. S. M.; LOURO, V. H. A. Aerogamaespectrometria e suas aplicações no mapeamento geológico. *Terræ Didatica*, v. 10, p. 29-51. 2014. https://doi.org/10.20396/td.v10i1.8637386.
- RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Cryst., n.2, p.65-71, 1969.
- SANCHEZ-ROMAN, M., MCKENZIE, J.A., WAGENER, A.D.R., RIVADENEYRA, M.A., VASCONCELOS, C. Presence of sulfate does not inhibit low-temperature dolomite precipitation. Earth Planet Sc Lett 285, 131-139. 2009.
- SÁNCHEZ-ROMÁN, M., VASCONCELOS, C., WARTHMANN, R., RIVADENEYRA, M. AND MCKENZIE, J.A.. Microbial Dolomite Precipitation under Aerobic Conditions: Results from Brejo do Espinho Lagoon (Brazil) and Culture Experiments. In Perspectives in Carbonate Geology (eds P.K. Swart, G.P. Eberli, J.A. McKenzie, I. Jarvis and T. Stevens). 2009. doi:10.1002/9781444312065.ch11
- SANTOS, C. de O. P. Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen. São Paulo: UNESP, 2009.
- SCHLUMBERGER. Log interpretation principles/applications. N.Y.: Schlumberger Ltd., p. 11-4. 1987.
- SCHÖN, J. H. Physical properties of rocks: fundamentals and principles of petrophysics. In: HELBIG, K.; TREITEL, S. Handbook of Geophysical Exploration: Seismic Exploration. [S.I.: s.n.]. v. 18, 600 p. 1996.
- SCHULTHEISS, P. J.; ROBERTS, J. A.; CHAMBELAIN, R. GEOTEK Multi-Sensor Core Logger Manual. Disponível em: http://www.geotek.co.uk/ftp/manual.pdf>. Acesso em: Set. 2020.
- SERRA, O., BALDWIN J., QUIREIN J. Theory, interpretation and practical applications of natural gamma ray spectroscopy. Schlumberger Technical Services, Paris, France and Schlumberger Well Services, Houston, Texas, Spwla Twenty-First Annual Logging Symposium. 1 – 30p. 1980.
- SERRA, O. Fundamentals of Well-log Interpretation V. 1-the Acquisition of Data. Developments in Petroleum Science A, v. 15, 1984.
- SHERIFF, R.E. Encyclopedic Dictionary of Exploration Geophysics. Society of Exploration Geophysicists, Third Edition, 384 p. 1999.
- SILVA E SILVA, L.H., DELFINO, D.O., LOPES, F.A.S., IESPA, A.A.C.; DAMAZIO, C.M. Esteiras microbianas poligonais do Brejo do Espinho, RJ. Revista de Geologia – Fortaleza, 19(2): 155 – 161. 2006.
- STÅHL, K. **Powder diffraction and the Rietveld method**. Lyngby: Technical University of Denmark, 2008.
- SYLVESTRE, F., SIFEDDINE, A., TURCQ, B., GIL, I. M., ALBUQUERQUE, A. L. S., LALLIER-VERGES, E., ABRAO, J. Hydrological changes related to the variability of tropical South American climate from the Cabo Frio lagoonal system (Brazil) during the last 5000 years. Holocene 15: 625-630. 2005. Doi: 10.1191/0959683605hl823rr

- SPADINI, A. R., DENICOL, P. S., MADRUCCI, V. Carbonates in Brazil: Challenges in reservoir studies. AAPG Search and Discovery Article # 90135. AAPG Int. Conf. and Exhibition, Milan, Italy. 2011.
- SUGUIO, K.; MARTIN L.; FLEXOR, J. M. Sea level fluctuations during the past 6000 years along the coast of the state of Sao Paulo, Brazil. In N. A. Mörner [ed.], Earth rheology, isostasy and eustasy. Chichester: J. Wiley, 471–486. 1980.
- SUGUIO, K. Dicionário de Geologia Marinha (com termos correspondentes em inglês, francês e espanhol). São Paulo, 15, 4, 273-286. 1992.
- SUGUIO, K., BARRETO, A. M. F., OLIVEIRA, P. E. de, BEZERRA, F. H. R., & VILELA, M. C. S. H. Indicadores de variações holocênicas do nível do mar ao longo da costa dos estados de Pernambuco e Paraíba, Brasil. Geologia USP. Série Científica, 13(4), 141-152. 2013. https://doi.org/10.5327/Z1519-874X201300040008
- TARLING, D.H.; HROUDA, F. The Magnetic Anisotropy of Rocks. Chapman & Hall, 217pp. 1993.
- TEIXEIRA, W.; TOLEDO, C.; FAIRCHILD, T.; TAIOLI, F. Decifrando a Terra. Editora Oficina de Textos. Série Textos Básicos de Geociências. Ed. Edgard Blücher e EDUSP. 1ª ed. p. 28 – 48. 2000.
- TURCQ, B.; MARTIN, L.; FLEXOR, J. M.; SUGUIO, K.; PIERRE, C.; TASAYACO-ORTEGA, L. Origin and evolution of the Quaternary coastal plain between Guaratiba and Cabo Frio, State of Rio de Janeiro, Brazil. In: Knoppers, B.; Bidone E. D.; Abrão J. J. (Ed.) Environmental Geochemistry of coastal lagoon systems, Rio de Janeiro, Brazil. Niterói, RJ: Série Geoquímica Ambiental p. 25-46. 1999.
- UNKEL I., FERNANDEZ M., BJÖRCK S., LJUNG K., WOHLFARTH B. Records of environmental changes during the Holocene from Isla de los Estados (54.4°S), southeastern Tierra del Fuego. Glob Planet Change 74:99-113. 2010. doi:10.1016/j.gloplacha.2010.07.003
- VALENTIN, J. L. Analyse des parametrès hydrobiologiques dans la remontée de Cabo Frio (Brésil). Marine Biology, v. 82, n. 3, p. 259–276, 1984.
- VAN LITH, Y. The Role of Sulphate Reducing Bacteria in Dolomite Formation: A study of a recent envioronment, bacterial cultures and dolomite concretions. Earth Science Department. ETH, Zurich, Switzerland. 2001.
- VAN LITH, Y.; VASCONCELOS, C.; WARTHMANN, R.; MARTINS, J.C.F.; MCKENZIE, J.A. Bacterial sulfate reduction and salinity: Two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho (Brazil). Hydrobiologia, v. 485, p. 35–49, 2002.
- VAN SANTVOORT, P.J.M.; DE LANGE, G.J.; LANGEREIS, C.G.; DEKKERS, M.J.; PATERNE, M. Geochemical and paleomagnetic evidence for the occurrence of "missing" sapropels in eastern Mediterranean sediments. Paleoceanography 12, 773–786. 1997. http://dx.doi.org/10.1029/97PA01351.
- VASCONCELOS, C. Sedimentologia e Geoquímica da Lagoa Vermelha um exemplo de formação e diagênese de carbonatos. Dissertação de Mestrado, Programa de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 1988.
- VASCONCELOS, C.; MCKENZIE, J. A.; BERNASCONI, S.; GRUJIC, D.; A. J. TIENS. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. Nature 377: 220–222. 1995. doi:10.1038/377220a0

- VASCONCELOS, C.; MCKENZIE, J. A. Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil). Journal of Sedimentary Research, 67: 378–390. 1997.
- VASCONCELOS, C.; WARTHMANN, R.; MCKENZIE, J.A.; VISSCHER, P.T.; BITTERMANN, A.G.; VAN LITH, Y. Lithifying microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: Modern Precambrian relics? Sedimentary Geology, v. 185, n. 3-4 SPEC. ISS., p. 175-183, 2006.
- VENANCIO, I. M.; BELEM, A. L.; DOS SANTOS, T. H. R.; ZUCCHI, M. R.; AZEVEDO, A. E. G.; CAPILLA, R.; ALBUQUERQUE, A. L. S. Influence of continental shelf processes in the water mass balance and productivity from stable isotope data on the Southeastern Brazilian coast. J. Mar. Syst. 139: 241–247. 2014. doi:10.1016/j.jmarsys.2014.06.009
- VILLWOCK, J. A.; LESSA, G.; SUGUIO, K.; ANGULO, R.; DILLENBURG, S. Geologia e geomorfologia de regiões costeiras. In: SOUZA, C. R. DE G. et al. (Eds.). Quaternário do Brasil. Ribeirão Preto: Holos Editora, p. 94–113. 2005.
- VÖGELI, N. Implications of Elevated Strontium Values in Microbial Mediated Dolomites: Brejo do Espinho and Lagoa Vermelha, Brazil. MSe thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich. 2012.
- VON DER BORCH, C.. The distribution and preliminary geochemistry of modern carbonate sediments of the Coorong area, South Australia. Geochim Cosmochim Ac 29, 781-799. 1965.
- WARTHMANN, R.; VASCONCELOS, C.; SASS, H.; MCKENZIE, J.A. *Desulfovibrio brasiliensis* sp. nov., a moderate halophilic sulfatereducing bacterium from Lagoa Vermelha (Brazil) mediating dolomite formation. Extremophiles 9, 255–261. 2005.
- WILFORD, J.R., BIERWIRTH, P.N.; CRAIG, M.A. Application of gamma-ray spectrometry in soil/regolith mapping and applied geomorphology. AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics, 17: 201–216. 1997.