



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR-LABOMAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MARINHAS TROPICAIS**

JOSÉ EDVAR AGUIAR

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA MINERALOGIA DE SEDIMENTOS NA
PLATAFORMA CONTINENTAL DOS ESTADOS DO CEARÁ, PIAUÍ E
MARANHÃO ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ANALÍTICA SEM/EDS**

FORTALEZA

2014

JOSÉ EDVAR AGUIAR

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA MINERALOGIA DE SEDIMENTOS NA
PLATAFORMA CONTINENTAL DOS ESTADOS DO CEARÁ, PIAUÍ E
MARANHÃO ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ANALÍTICA SEM/EDS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em: Ciências Marinhas Tropicais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Rozane Valente Marins

Co-Orientador: Prof^º Dr. Flávio Costa Miguens

FORTALEZA

2014

JOSÉ EDVAR AGUIAR

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA MINERALOGIA DE SEDIMENTOS NA
PLATAFORMA CONTINENTAL DOS ESTADOS DO CEARÁ, PIAUÍ E
MARANHÃO ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ANALÍTICA SEM/EDS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em: Ciências Marinhas Tropicais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rozane Valente Marins
Co-Orientador: Prof^o Dr. Flávio Costa Miguens

Aprovada em: 24 de fevereiro de 2014.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr^a. Rozane Valente Marins
UFC (Orientadora – Presidente)

Prof. Dr. Jáder Onofre de Moraes
UFC (Examinador Interno)

Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda
UFC (Examinador Interno)

Prof. Dr. José Marcos Sasaki
UFC (Examinador Externo ao Programa)

Prof. Dr. Flávio Costa Miguens UENF
(Examinador Externo à Instituição)

*Aos meus pais, “Gerardo e Júlia”,
que me ensinaram a ser, paciente,
determinado e perseverante.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus pela sabedoria e saúde necessários para a realização deste trabalho.

À minha família de Santana do Acaraú e de Fortaleza, principalmente, meus pais e irmãos pelo incentivo e apoio irrestrito que me ofereceram ao longo de todos esses anos de estudos acadêmicos, essa tese também é de vocês.

À professora Rozane Valente Marins em especial, pela acolhida no seu grupo de pesquisa, apoio durante a realização das tarefas do cotidiano e estimada orientação para a realização deste trabalho.

Ao professor Luiz Drude de Lacerda pelo apoio, incentivo e conhecimento compartilhado.

Ao professor Flavio C. Miguens pela acolhida no seu laboratório de pesquisa, (LBTC/UENF) pelo apoio irrestrito durante o período que estive no Rio de Janeiro (UENF), e pela estimada orientação dos trabalhos de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Às amigas de Laboratório (LBCT/UENF); Martha Oliveira, Alice Maria, e Amanda Ferreira, pelo apoio e estimada ajuda nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos amigos do Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBC) do LABOMAR, antigos e atuais: Franzé, Saulo, Ilene Moisés, Breno, Tiago Farias, Luis Jose, Diógenes Fontinele, Junior, Vitim, André, Isabelle Caracas, Isabel Araújo, Karen, Janaina, Roseline, Andréa, Cecília Perdigão, Talita, Mariany, Regina Oliveira; pelo companheirismo e ajuda que me dedicaram durante a realização deste e de outros trabalhos realizados no LBC.

Ao Victor Nunes pela estimável ajuda na confecção dos mapas da Plataforma continental.

Aos amigos, Carolina Dias da UECE e em especial meus amigos Wilson Franklin, do Laboratório de Zoobentos e Luis Bezerra (Buda) pela grande colaboração em todas as horas, fáceis ou difíceis, ao longo dos quase 40 dias de embarque na costa do CE-PI-MA, grandes amigos.

À toda tripulação do barco de pesquisa Prof^o. Martins Filho, Sr Atacílio (convés) e Sr Assis, chefe de máquinas, excelente mecânico. Em particular ao comandante Zé Gama, por nos ter conduzido com segurança, seja, em momentos de mar calmo ou agitado.

Ao corpo docente do programa de Pós-Graduação de Ciências Marinhas Tropicais do Labomar/UFC, pelo conhecimento compartilhado durante todo período da Pós-Graduação.

A CAPES pela concessão de bolsa de doutorado durante a realização desse trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia e Inovação-INCTI/CNPq No. 573.601/2008-9, pelos recursos de fomento que permitiram realização deste trabalho.

A Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ E-26/170.868/2006).

Enfim, a todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho, os meus mais sinceros agradecimentos.

RESUMO

O conhecimento da morfologia e composição química dos minerais permite inferir sobre as rochas predominantes na geologia local, a distância percorrida pelos detritos minerais da rocha fonte, processos de transporte, podem indicar a condição paleoclimática do ambiente de deposição sedimentar. A região estudada está localizada entre as latitudes 2° 30'0" S e 3° 0'0" S e longitudes 42° 30'0" W e 40° 0'0" W na plataforma continental Nordeste Equatorial brasileiro NEB, ao longo da costa dos estados do Ceará, Piauí e Maranhão. Sedimentos marinhos foram avaliados pela Microscopia Eletrônica de Varredura associada com Espectrometria de Energia Dispersiva (SEM/EDS). Espectros de energia dispersiva e mapas químicos foram obtidos com feixe de corrente variando entre 500 pA e 1,0 nA, tempo de aquisição 90s, distância de trabalho de 8,5 mm, ângulo de detecção de 35°, voltagem de 25 KeV, em Microscópio ZEISS XVP EVO 40. A Microscopia analítica (SEM/EDS) permitiu identificar a morfometria e composição química dos minerais siliciclásticos quartzo, zirconita e cianita; os óxidos, ilmenita e rutilo; monazita formada de O, P, La, Ce, Nd e Th. Diferentes fases de minerais carbonáticos foram identificadas: calcitas, calcitas magnesianas e aragonitas. Halita, gipsita e framboides de pirritas completaram a mineralogia observada nesta região. As generalizações sobre a predominância de sedimentação carbonática biogênicas para costa dos estados (CE, PI e MA) devem ser revistas, em função da existência de carbonatos autigênicos observados neste estudo. Haloides e sulfatos sugerem que as águas marinhas desta região, foram expostas ao intenso processo de evaporação em razão da condição climática semiárida do Nordeste brasileiro. Planícies arenosas e campos de dunas submersas recobertas por algas da espécie *Halophila decipiens* que foram identificadas na porção Oeste da área estudada. A distribuição espacial de minerais siliciclásticos e carbonáticos nos sedimentos demonstraram as áreas da costa do Ceará onde ocorreu o aumento do aporte fluvial, além de permitir claramente a delimitação da zona de transição entre os setores siliciclásticos e carbonáticos da plataforma continental Nordeste Equatorial brasileira.

Palavras chaves: Mineralogia, Sedimentos Marinhos, Microscopia SEM/EDS, Raios X

ABSTRACT

The knowledge of the morphology and chemical composition of the minerals allows inferring about the predominant rocks of the local geology, the distance travelled by mineral debris from the parent rock, transportation processes, and can indicate the paleoclimatic condition of the sediment deposition environment. The study region is located between the latitudes of 2°30'0''S and 3°0'0'' S and longitudes of 42°30'0'' W and 40°0'0''W, on the Northeastern Equatorial Brazilian continental shelf NEB, along the coasts of the states of Ceará, Piauí and Maranhão. Marine sediments were evaluated by Scanning Electron Microscopy associated with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS). Energy dispersive spectra and chemical maps were obtained with electron beam ranging from 500 pA and 1.0 nA , acquisition time 90s, working distance of 8.5 mm, detection angle of 35°, voltage of 25 keV, using a XVP microscope ZEISS SEM EVO 40. The analytical Microscopy (SEM/EDS) allowed identify the morphometry and the chemical composition of siliciclastic minerals quartz, zircon and kyanite; oxides, ilmenite and rutile; monazite formed by O, P, La, Ce, Nd and Th. Different fases of carbonatic minerals were identified: calcite, aragonite and magnesian calcite. Halite, gypsum and framboids of pyrites completed of the mineralogy observed in this region. Generalizations about the predominance of biogenic carbonate sedimentation to the (CE- PI- MA) coast should be revised in the light of the existence of authigenic carbonates observed in this study. Halides and sulfates suggest that the marine waters of this region were exposed to intense evaporation process due to semi-arid climatic condition of the Northeastern Brazil. Sandy plains and fields submerged dunes covered with algae species *Halophila decipiens*, were identified in the western portion of the study area. The spatial distribution of siliciclastic and carbonate minerals in sediments showed areas of Ceará coast where increased river inflow occurred, and clearly allow the delineation of the transition zone between siliciclastic carbonate and sectors of the Northeast Brazilian Equatorial continental shelf.

Keywords: Mineralogy, Marine Sediments, Microscopy SEM/EDS, X-ray

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 1. Diagrama esquemático dos principais parâmetros que influenciam na formação do ambiente marinho de sedimentação.	23
Figura 2 1. As formas das ondulações na areia de uma praia, produzidas pelo movimento das ondas e/ou pelo vento.	31
Figura 2 2. Localização das estações de amostragem de sedimentos na plataforma continental do Ceará.	37
Figura 2 3. Distribuição dos teores de Al e Fe nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará. (T= Método de digestão total)	38
Figura 2 4. Distribuição dos teores de Mn e Cr nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará. (T= Método de digestão total)	38
Figura 2 5. Razão entre os teores de titânio e carbonatos nos sedimentos da plataforma continental do Ceará.	39
Figura 2 6. Análise de agrupamento aplicada ao conjunto de estações amostral na plataforma continental do Ceará.	40
Figura 2 7. Teores médios de Mn e Ba nos sedimentos da plataforma continental Leste do Brasil. CE, Ceará; RN, Rio Grande do Norte; ES, Espírito Santo.	41
Figura 2 8. Imagem obtida por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSE-COMPOi) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará estação #030. O espectro de energia dispersiva apresenta O, S, Ba e Ca como elementos majoritários. Os mapas de distribuição de elementos sugerem sulfato de bário (barita). Sinal de Ca espúrio, oriundo dos cristálitos carbonáticos adjacentes.	42
Figura 2 9. Profundidade de compensação dos carbonatos (PCC), é a profundidade oceânica a partir da qual o CaCO_3 das carapaças dos foraminíferos e de outros organismos que se depositaram após a morte se dissolve.	51
Figura 3 1. Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.	54
Figura 3 2. Diagrama esquemático do canhão de elétrons tipo triodo.	55
Figura 3 3. Micrografia eletrônica de um filamento de tungstênio.	56
Figura 3 4. Ótica geométrica da demagnificação do feixe eletrônico para uma coluna com duas lentes: uma condensadora e uma objetiva (figura da esquerda com pequena distância de trabalho e a direita com grande distância de trabalho).	59
Figura 3 5. Detector de elétrons secundários.	60
Figura 3 6. Volume de interação e origem de alguns sinais relacionados ao espalhamento elástico.	62

Figura 3 7. Profundidade de penetração dos elétrons, localização dos sinais emitidos pela amostra a esquerda e a relação da aceleração de voltagem e do número atômico do material para elementos leves e pesados a direita.....	63
Figura 3 8. A produção de raios X a nível atômico.....	66
Figura 3 9. Diagrama dos níveis de energia de um átomo mostrando a excitação das camadas K, L, M e N e a formação de raios X $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $M\alpha$	68
Figura 3 10. Primeiro padrão de difração impresso em chapa fotográfica.....	69
Figura 3 11. Espectro e semiquantitativa em wt% (peso atômico por cento) obtidos pela microanálise SEM/EDS.....	71
Figura 3 12. Imagem em Backscattered à esquerda e mapa composicional da monazita à direita mostrando a distribuição dos principais elementos químicos: Th, P, La e Ce, obtidos pela microanálise SEM/EDS.	72
Figura 4 1. Localização da área de estudo, Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (PNEB), na costa dos estados do Ceará, Piauí e Leste do Maranhão.	74
Figura 4 2. Características fisiográficas e geológicas da zona costeira do Ceará.	80
Figura 4 3. Mapa morfoestrutural da porção submersa da plataforma continental Ceará.....	82
Figura 5 1. Distribuição e localização das estações de amostragens de sedimentos superficiais ao longo da Plataforma Continental dos Estados do Ceará, Piauí e Maranhão.	83
Figura 5 2. Sonda multiparamétrica (HORIBA) utilizada nas determinações dos parâmetros hidroquímicos.	84
Figura 5 3. Agitador mecânico (<i>Rot Up</i>) (a) e conjunto de peneiras em aço inox (b).....	85
Figura 5 4. Câmara metalizadora BALTEC - 050 com sedimentos aderidos ao suporte de alumínio (stubs) acima à esquerda.	86
Figura 5 5. Microscópio Eletrônico de Varredura MEV (ZEISS XVP EVO 40) acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (IXRF System, Inc.).....	87
Figura 5 6. BSEimagens, espectros de energia dispersiva, mapas de distribuição de elementos químicos e dados semiquantitativos através do MEV acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (IXRF System, Inc.). Estas determinações foram realizadas no Centro de Biologia e Biotecnologia (CBB) da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro UENF-RJ, sob orientação do Prof ^o Flávio Costa Miguens.	88
Figura 6 1. Análise de componentes principais (PCA) aplicado aos parâmetros hidroquímicos ao longo da plataforma continental dos estados do (CE-PI-MA). Dados normalizados em Z e rotação varimax, (n = 162).	93

Figura 6 2. Textura dos substratos sedimentares superficiais da plataforma continental do (CE-PI- MA).....	95
Figura 6 3. Textura dos substratos sedimentares superficiais da plataforma continental Leste do Ceará, #02, #04, #05 e #10. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem).	96
Figura 6 4. Textura dos substratos sedimentares superficiais da plataforma continental, Setentrional do Ceará, estações; #14, #18, #19 e #23. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem).	97
Figura 6 5. Textura dos substratos sedimentares superficiais da plataforma continental, Oeste do Ceará, estações; #35 e #39. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem).	97
Figura 6 6. Textura dos substratos sedimentares superficiais da plataforma continental, Setentrional do Ceará, estações; #48, #50, #52 e #54. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem).	98
Figura 6 7. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Na Estação #02, cristaltos de quartzo e zirconita em destaque acima à esquerda. O espectro de energia dispersiva abaixo à esquerda revela o O, Zr e Si como elementos majoritários. As Figuras 2b e 2c mostram diatomáceas com diferentes morfologias depositadas sobre cristais de quartzo.....	100
Figura 6 8. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará, Estações #05; #08 #11; #12. Cristais de quartzo angulosos predominam nestas estações, com exceção do oxido de titânio na estação #12 abaixo à direita.	100
Figura 6 9. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. A mineralogia predominante destas estações foi o rutilo na estação #18 acima à direita, ilmenita, estação #19, destacada pela cor branca abaixo á esquerda e aluminossilicato do grupo da cianita estação #20 abaixo à direita.....	101
Figura 6 10. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. A estação #24, e formada por silicato de magnésio, manganês e ferro acima à esquerda. Cristais de Ilmenita e zirconita destacadas pela cor branca completam a mineralogia desta estação Figura 24a acima à direita. Os mapas de distribuição dos elementos abaixo à direita mostram que o Mg, Mn e o Fe fazem parte da estrutura mineralógica do silicato da estação #26 à esquerda.....	102
Figura 6 11. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará, Estações #38 e #43. Cristal de zirconita acima à esquerda #38 e ilmenita acima à direita #43. Os espectros de energia dispersiva	

revelam Si, Zr e o Ti, Fe, Si e Al como elementos majoritários da zirconita e ilmenita respectivamente.	103
Figura 6 12. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Quartzo e ETRs na estação #48 acima á esquerda. Os mapas de distribuição elementar abaixo à esquerda mostram a sobreposição espacial do P, La, Ce, Nd e Th na estrutura da monazita. Na estação #54, plataforma continental Leste do Maranhão, cristalitos de quartzo semiesféricos acima á esquerda e cristal de zirconita abaixo à direita.....	104
Figura 6 13. Células unitárias de minerais carbonáticos (Ca em verde, C em preto, O em vermelho): (A) célula unitária hexagonal de calcita, visão abaixo do eixo C, mostrando coordenação dos átomos de oxigênios pertencentes diferentes grupos carbonato. (B, esquerda) a relação de células unitárias hexagonais e romboédrica (linhas verde e azul, respectivamente, c-eixo vertical). (C) célula unitária ortorrômbica de aragonita.....	105
Figura 6 14. (a) Filmagem obtida por (ROV), nos bancos de <i>Halimeda incrassata</i> na plataforma continental Leste do Ceará. (b) Cascalho de <i>Halimeda</i> . (c) Cascalho de algas coralíneas do gênero <i>Lithothamium</i> da plataforma continental Oeste do Ceará.	106
Figura 6 15. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará, Estação #08. Seguimento de <i>Halimeda incarssata</i> , com diâmetro de 2,7 mm. Imagem em SE acima á direita mostrando aragonita com filamentos fibrosos e bioclastos silicosos.	107
Figura 6 16. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará Estação #10. Seguimento de <i>Halimeda incarssata</i> , acima com. Notar cristal de aragonita inserido nos interstícios do seguimento algálico. Aragonita com hábito radiado divergente abaixo. Os espectros de energia dispersiva revelaram uma fina camada de Si aderidos na superfície do cristal.	108
Figura 6 17. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará, Estação #02. Bioclastos carbonáticos acima à direita. Imagem em SE, acima à esquerda. Os mapas de distribuição de elementos mostram C, Mg e Ca sobreposição na estrutura do silicato formado de O, Si e Al.....	110
Figura 6 18. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Cristais de calcita associados com cristalitos carbonaticos na Estação #03, acima à esquerda. Aragonita com hábito radial divergente acima à direita Estação #04. Estrutura exótica, bioclastos e cristais de calcitas euédricos na Estação #06 abaixo à esquerda. Os mapas de distribuição de elementos mostram que O, Mg e Ca como constituintes químicos majoritário e o Si em menor proporção.	111

Figura 6 19. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Agregados carbonáticos policristalinos, Estação #21 acima á esquerda e #22, acima à direita. Os espectros de energia dispersiva revelam C, O, Mg e Ca como elementos majoritários. Os mapas de distribuição de elementos mostram O, Mg e o Ca na constituição química destes agregados.....	112
Figura 6 20. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Bioclastos carbonáticos acima á esquerda, Estação #31. Estrutura bioconstruída acima á direita, Estação #33. Cristal de calcita com hábito euédrico, associados com bioclastos carbonáticos abaixo á esquerda, Cluster de filamentos acircular de aragonita á direita Estação #34.	113
Figura 6 21. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Cluster de cristais de calcita acima á esquerda, Estação #38. Cristalito carbonático acima á direita Estação #41. Calcitas, aragonita e bioclastos carbonáticos abaixo á esquerda, Estação #44. Cristal de calcita com hábito euédrico, abaixo á direita, Estação #52, na plataforma continental Leste do Maranhão.	115
Figura 6 22. Microfotografias obtidas com Microscópio Electrônico de Varredura de carbonato de cálcio precipitado a partir da água do mar, com razões Mg/Ca e temperaturas variáveis. (A) morfologia de aragonita em forma de agulhas em temperaturas superiores a 30 °C: (B) morfologia de aragonita em formato de "brócolis" em temperatura frias: (C) inicialmente cristal de calcita romboédrica e nucleação de agulhas de aragonita crescentes em água do mar, com baixa razão Mg/Ca e temperaturas frias: (D) esferas de aragonitas com hábito radial e fibrosas, com temperatura da água do mar variando de 15 °C a 25 °C.	117
Figura 6 23. Análise de componentes principais PCA, aplicada aos os parâmetros hidroquímicos e aos minerais carbonáticos e siliciclásticos da plataforma continental do CE-PI-MA.....	118
Figura 6 24. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Notar, cluster de filamentos acircular de aragonita nas estruturas carbonáticas à direita.	119
Figura 6 25. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV). (a) Cluster de filamentos acircular de aragonita á direita (Golfo pérsico); (b) estruturas formadas de aragonitas com hábito radial divergente em carbonatos da costa do Mediterrâneo.	120
Figura 6 26. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Cristais de halita e aragonita sobre bioclasto carbonático acima á esquerda, Estação #21. Halita com hábito euédrico, abaixo á	

esquerda, Estação #54, na plataforma continental Leste do Maranhão. Os mapas de distribuição elementares mostram sobreposição da halita sobre o cristalito de quartzo.	121
Figura 6 27. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Cristais de gipsita associados com halita acima á esquerda, Estação #02. Os mapas de distribuição elementares mostram O, S, e Ca como constituintes majoritários e o K distribuído de forma difusa. Na Estação #12, acima à direita, o espectro pontual de energia dispersiva identificou O, Al, Si, S e o Ca como constituintes químicos majoritários.	122
Figura 6 28. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental Leste do Maranhão. Cristalitos de gipsita como material de preenchimento acima á direita, Estação #52. Os espectros de energia dispersiva abaixo à esquerda identificarão O, Na, Mg, Al, Si, S, K e Ca como elementos químicos majoritários. Os mapas de distribuição elementares abaixo á direita, permitiram a individualização da gipsita e dos outros constituintes químicos da estrutura do silicato.	123
Figura 6 29. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimage) nos sedimentos na plataforma continental do Piauí, Estação #49. (a) Framboides de piritas á esquerda, (b) cristal com hábito euédrico á direita, ambos envolvidos em uma matriz formada por (Al, Si, Ca, Mg, K, C, Na e Cl).	124
Figura 6 30. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Piauí, Estação #49. Framboides de piritas disseminados na matriz de argilominerais á esquerda. Os mapas de distribuição elementares á direita, permitiram distinção da matriz argilosa, S e Fe seguem os sítios de formação dos framboides.....	125
Figura 6 31. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Piauí, Estação #49. (a) seta á esquerda mostrando uma estrutura amorfa cuja composição química sugere o início da formação de piritas associada aos framboides seta, à direita.....	126
Figura 6 32. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Piauí, Estação #49. Cristais de piritas bem desenvolvidos que podem representar à fase final mais estável dos processos diagenéticos na formação de sulfetos de ferro neoformados.	127
Figura 6 33. Distribuição espacial dos minerais silicicláticos ao longo da plataforma continental dos estados do (CE-PI-MA). (Mapa elaborado através do software MAT-Lab; Versão 2012)	129
Figura 6 34. Distribuição espacial de aluminossilicatos ao longo da plataforma continental dos estados do (CE-PI-MA). (Mapa elaborado através do software MAT-Lab; Versão 2012) ...	130

Figura 6 35. Distribuição espacial de óxidos de ferro ao longo da plataforma continental dos estados do (CE-PI-MA). (Mapa elaborado através do software MAT-Lab; Versão 2012) ...	130
Figura 6 36. Feição sedimentar submersa a 31m de profundidade, recoberta por algas da espécie <i>Halophila</i> , semelhante ao campo de dunas, obtidas através do ROV na plataforma continental Oeste do estado do Ceará.....	132
Figura 6 37. Imagem obtida através do ROV de espécie de algas vermelhas ainda desconhecidas, recobrindo os depósitos sedimentares arenosos na zona de transição correspondente com a plataforma continental dos estados do (CE e PI).	132
Figura 6 38. Planície submersa onde foi observada uma espécie de peixe conhecida por (enguia), na plataforma continental Leste do estado do Maranhão.	133
Figura 6 39. Distribuição espacial de minerais carbonáticos ao longo da plataforma continental dos estados do (CE-PI-MA). (Mapa elaborado através do software MAT-Lab; Versão 2012)	135
Figura 6 40. Distribuição espacial de carbonatos magnesianos ao longo da plataforma continental dos estados do (CE-PI-MA). (Mapa elaborado através do software MAT-Lab; Versão 2012)	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 2 1 - Textura e tamanho de partículas sedimentares marinhas terrigena ou siliciclástica.....	43
Tabela 2 2 - Textura e composição de partículas sedimentares marinhas calcárias	44
Tabela 2 3 - Textura e composição de partículas sedimentares marinhas silicosas.....	44
Tabela 3 1 - Comparação de várias fontes utilizadas em MEV a 20 kV. Fonte: (GOLDSTEIN <i>et al.</i> , 2003; BOGNER <i>et al.</i> , 2007)	57
Tabela 5 1 - Cálculo das proporções e razões atômicas da calcopirita, (sulfeto de cobre e ferro), a partir dos resultados obtidos pela microscopia analítica de raios X SEM/EDS. (Adaptado de KLEIN & DUTROW, 2012).....	89
Tabela 6 1 - Estatística descritiva dos parâmetros hidroquímicos medidos na plataforma continental (CE PI MA) (SD = desvio padrão e CV = coeficiente de variação)	92

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	20
1 - INTRODUÇÃO	20
1.1 – Os minerais: definição e suas implicações ambientais.....	21
1.2 – Ambiente marinho de sedimentação	22
1.2.1 – A plataforma continental.....	22
1.3.1 – Veículo submergível não tripulado e de operação remota (ROVs)	24
1.3.2 – Microscopia eletrônica de varredura associada com espectrometria de energia dispersiva (SEM/EDS).....	25
1.4 – Hipótese	26
1.5 – Justificativa.....	26
2 – OBJETIVO GERAL.....	27
2.1 – Objetivos Específicos	27
CAPÍTULO II	28
2 - SEDIMENTAÇÃO OCEÂNICA	28
2.1 - Fontes ou origem de sedimentos marinhos	29
2.2 - Transporte dos sedimentos para o sistema oceânico	30
Fonte: PRESS <i>et al.</i> , (2006).....	31
2.3 Classificação dos sedimentos marinhos quanto a composição química	31
2.3.1 - Sedimentos terrígenos ou siliciclásticos.....	32
2.3.2 - Sedimentos biogênicos	33
2.3.2.1 - Calcários.....	33
2.3.2.2 - Sedimentos silicosos	34
2.3.3 - Sedimentos de precipitação química	34
2.3.4 - Sedimentos vulcanogênicos e ricos em piroclásticos	35
2.3.5 – Caracterização química elementar de sedimentos da plataforma continental do Ceará	36
2.3.5.1 – Distribuição de metais em sedimentos da plataforma continental do Ceará.....	37
2.3.5.2 – Similaridades químicas elementares de metais nos sedimentos da costa do Ceará	39
2.4 - Classificação dos sedimentos quanto ao tamanho e textura	43
2.4.1 - Tamanho de sedimentos marinhos	43

2.4.2 – Textura de sedimentos marinhos	44
2.5 - Classificação de sedimentos marinhos quanto ao ambiente de sedimentação	45
2.5.1 - Sedimentação marinha rasa	45
2.5.1.1 - Os mecanismos atuantes no processo de sedimentação marinho rasa.....	45
2.5.1.2 - Os principais tipos de partículas siliciclásticas ou minerais presentes na sedimentação marinha rasa.....	47
2.5.1.3 – Os sedimentos carbonatos de áreas marinhas rasas	49
2.5.2 - Sedimentação de mar profundo	49
2.5.2.1 - Sedimentos pelágicos.....	50
2.5.2.2 - Sedimentos pelágicos carbonáticos	50
CAPÍTULO III	52
3 – MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA- MEV	52
3.1 – Descrição sucinta dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura MEV.....	53
3.1.1 – Características das fontes utilizadas na Microscopia Eletrônica de Varredura	55
3.1.2 – Sistemas de lentes e detectores	57
3.2 – Interação da energia com a matéria	60
3.2.1 – Elétrons secundários SE	64
3.2.2 – Elétrons retroespalhados ERE	64
3.2.3 – Radiação característica ou raios X.....	65
3.3 – A Produção de raios X.....	66
3.3.1 – Níveis atômicos de energia	66
3.3.2 – Aplicação dos estudos de raios X na mineralogia	68
3.3 3 – Espectrometria por energia dispersiva de raios X	69
CAPITULO IV	73
4 – ÁREA DE ESTUDO.....	73
4.1 – Clima	74
4.1.1 – Morfologia da Plataforma continental	75
4.2 – Geologia da Porção Emersa	77
4.2.1 - Domínio Médio Coreau	77
4.2.2- Domínio Ceará Central	78
4.2.3- Faixa Jaguaribean.....	79

4.2.4 - Domínio Tércio – Quaternário	79
4.3 – Geologia da Porção Submersa	80
CAPITULO V	83
5 - MATERIAIS E MÉTODOS	83
5.1 - Amostragem	83
5.2 - Parâmetros hidroquímicos	84
5.3 - Caracterização granulométrica de sedimentos marinhos.....	84
5.4 - Microscopia Analítica SEM/EDS	86
5.4.1 – Determinação da fórmula química de minerais a partir da análise de raios X SEM/EDS	88
5.5 - Análises Estatísticas	90
CAPÍTULO VI	91
6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
6.1 – Parâmetros hidroquímicos da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (CE-PI-MA).....	91
6.2 – Textura e morfometria dos substratos sedimentares da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (CE-PI-MA).....	94
6.3 – Mineralogia e composição química de silicatos, óxidos e terras raras nos sedimentos da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (CE-PI-MA).....	98
6.4 – As fases de minerais carbonáticos nos sedimentos da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (CE-PI-MA).....	104
6.4.1 – Comparação entre processos de formação de minerais carbonáticos em diferentes regiões marinhas com características climáticas similares.....	118
6.5 – Minerais autigênicos, sulfatos, haloides e sulfetos nos sedimentos da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (CE-PI-MA)	120
6.6 – Distribuição espacial dos minerais predominantes nos sedimentos da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (CE-PI-MA)	127
7 – CONCLUSÃO.....	137
7.1 – SUGESTÕES PARA NOVOS ESTUDOS	139
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140
9 – APÊNDICES.....	155

CAPÍTULO I

1 - INTRODUÇÃO

Os oceanos representam dentro do domínio sedimentar o ponto terminal de acumulação daquelas substâncias sólidas orgânicas e inorgânicas que foram produzidas nas áreas fontes e transportadas por vários agentes. Os rios, a chuva, o vento e as geleiras constantemente levam materiais dissolvidos para eles. Além disso, pequenas quantidades de materiais dissolvidos entram no oceano pelas reações químicas entre a água e o basalto quente das dorsais mesoceânicas.

O oceano está continuamente perdendo água, que evapora de sua superfície. Todavia, os volumes de entrada e saída de água dos oceanos são tão exatamente equilibrados já que eles permanecem constantes por curtos intervalos do tempo geológico, como anos, décadas ou mesmo séculos. Entretanto em escalas de milhões de anos, o equilíbrio pode mudar. Cada um dos vários componentes da água do mar participa de alguma reação química ou bioquímica que, por fim, precipita e se deposita no assoalho marinho. Como resultado, a salinidade do oceano num dado volume de água do mar mantém-se constante. Considerando todos os oceanos do mundo, a precipitação equilibra o influxo total de materiais dissolvidos pelo intemperismo continental e pela atividade hidrotermal das dorsais mesoceânicas que é outra maneira, pela qual o sistema Terra mantém seu equilíbrio (PRESS *et al.*, 2006).

Podemos entender alguns dos mecanismos que sustentam esse balanço químico ao analisarmos o balanço do cálcio. Esse elemento é um importante componente do mais abundante precipitado bioquímico formado nos oceanos: o carbonato de cálcio (CaCO_3). O cálcio é dissolvido quando o calcário e os silicatos que o contêm como certos feldspatos e piroxênios alteram-se nos continentes, liberando íons (Ca^{2+}) que são levados para os oceanos. Vários organismos marinhos combinam, por meio de processos bioquímicos, íons de cálcio com íons de bicarbonato (HCO_3^-), também presentes na água do mar, para formar conchas de carbonato de cálcio. O cálcio, que entra no oceano como íon dissolvido, sai dele como sedimento sólido quando os organismos morrem e suas conchas sedimentam-se e acumulam-se como sedimento de carbonato de cálcio sobre o fundo marinho (CHESTER, 1990; TESSLER; MAHIQUES, 2000).

1.1 – Os minerais: definição e suas implicações ambientais.

Os minerais são definidos como sólidos de ocorrência natural com um arranjo atômico altamente ordenado e uma composição química homogênea e definida, mas não necessariamente fixa, que são frequentemente formados por processos inorgânicos, e forma os constituintes químicos naturais das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares.

A pesquisa na ciência dos minerais é diversa e abrange muitos campos de estudo, conseqüentemente, uma definição mais ampla de mineral é aceita em muitas áreas de pesquisa. podendo citar: síntese de novos “minerais” em pressões e altas temperaturas para simular materiais do núcleo e do manto da Terra que não podem ser diretamente amostrados; pesquisa sobre microrganismos que causam precipitação ou dissolução mineral e controle da distribuição de elementos em diversos ambientes, na superfície e abaixo da superfície da Terra; produção sintética de estruturas de zeólitas que podem ter uso em aplicações industriais, tais como peneira molecular, troca iônica e catálise (KLEIN; DUTROW, 2012).

A ciência dos minerais é central para muitos ramos das ciências da Terra, presente em muitas disciplinas e, com aplicações geológicas geralmente interconectadas. A geoquímica, por exemplo, diz respeito à abundância, distribuição e migração de elementos químicos (e seus isótopos) na Terra e materiais planetários. Esses elementos químicos estão fundamentalmente contidos nos minerais das rochas e, secundariamente em solos e sedimentos. Uma subdisciplina da geoquímica, a geoquímica de isótopos, envolve o estudo de isótopos encontrados nos minerais para determinação da idade geológica de rochas (geocronologia), ou ainda, para decifrar a evolução da atmosfera. A geologia ambiental é um campo científico que aplica a pesquisa geológica para entender e buscar solução para os problemas ambientais dos tempos atuais (EWING *et al.*, 2004).

Além disso, nesta subárea pode avaliar a interação dos minerais (suas superfícies, padrões de fratura e tamanho das partículas) com os sistemas biológicos. No campo da mineralogia médica, vem sendo estudado a influência de aerossóis na ocorrência e no aumento da gravidade de doenças pulmonares (SKINNER, 2007).

O conhecimento da morfologia e composição química destes compostos naturais permite fazer inferência sobre o tipo de rocha predominante na geologia local, distância da área fonte e dos processos de transporte. Em certos casos indicam a condição paleoclimática do ambiente de deposição sedimentar, mudanças químicas das águas marinhas e dos processos geoquímicos predominantes nos sedimentos do fundo oceânico (PRESS *et al.*, 2006; AGUIAR *et al.*, 2013).

1.2 – Ambiente marinho de sedimentação

Os ambientes marinhos geralmente são subdivididos de acordo com a profundidade da água, que determina os tipos de correntes marinhas, bem como, podem ser classificados com base na distância à margem continental em: ambiente costeiro formado pelos deltas e praias; margem continental onde está localizado a plataforma e talude continental e o ambiente de mar profundo, incluindo a planície abissal e a elevação continental.

O ambiente de sedimentação é um lugar geográfico caracterizado por uma combinação particular de processos geológicos e condições ambientais (Figura - 1.1). Em razão da diversidade de fatores climáticos, geológicos e biológicos atuantes nos processos de sedimentação, este ambiente sedimentar é formado normalmente por sedimentos siliciclásticos, carbonáticos, evaporitos e silicosos, além dos sedimentos enriquecidos em sulfetos neoformados (GOLDHABER, 2003; PRESS *et al.*, 2006).

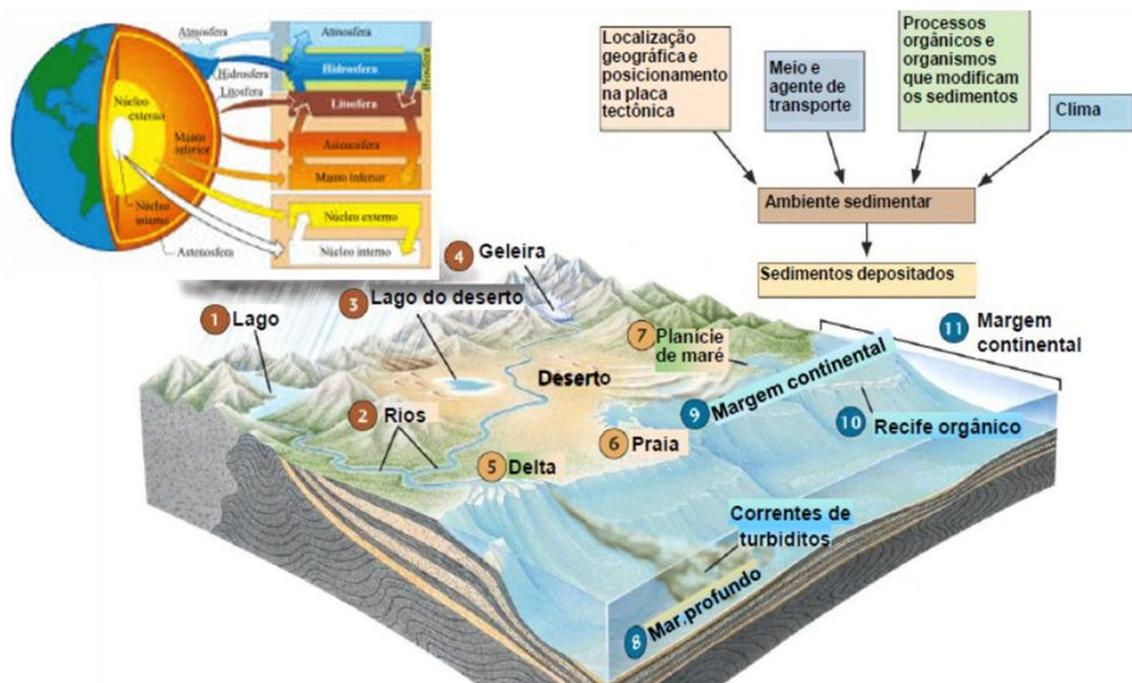
1.2.1 – A plataforma continental

As plataformas correspondem ao ambiente de sedimentação transicional entre o continente e o oceano profundo onde a topografia é modelada através da deposição sedimentar e da dinâmica marinha das correntes e ondas. Estendem-se das áreas rasas dominadas por processos costeiros, até o limite do talude continental que é dominado por processos oceânicos. É a porção mais rasa do oceano em que se concentram importantes recursos de valor econômico, dos quais, minerais, petróleo, gás natural, recursos pesqueiros, além dos grandes complexos portuários e industriais, instalados próximos à linha de costa.

Nas áreas mais rasas próximas a linha de costa, é possível encontrar estruturas sedimentares específica como estratificação cruzadas e marcas de ondas.

Os depósitos sedimentares marinhos, em geral, são originários de fontes diversas, tais como, os sedimentos siliciclásticos transportados pelos rios quando alóctones, biogênicos originados de organismos marinhos, terrestres e autigênicos como produto da precipitação de sais a partir da água do mar (TESSLER; MAHIQUES, 2000; PRESS *et al.*, 2006).

Figura 1 1. Diagrama esquemático dos principais parâmetros que influenciam na formação do ambiente marinho de sedimentação.



Fonte: PRESS *et al.* (2006)

A partir dos processos sedimentares atuantes, as plataformas podem ser subdivididas em *plataformas autóctones*, como no Nordeste do Brasil que recebem sedimentos quase que exclusivamente do retrabalhamento *in situ* de depósitos pretéritos (sedimentos relíquias) e *plataformas alóctones*, cujos sedimentos são parcialmente supridos por fontes modernas, como no Norte do Brasil, trazidos principalmente do continente adjacente.

Em relação à composição dos sedimentos as plataformas podem ser divididas ainda em *plataformas siliciclástica*, quando o predomínio de sedimentos silicosos, como no sul do Brasil, e *plataformas carbonáticas*, quando há o predomínio de sedimentos carbonáticos, por exemplo, no nordeste do Brasil (Vital *et al.* (2005). Entretanto, na plataforma continental do Ceará, também foram identificadas diversas áreas contendo granulados siliciclásticos marinhos formados

por areia e cascalhos quartzosos, seguidos pelos minerais tais como feldspatos, zirconitas, rutilos entre outros, originados do continente foram depositados e retrabalhados pela dinâmica marinha (CAVALCANTI, 2011).

1.2.2 – Ambientes marinhos profundos

Ambientes marinhos profundos compreendem todos os assoalhos do oceano profundo, distante dos continentes, onde as águas calmas são perturbadas, apenas ocasionalmente, por correntes oceânicas. Entre esses ambientes, pode-se citar o talude continental, que é construído por correntes de turbidez deslocando materiais para longe das margens continentais; as planícies abissais, as quais acumulam sedimentos supridos predominantemente de esqueletos planctônicos, provenientes de águas mais superficiais e materiais das dorsais mesoceânicas. Estes sedimentos de mar aberto, chamados de sedimentos pelágicos, caracterizam-se pela sua deposição a uma grande distância das margens continentais, pelo seu reduzido tamanho de grão e pelo lento assentamento deposicional. E os materiais terrígenos são argilas vermelhas e castanhas, que se acumulam no fundo do mar a uma taxa de poucos milímetros a cada mil anos.

Dentre os sedimentos pelágicos, as partículas bioquimicamente precipitadas mais abundantes são as carapaças *de foraminíferos*, pequenos animais unicelulares que flutuam na superfície das águas do mar. Essas carapaças formadas de carbonato de cálcio depositam-se no fundo dos oceanos, formadas por partículas, semelhantes ao tamanho silte ou argila, denominadas de vasas foraminíferas. Essas vasas foraminíferas e outras vasas carbonáticas são abundantes geralmente em profundidades menores que quatro quilômetros denominadas de *profundidade de compensação carbonática* (PCC), nível do oceano abaixo do qual o carbonato de cálcio na forma de carapaça de organismos se dissolve quase que totalmente (PRESS *et al.*, 2006; MORSE *et al.*, 2007).

1.3 – Ferramentas aplicadas nos estudos de morfologia oceânicos e na mineralogia de sedimentos marinhos

1.3.1 – Veículo submersível não tripulado e de operação remota (ROVs)

A utilização de veículos submersíveis de observação direta da morfologia do fundo oceânico vem sendo aplicado atualmente em pesquisas oceanográficas. Os veículos de operação remota ROVs, operam acoplados ao monitor de vídeo a

bordo de uma embarcação, os quais são ligados ao navio por um cabo de onde provem o suprimento necessário de energia e os sinais de manobras são enviados pelo operador do equipamento e as imagens de vídeos são transmitidas em tempo real para o laboratório a bordo do navio. Uma das vantagens do uso desta ferramenta é possibilitar que pesquisadores de diferentes áreas do conhecimento tenham participação conjunta nas decisões sobre os locais e metodologias de amostragens (AYRES; BAPTISTA NETO, 2004).

Pesquisas recentes usando veículos submergíveis VOR, na plataforma continental Leste cearense, entre os municípios de Beberibe e Fortim, resultaram na descoberta de grandes áreas recobertas por algas verdes, formadas principalmente pela espécie *Halimeda incrassata*, com profundidades variando de 15 a 30 m. Estas algas calcárias se fixam nos sedimentos arenosos, formando áreas mais elevadas, cercadas por depressões recobertas de sedimentos areno-cascalhosos oriundos da própria *H. incrassata*. Já nas proximidades de Fortaleza, 60 m abaixo da superfície, foi encontrado um fundo rochoso, recoberto por pequena camada de sedimentos, com diversas espécies de esponjas e corais em desenvolvimento (MONTEIRO; MAIA, 2010).

1.3.2 – Microscopia eletrônica de varredura associada com espectrometria de energia dispersiva (SEM/EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura associada com Espectrometria de Energia Dispersiva (SEM/EDS) tem como característica principal, associar a imagem de uma partícula ou de mineral com a análise química. Além disso, é capaz de qualificar e quantificar os minerais e seus constituintes químicos ao informar simultaneamente, a localização em uma imagem com sensação tridimensional de determinados elementos químicos distribuídos na estrutura de uma amostra de rocha ou agregado sedimentar seja, fluvial, estuarino ou marinho (Reed, 2005; Miguens *et al.*, 2011). Esta ferramenta de análise também pode ser usada na avaliação ambiental de contaminantes que estão sendo incorporados aos sedimentos pós-processos intempéricos, além de ampliar o conhecimento dos processos primário de formação dos minerais presentes em sedimentos. O conhecimento atual do posicionamento dos átomos, das suas dimensões e ligações nas estruturas cristalinas, simetria do grupo espacial e as dimensões das células

unitárias, foram obtidos predominantemente dos estudos de difração de raios X em monocristais (KLEIN; DUTROW, 2012).

Até recentemente, a sedimentação marinha e as leis da distribuição e composição dos sedimentos oceânicos, eram pouco conhecidas em razão da falta de dados em amostras de sedimentos. O desenvolvimento do microscópio eletrônico de alta resolução e o emprego na geologia foi elemento chave na elucidação de grandes problemas (REED, 2005). O emprego de raios X, também, foi uma importante ferramenta, pois, tornou possível a identificação de materiais de granulação fina e na determinação de estruturas cristalinas de muitos materiais classificados como amorfos, que não podiam ser reconhecidos em microscopia ótica. Exemplos destes materiais são os constituintes dos grupos dos argilominerais e das zeólitas (KLEIN; DUTROW, 2012).

1.4 – Hipótese

As condições climáticas das áreas emersas adjacentes às margens oceânicas podem ser refletidas no ambiente de sedimentação marinha. Dessa forma, o estudo mineralógico dos sedimentos marinhos da plataforma continental podem evidenciar mudanças no aporte de materiais continentais, na composição das águas marinhas adjacentes, bem como alterações na biogeoquímica regional refletindo inclusive na presença da diversidade pelágica.

1.5 – Justificativa

A descrição dos processos sedimentares, fisiográficos e o regime hidráulico da costa brasileira foram realizados segundo (Coutinho, [s.d.]; Tessler e Mahiques, 2000; Vital *et al.*, 2005) e na costa do Ceará detalhados por (Rocha e Martins, 1998; Monteiro, 2011). Entretanto as características dos minerais siliciclásticos constituintes dos sedimentos marinhos como, hábito e morfometria, bem como as diferentes fases minerais carbonáticas biogênicas ou autigênicas e silicosas presentes na margem continental do Ceará, não foram enfatizadas nos diversos estudos citados acima. Bem como, os prováveis impactos ambientais promovidos pela exploração petrolífera e de outras atividades existentes no meio marinho na costa brasileira, ainda são difíceis de serem quantificados pela ausência da caracterização da mineralogia dos sedimentos da margem continental.

Outro aspecto relevante e atual que tem sido discutido nos estudos de sedimentos marinhos é o processo de acidificação dos oceanos em consequência do incremento de CO₂ a partir de fontes antropogênicas. O dióxido de carbono é um constituinte químico importante nas reações de formação de minerais carbonáticos e, essas reações são mecanismos eficientes de sequestro de CO₂ em sedimentos carbonáticos marinhos recentes. Dessa forma, para que os impactos ambientais possam ser adequadamente avaliados é necessário à caracterização detalhada, através de avaliações do comportamento geoquímico dos constituintes químicos majoritário do sistema sedimentar oceânico.

2 – OBJETIVO GERAL

Caracterizar o substrato sedimentar marinho quanto à origem, composição química e mineralógica, na zona de transição entre a linha de costa e borda da plataforma continental, na região correspondente a margem continental dos estados do Ceará, Piauí e Leste do Maranhão, através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2.1 – Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar os minerais siliciclásticos, carbonáticos biogênicos e/ou autigênicos, constituintes dos sedimentos marinhos quanto ao hábito a morfometria e a textura.
- ✓ Identificar as diferentes fases mineralógicas dos sedimentos carbonáticos
- ✓ Observar as principais feições sedimentares recentes ao longo da margem continental Oeste do Ceará e Piauí.
- ✓ Ampliar o conhecimento da geoquímica sedimentar nos substratos marinhos das diferentes fácies sedimentares observados ao longo da plataforma continental do Ceará, através das relações elementares entre os constituintes químicos dos sedimentos marinhos e a mineralogia.

CAPÍTULO II

2 - SEDIMENTAÇÃO OCEÂNICA

O assoalho oceânico é coberto de sedimentos dispostos em camadas de partículas incoesas, de diversas origens, reunidas em três grupos principais. O primeiro grande grupo de sedimentos é gerado pelo intemperismo dos continentes. O segundo resulta dos restos de organismos que secretaram conchas minerais. Por fim, o terceiro consiste em cristais inorgânicos que se precipitaram quando elementos químicos dissolvidos nos oceanos se combinaram para formar novos minerais. A importância das investigações sobre a sedimentação marinha é óbvia se tivermos em conta que grande parte das rochas expostas na superfície da Terra foram intemperizadas e constituem depósitos sedimentares acumulados nos oceanos. Desta forma, para interpretar boa parte história da Terra é necessário determinar e conhecer as características do material que está sendo depositado nas diferentes regiões dos oceanos (PRESS *et al.*, 2006).

A exploração de recursos energéticos e minerais como petróleo, manganês, fosfato e calcário do fundo oceânico, representa ponto básico no desenvolvimento de muitas nações já preocupadas com a exaustão de certos tipos de jazidas no continente. Novos dados sobre estratigrafia de mar profundo têm sido obtidos com métodos geocronológicos, determinação de paleotemperaturas, estudos paleomagnéticos e novos métodos bio-estratigráficos envolvendo o uso de diatomáceas, esporopóleos, cocólitos, pterópodos e outros componentes da biota junto com a utilização de métodos bioestratigráficos já consagrados (DIAS; FIGUEIREDO JR, 2004; CAVALCANTI, 2011).

A sedimentação marinha e as leis da distribuição e composição dos sedimentos oceânicos eram pouco conhecidas em razão da falta de dados e amostras de sedimentos, e em razão de que a distribuição e posição do material em suspenso na água era virtualmente não estudada. O advento do microscópio eletrônico e seu consequente emprego na geologia foi elemento chave na elucidação de grandes problemas. Já, a questão da precipitação e solução de carbonato de cálcio, (importante componente de muitos sedimentos), foi classificada devida a estudos de oceanografia química. Assim como, o emprego da difração de raios X tornou possível a identificação de materiais de granulação fina e a

determinação de estruturas cristalinas de muitos materiais classificados como amorfos, porque não podiam ser reconhecidos em microscópio óticos.

Nas últimas décadas a sedimentologia oceânica estendeu seus estudos a áreas mais distantes e inacessíveis, auxiliada pelo advento de novas instrumentações e metodologias que proporcionaram o desenvolvimento de novas de investigação, em sedimentos de regiões marinhas profundas (DIAS e FIGUEIREDO JR, 2004).

No Brasil, a implantação e o desenvolvimento da sedimentologia marinha se deram inicialmente através do esforço isolado de pesquisadores de várias universidades brasileiras, integradas pelo projeto REMAC iniciado em 1972, que se constituiu no mais abrangente levantamento da margem continental brasileira, envolvendo empresas como a PETROBRÁS, Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), Diretoria de Hidrografia e Navegação da Marinha do Brasil (DHN). Os resultados dos estudos realizados na primeira fase do Projeto REMAC foram publicados em 11 volumes (Série Projeto REMAC). Sendo que os dois últimos projetos brasileiros citados voltaram para o estudo da mineralogia, composição química e origem dos sedimentos entre Fortaleza e Salvador.

Em 1969 foi criado o Programa de Geologia e Geofísica Marinha (PGGM), congregando várias universidades e instituições governamentais interessadas nas pesquisas geológicas da margem continental brasileira (Vital *et al.*, 2005; Dias e Figueiredo Jr, 2004). O Projeto de Avaliação dos Recursos Minerais da Plataforma Continental Interna do Estado do Ceará foi iniciado em 1993, sendo executado através de cooperação técnica entre o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) e a Universidade Federal do Ceará. Foi efetuado o mapeamento dessa zona, bem como o estudo de *placers* de minerais pesados, areias quartzosas e algas calcárias (CAVALCANTI *et al.*, 1993; FREIRE; CAVALCANTI, 1998).

2.1 - Fontes ou origem de sedimentos marinhos

As fontes de sedimentos marinhos podem ser agrupadas em duas grandes categorias, alóctones e autóctones. Os sedimentos alóctones são aqueles que vêm de lugar diferente daquele em que se depositam, sofreram transporte mecânico e foram formados por processos inorgânicos. Já os sedimentos

autóctones correspondem aqueles que são formados no lugar onde são encontrados, *in situ*, não sofreram nenhum tipo de transporte, a não ser o iônico. Dessa forma, os processos de formação de sedimentos autóctones ocorrem através de precipitações químicas ou biogênicas no fundo dos oceanos (GIANNINI, 2000).

O material sedimentar, desde sua origem até chegar ao local onde será depositado, sofre a influência de variáveis físicas, químicas e biológicas. Estas variáveis atuam, na área fonte, durante o transporte, na área de deposição, e posteriormente no próprio depósito (diagênese). Na área fonte sob a ação dos agentes físicos, químicos e biológicos, ocorre intemperismo e erosão. O clima (temperatura e umidade) vai influir sobre o tipo de intemperismo que vai predominar na área fonte e conseqüentemente nas características dos materiais resultantes.

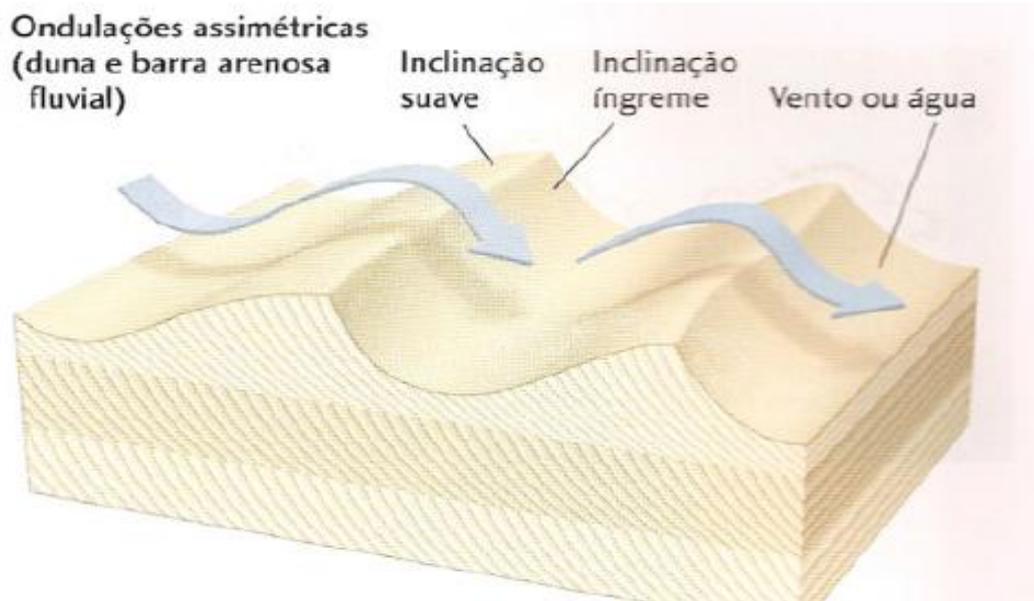
Outro fator importante no caráter dos sedimentos é a influência tectônica. Um tectonismo intenso pode resultar em relevos íngremes, os quais fornecerão clastos angulosos, que devido às condições geomorfológicas da área, ocasionará a deposição dos mesmos nas proximidades da área fonte, sofrendo pouco transporte. Estes sedimentos serão mal selecionados e imaturos. Áreas fontes com relevos suaves, típicas de embasamentos graníticos, produzem depósitos maduros constituídos de areia e também argila, dependendo das condições climáticas. Os sedimentos ricos em quartzo têm sua área fonte nas margens cratônicas as quais são tectonicamente estáveis. As áreas que contêm pouco quartzo provêm de áreas vulcânicas ou derivam das ilhas de áreas magmáticas (VEIZER; MACKENZIE, 2003; PONZI, 2004).

2.2 - Transporte dos sedimentos para o sistema oceânico

Os sedimentos são transportados pela água, vento e gelo da seguinte forma: tração, suspensão, saltação e (transporte iônico). Cada processo imprime no depósito sedimentar estruturas típicas. A tração se processa por rolamento e deslizamento, produzindo seixos imbricados e de arredondamento variável. As areias transportadas por tração apresentam boa seleção granulométrica bem como formam acamadamento gradacional, porém sem matriz. Já as areias transportadas por saltação, via de regra, apresentam um tipo de estrutura sedimentar denominada, marcas de ondas (Fig. 2.1).

Já, o transporte por suspensão ocasionam depósitos de baixa seleção granulométrica e pouco retrabalhamento dos grãos GIANNINI; RICCOMINI, (2000). O transporte das partículas sedimentares é intermitente. Um rio pode transportar grandes quantidades de areia e cascalho quando suas margens extravasam, mas ele abandona essa carga assim que a inundação recua e somente volta a apanh -la e carregá-la para locais ainda mais distantes na próxima cheia. Ventos fortes podem carregar grandes quantidades de p  por poucos dias para, então, depositar o material como uma camada de sedimentos. Da mesma forma, marés fortes ou outras correntes de água rasa nos litorais podem transportar partículas erodidas de sedimentos de carbonato de cálcio, depositados anteriormente, para lugares deposicionais mais distantes da costa (PRESS *et al.*, 2006).

Figura 2 1. As formas das ondula es na areia de uma praia, produzidas pelo vaivém das ondas e/ou pelo vento.



Fonte: PRESS *et al.* (2006).

2.3 Classifica o dos sedimentos marinhos quanto a composi o química

Quanto   composi o química tradicional, os sedimentos marinhos são classificados em: Terrígenos, (com menos de 30% de carbonato de cálcio e sílica amorfa) neste grupo está inclusos os sedimentos transportados por gelo (icebergs) e as lamas de baixo teor de carbonato e sílica. Biogênicos (com mais de 30% de carbonato de cálcio e sílica amorfa). São sedimentos calcários formados pela decomposi o de organismos planctog nicos, foraminíferos, coc litos e pterópodos,

incluindo também os corais, algas, foraminíferos bentônicos, conchas e briozoários. Os silicosos são sedimentos biogênicos (com teores acima de 30% de sílica amorfa), diatomáceas, radiolários e esponjas silicosas. Os autigênicos, sedimentos autóctones de precipitação química e vulcanogênicos (CHESTER, 1990; GIANNINI; RICCOMINI, 2000; VEIZER; MACKENZIE, 2003).

2.3.1 - Sedimentos terrígenos ou siliciclásticos

São produtos da denudação de rochas do continente, representados normalmente por fragmentos ou partículas clásticas. Utilizando a classificação clássica são considerados terrígenos aqueles sedimentos que possuem normalmente mais de 50% de clásticos. Deve ser levada em conta que material terrígeno forma muitas vezes mistura em variadas proporções com sedimentos biogênicos. As maiores áreas cobertas por sedimentos terrígenos são as zonas úmidas onde sedimento é fornecido do continente com especial abundância. Nas zonas áridas, o material terrígeno está subordinado aos carbonatos que frequentemente se estendem da praia até as profundidades críticas para a ocorrência deste tipo de sedimento. Os sedimentos terrígenos clásticos e argilosos são quimicamente estáveis na água do mar, sendo encontrados em todas as profundidades.

Dois processos estão envolvidos na produção de sedimentos terrígenos: a desintegração e a decomposição. A desintegração envolve a formação de partículas sedimentares a partir da rocha fonte sem alteração na composição, sendo apenas, normalmente, acompanhada por uma redução do tamanho do fragmento original. A decomposição envolve mudanças químicas nos componentes originais produzindo compostos de composição diferente da original (alteração dos feldspatos em minerais argilosos, por exemplo). Alguns constituintes das áreas fontes são mais solúveis e mais facilmente alteráveis, ingressando no ciclo marinho na fase dissolvida. Os sedimentos terrígenos encontrados no ambiente marinho variam em tamanho desde clastos grosseiros cascalhos, até partículas de dimensões coloidais. Os materiais variam desde minerais quimicamente inalteráveis, isto é, produtos de desintegração, a materiais que sofreram grandes mudanças nas propriedades físicas e na composição química. Ao primeiro grupo pertencem minerais como quartzo, mica, feldspatos, piroxênios, anfibólios e minerais pesados. No outro grupo estão incluídos os primeiros ou os minerais argilosos, hidróxidos de ferro, alumina,

sílica coloidal e material em vários estágios de transformação (GIANNINI; RICCOMINI, 2000; SUGUIO, 2003).

2.3.2 - Sedimentos biogênicos

2.3.2.1 - Calcários

Os calcários são rochas sedimentares formadas pelos minerais carbonáticos calcitas CaCO_3 e dolomita $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$. Ao longo da história da Terra, a fonte primária de carbonatos marinhos mudou de precipitação abiótica para fontes biogênicas. As fontes biogênicas por sua vez deixaram de ser principalmente formadas a partir de organismos bentônicos de água relativamente rasas para a situação atual, onde em oceano aberto pequenos organismos pelágicos, principalmente na zona fótica, dominam a formação de carbonato de cálcio (MORSE *et al.*, 2007).

Normalmente podem ser divididos em um número bastante grande de tipos genéticos pela predominância de um ou outro tipo de organismo remanescente que podem ser facilmente identificados através de microscópio ou outro método. A distribuição de cada tipo é governada pela ocorrência de organismos e pela diluição com material não calcário. Outro fator importante para distribuição de sedimentos carbonáticos é a ausência de aporte terrígeno siliciclástico, já que as áreas de maior deposição carbonáticas atuais, Bahamas, Caribe, Golfo Árabe, Austrália Ocidental e Nordeste do Brasil, são locais caracterizados pelo clima árido ou semiárido e pelo reduzido aporte continental (CARANNANTE *et al.*, 1988; PREDALBA; COX, 2005).

Os calcários pelágicos são constituídos por carapaças de foraminíferos. Todos os outros sedimentos carbonáticos são distintamente subordinados e ocorrem somente como manchas ou franjas. Sedimentos foraminíferos são encontrados entre latitude 50° N e 50° S. Diferentemente com o que ocorrem com os sedimentos terrígenos, eles estão sujeitos a uma definida zonalidade vertical. Abaixo de 3500 a 3700m testas dos foraminíferos são dissolvidas e a certas profundidades denominadas críticas ou de compensação carbonática (PCC), o conteúdo de carbonato de cálcio torna-se menos do que 10%. Em águas tropicais rasas sedimentos produzidos por algas e corais são igualmente abundantes. As algas calcárias produzem as maiores quantidades de material carbonático dos recifes com cerca de 30 a 50% (MORSE, 2003; PONZI, 2004).

2.3.2.2 - Sedimentos silicosos

Os organismos importantes na formação dos sedimentos silicosos por ordem decrescente: diatomáceas (algas), radiolários (protozoários), e esponjas silicosas. Testas de silicoflagelados são encontradas somente como pequenas misturas. Mais de 3/4 dos sedimentos silicosos recentes são diatomáceas. Faixas, norte e sul de acumulações de vasas de diatomáceas podem ser distinguíveis. A máxima quantidade de sílica amorfa nas vasas de diatomáceas é de 72% no Oceano Antártico. O cinturão mais espesso e contínuo de vasas de diatomácea, de 900 a 1200 km de extensão, é encontrado no hemisfério sul. Devido à rápida acumulação de carbonato nesta zona, os sedimentos silicosos ocorrem somente abaixo das profundidades críticas. Diferente dos carbonatos, não existem limites críticos de profundidades para a ocorrência de sedimentos silicosos.

No hemisfério norte, vasas de diatomáceas são encontradas somente no Oceano Pacífico e mares leste, estando ausentes no Oceano Atlântico. Vasas de radiolários e de radiolários-diatomáceas são abundantes nas zonas equatoriais do Oceano Índico. Sedimentos de esponjas silicosas formam manchas de pequena extensão nos cinturões norte e sul de acumulações silicosas. Sedimentos silicosos que possam ser relacionados a vulcanismo ainda não foram descritos, sendo toda a acumulação recente de sílica dos oceanos biogênica, principalmente diatomáceas e radiolários (DEMASTER, 2003).

2.3.3 - Sedimentos de precipitação química

Os evaporitos marinhos são sedimentos químicos formados pela evaporação da água do mar que podem ser associados às rochas sedimentares. Esse ambiente evaporítico passa a existir quando a evaporação da água quente de uma baía ou de um de mar é mais rápida que a mistura dessa água com o mar aberto. O grau de evaporação controla a salinidade da água marinha residual e, assim, os tipos de sedimentos formados. Os sedimentos e as rochas produzidos nesse ambiente contêm minerais formados pela cristalização de cloreto de sódio (halita), sulfato de cálcio (gipsita e anidrita) e outras combinações de íons normalmente encontradas na água do mar. À medida que a evaporação avança, a concentração de água do mar torna-se mais alta e os minerais passam a se cristalizar em uma série sequencial. À proporção que os íons se precipitam para

formar cada mineral, a água residual vai mudando de composição. A água do mar tem a mesma composição em todos os oceanos, o que explica por que os evaporitos marinhos tem grande semelhança no mundo inteiro. Também não importa onde ela evapora, pois sempre se forma a mesma sequência de minerais. A história dos minerais evaporíticos demonstra que a composição dos oceanos do mundo permanece mais ou menos constante há cerca de 1,8 bilhão de anos (JONES; DEOCAMPO, 2003; PRESS *et al.*, 2006).

Os evaporitos da margem continental do Brasil foram formados no final do Aptiano, em eventos sedimentares relacionados à formação do Oceano Atlântico Sul, que possibilitou a expressiva deposição evaporítica na margem continental leste, devido a uma barreira formada no Neo Aptiano, que impediu a livre circulação das águas marinhas que, em associação a um clima árido/semiárido criou condições para um aumento da concentração e precipitação dos minerais evaporíticos. Com isso, ao norte da barreira representada pela Dorsal de São Paulo formou-se uma extensa bacia evaporítica com mais 1.500 km de extensão e até 500 km de largura. Nas bacias sedimentares marginais brasileiras, os evaporitos são constituídos por depósitos de anidrita, gipsita, halita e sais de potássio e magnésio, estendendo-se desde o Platô de São Paulo, ao sul, até a Bacia de Sergipe-Alagoas, ao norte, ocorrendo na porção emersa de algumas destas bacias marginais, como na bacia do Espírito Santo e na de Sergipe-Alagoas (CAVALCANTI, 2011).

2.3.4 - Sedimentos vulcanogênicos e ricos em piroclásticos

Os sedimentos vulcanogênicos são formados pelo vulcanismo, subaéreo e submarino e em ambos, essencialmente os mesmos tipos de material podem ser ejetados. No primeiro caso os produtos vulcânicos são submetidos ao intemperismo mecânico e químico antes de atingir o mar. São transportados por ação fluvial ou pela atmosfera. Os seguintes tipos de material vulcânico podem ocorrer: fragmentos de lava, vidro vulcânico, púmice e grão mineral. Certas partes do fundo oceânico são parcialmente cobertas com lavas basálticas de origem relativamente recente. As partículas vulcânicas são relativamente frequentes nos sedimentos oceânicos. Nas proximidades dos arcos vulcânicos e de muitas fossas abissais os sedimentos são, muitas vezes, constituídos quase inteiramente por cinzas vulcânicas. Estes sedimentos depositam-se, normalmente, como turbiditos, onde irão integrar os processos de sedimentação pelágica (DIAS, 2004; PRESS *et al.*, 2006).

2.3.5 – Caracterização química elementar de sedimentos da plataforma continental do Ceará

Avaliações químicas elementares de sedimentos marinhos podem ser realizadas através de diversas abordagens. As avaliações em termos de concentração e distribuição de metais-traço em sedimentos, são as mais clássicas e normalmente mais usuais.

Uma abordagem que vem sendo bastante utilizada atualmente ao longo da plataforma continental brasileira é a similaridades ou diferenciações geoquímicas de determinados grupos de metais através de técnicas estatísticas multivariadas, como por exemplos, análise cluster e de componentes principais (Aguiar, 2007; Mendonça, 2006; Hortellani *et al.*, 2008). Nesta avaliação são utilizados vários suportes geoquímicos, como por exemplo, Al, Fe, Ti e Mn, chamados de traçadores geoquímicos ou normalizadores Schiff; Weisberg (1999), além dos teores de carbonatos e matéria orgânica. Estas duas formas de avaliação apresentadas acima foram aplicadas recentemente em pesquisas de caracterização química elementar segundo Aguiar *et al.*, (2007), ao longo da plataforma continental do Ceará (Fig. 2.2).

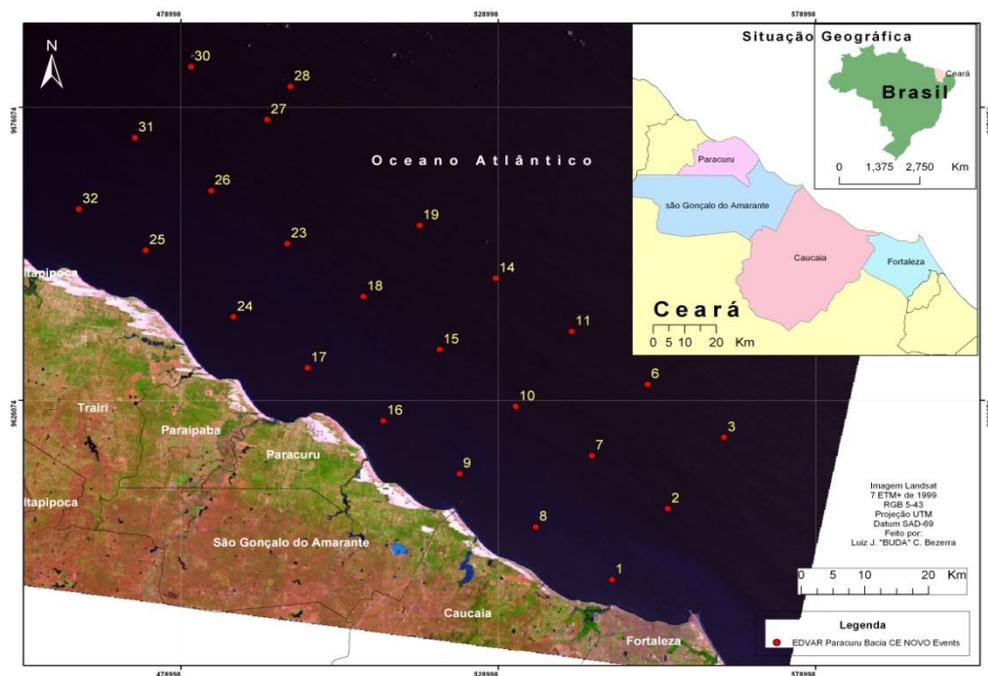
Outra forma de avaliação está baseada na integração de diferentes ferramentas analíticas que permitam comparações entre resultados de concentração química elementar e, da composição química e mineralógica de sedimentos marinhos e estuarinos. Por exemplo, a comparação da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com espectrometria de energia dispersiva (MEV/EDS), com a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) (HALEY *et al.*, 2006).

Os sedimentos marinhos apresentam geralmente baixos teores de metais traço. Carbonatos marinhos são empobrecidos na maioria dos elementos traço quando comparados às argilas no ambiente marinho. Entretanto apresentando comportamento geoquímico diferenciado, o estrôncio tem sido uma exceção. Alguns metais, como vanádio e o cromo, apresentam concentrações similares para ambientes lamosos quanto para argilas Chester (1990). A concentração elementar dos diferentes metais em sedimentos marinhos de acordo com a sua abundância pode ser dividida em: (i) elementos maiores: elementos que apresentam concentração maior que $1,0 \mu\text{g. g}^{-1}$ ou mg.L^{-1} ; (ii) elementos menores: elementos que apresentam concentração entre $0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$ ou mg.L^{-1} a $1,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ ou mg.L^{-1} e (iii)

elementos-traço: elementos que apresentam concentração menor ou igual $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ou $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. (CHESTER, 1990).

As concentrações de Cu, Zn e Pb foram detectados em percentuais menores que 30% do total das amostras coletadas na plataforma continental dos estados do Ceará e Rio Grande do Norte. Assim como, as concentrações de Pb foram menores que $1,0 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em cerca de 70% das amostras demonstrando, dessa forma, que a faixa de concentração para esses metais estão na ordem de elementos-traços para estes sedimentos (AGUIAR *et al.*, 2014).

Figura 2. Localização das estações de amostragem de sedimentos na plataforma continental do Ceará.



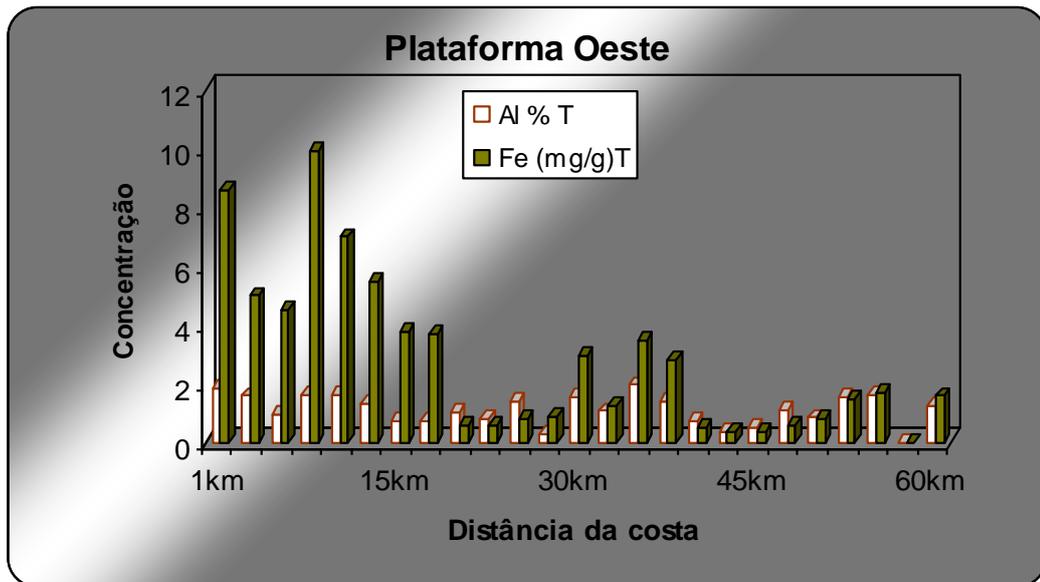
Fonte: AGUIAR *et al.* (2007)

2.3.5.1 – Distribuição de metais em sedimentos da plataforma continental do Ceará

A distribuição dos metais Al, Ti, Fe, Mn, Cr e Zn nos sedimentos dessa porção da margem continental brasileira apresentaram as maiores concentrações próximas à linha de costa decrescendo com aumento da distância da zona costeira, corroborando com os estudos realizados por Carvalho *et al.* (1993) na plataforma Sudeste e Lacerda e Marins (2006) para plataforma continental Nordeste do Brasil. Essa tendência foi observada ao longo da plataforma continental do Ceará, em estudos realizados anteriormente nessa região (Fig. 2.3 e 2.4). A distribuição geoquímica desses metais mostra a importância do aporte de materiais transportados a partir das bacias hidrográficas da região (Freire *et al.*, 2004; Aguiar

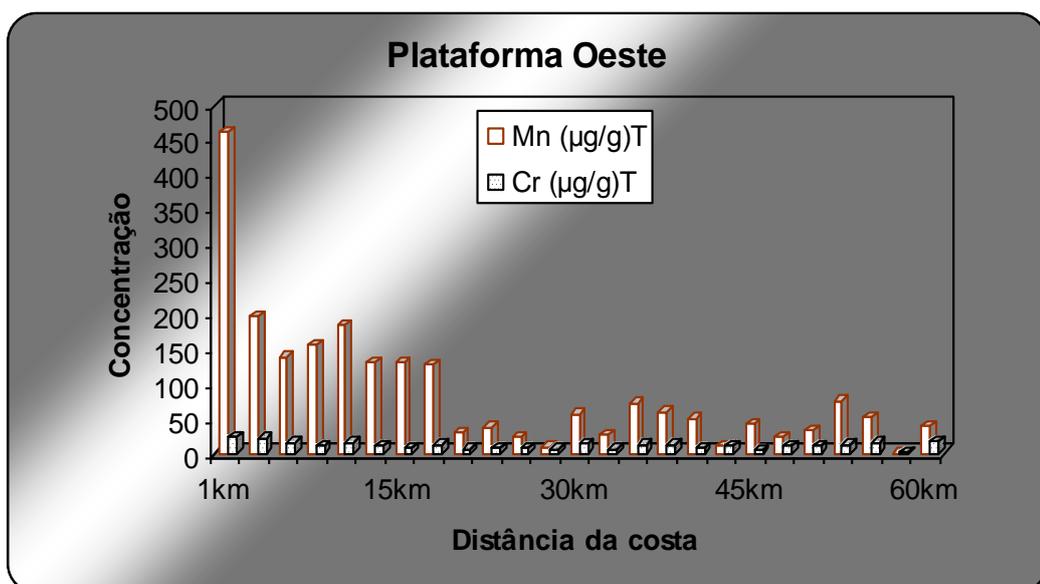
et al., 2007). Resultados obtidos em sedimentos superficiais da plataforma continental do Ceará (Fig. 2.5), através das razões $Ti/CaCO_3$, permitiram observar períodos cujos processos de deposição sedimentar são controlados pelo aporte de materiais continentais e ou a partir de processos autóctone marinho (AGUIAR *et al.*, 2008).

Figura 2 3. Distribuição dos teores de Al e Fe nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará. (T= Método de digestão total)



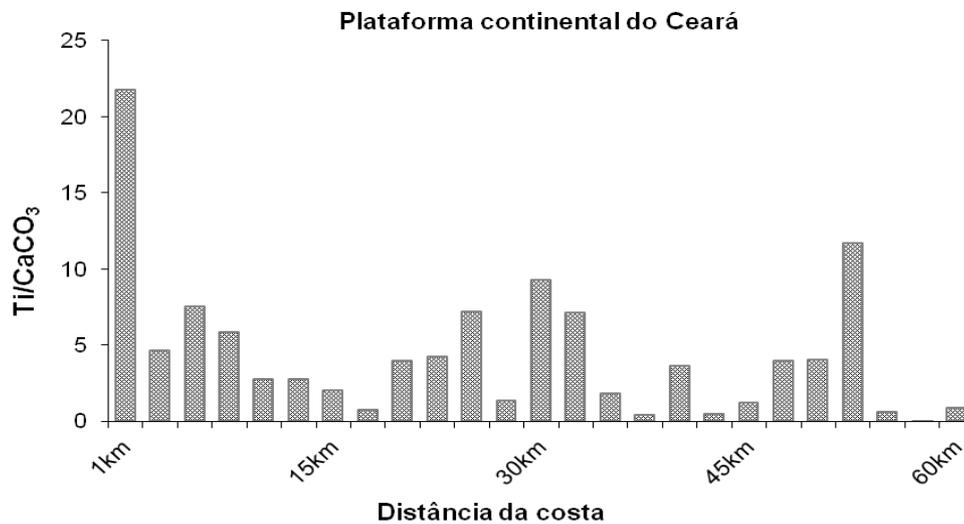
Fonte: AGUIAR *et al.* (2007)

Figura 2 4. Distribuição dos teores de Mn e Cr nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará. (T= Método de digestão total)



Fonte: AGUIAR *et al.* (2007)

Figura 2 5. Razão entre os teores de titânio e carbonatos nos sedimentos da plataforma continental do Ceará.



Fonte: AGUIAR *et al.* (2008)

2.3.5.2 – Similaridades químicas elementares de metais nos sedimentos da costa do Ceará

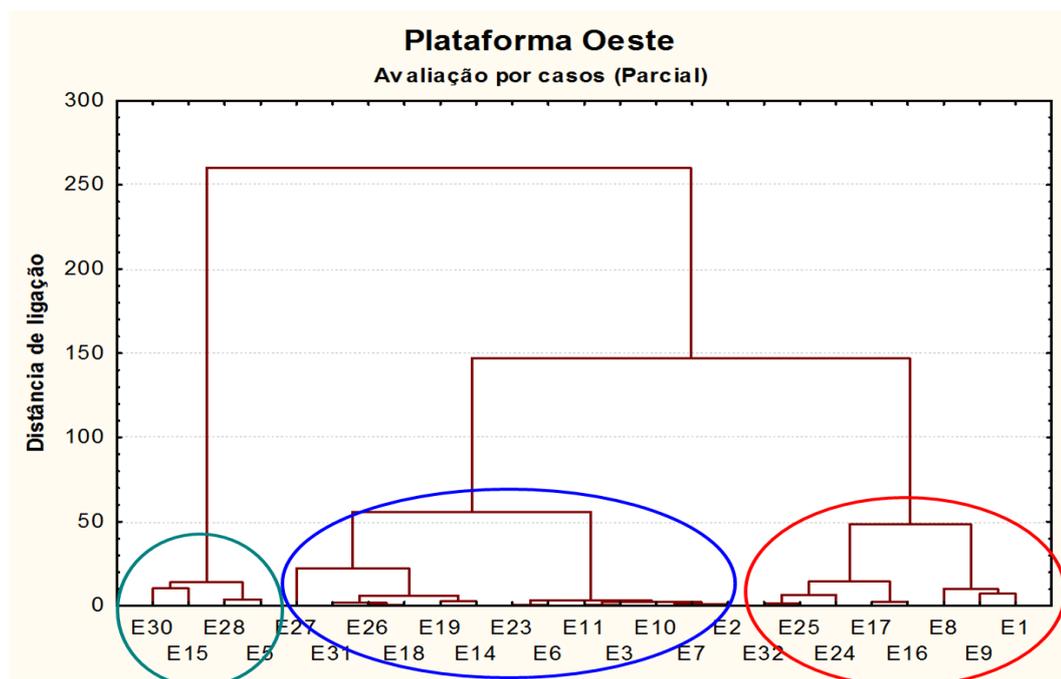
A normalização de dados pelo uso de elementos conservativos é um procedimento utilizado na interpretação de estudos geoquímicos de metais e está baseado no fato de que as proporções das concentrações entre o metal de origem litogênica e o elemento conservativo são relativamente constantes HORTELLANI *et al.*, (2008).

No estudo de caracterização química elementar de sedimentos da plataforma continental do Ceará, foram utilizados como indicadores de fontes continentais os metais Al, Fe e Mn e os teores de carbonatos como indicadores das origens sedimentares marinhas. Esses constituintes químicos estão presentes na constituição química das litologias regionais e apresentam concentrações relativamente constantes na matriz litogênica durante os processos de transporte, sedimentação e ao mesmo tempo não recebem grandes influências de determinadas variáveis como, oxi-redução, decaimento radioativo (SCHIFF; WEISBERG, 1999).

Para evidenciar possíveis setores da plataforma continental do Ceará com características semelhantes foi aplicado a *cluster análise* (CA) por casos ao conjunto de estações amostradas. Esses resultados permitiram a identificação três setores com características distintas (Fig. 2.6). O primeiro caracterizado pelo aporte de

material continental, onde ocorrem os maiores teores de Al, Fe, Ti e Mn; (círculo vermelho); o segundo pela ocorrência de sedimentos de origem marinha, com maiores teores de carbonatos e matéria orgânica, onde estão ligados os elementos químicos Ba, Cu, Ni, e V (círculos verde); e por último, (círculo azul) são as estações cujas concentrações apresentam teores elementares de metais intermediários (AGUIAR *et al.*, 2007).

Figura 2 6. Análise de agrupamento aplicada ao conjunto de estações amostral na plataforma continental do Ceará.



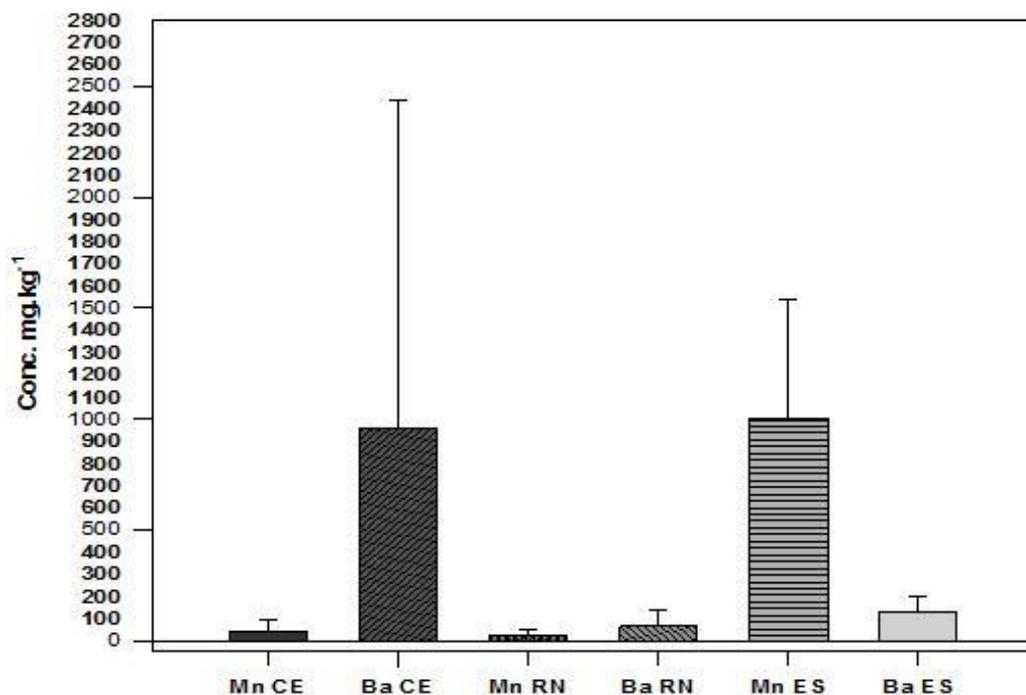
Fonte: AGUIAR *et al.* (2007)

Esse conjunto de resultados é de extrema importância para o conhecimento da geoquímica elementar e distribuição de metais nos sedimentos marinhos da margem continental do Ceará, entretanto insuficientes para que se possa determinar o aporte continental de sedimentos para a região oceânica, identificar fontes de diversos elementos químicos ou monitorar áreas com elevadas concentrações elementares de metais capazes de potencializar uma provável contaminação do ambiente de sedimentação marinho. Acréscimos das concentrações de Bário em sedimentos da plataforma continental do Ceará foram observados, em relação a outras regiões da margem continental brasileira (Fig. 2.7). Aguiar *et al.* (2014), encontraram também, forte correlação de Ba com os teores de CaCO_3 .

O Bário (Ba) na forma química elementar está associada a várias fases em sedimentos marinhos, incluindo carbonatos, matéria orgânica, sílica biogênica (opala), oxi-hidróxidos de ferro e manganês, silicatos e outros materiais detríticos e principalmente na forma de barita. Por exemplo, alguns estudos observaram que os carbonatos contêm teores de 30 a 200 ppm de Ba (Lea e Boyle (1989) e na fração oxi-hidróxidos de manganês contem teores variando entre, 1000-2000 ppm Dymond *et al.* (1984). Estes autores usando amostras representativas de sedimentos de diversos ambientes marinhos, demonstraram que há uma gama considerável nas concentrações de Ba associado com diversas frações geoquímicas definidas através do processo de extração sequencial (GONNEEA; PAYTAN, 2006).

Na plataforma continental Sudeste brasileira, Carvalho *et al.* (1993) observaram forte adsorção de bário em sedimentos enriquecidos de ferro e manganês de fundo oceânico. Em algumas áreas da plataforma Nordeste, o Ba tem apresentado fortes correlação com alumínio sugerindo fontes continentais para esse metal em sedimentos marinhos (LACERDA *et al.*, 2012).

Figura 2 7. Teores médios de Mn e Ba nos sedimentos da plataforma continental Leste do Brasil. CE, Ceará; RN, Rio Grande do Norte; ES, Espírito Santo.

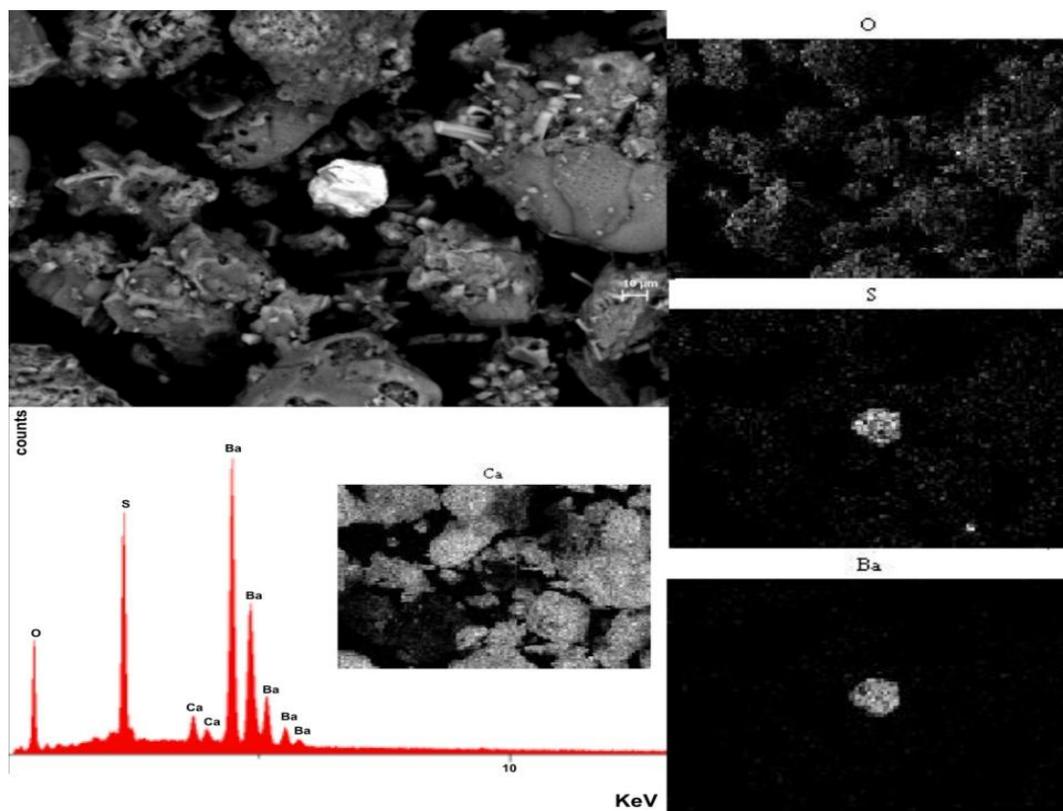


Fonte: AGUIAR *et al.* (2014)

Estudo comparativo entre a espectrometria por energia dispersiva (SEM/EDS) com espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma

indutivamente acoplado (ICP-AES) revela similaridade nas análises qualitativas e quantitativas, permitindo estabelecer diferenças entre as partículas Haley *et al.* (2006). Para compreender a origem do bário nos sedimentos da plataforma Nordeste, foi empregada a microanálise MEV/EDS, que se mostrou ferramenta eficiente no que diz respeito à compreensão da morfologia de partículas sedimentares, como também da composição química e distribuição dos elementos químicos presentes na composição de sedimentos marinhos. A microscopia eletrônica de varredura, acoplada com a espectrometria de energia dispersiva (MEV/EDS), identificou os teores de Bário observados nos sedimentos, como cristalito constituído predominantemente de O, S e Ba. Os mapas de distribuição química demonstraram o sulfato de bário associado aos bioclastos carbonáticos e estão apresentados na (Fig. 2.8).

Figura 2.8. Imagem obtida por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSE-COMPOi) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará estação #030. O espectro de energia dispersiva apresenta O, S, Ba e Ca como elementos majoritários. Os mapas de distribuição de elementos sugerem sulfato de bário (barita). Sinal de Ca espúrio, oriundo dos cristalitos carbonáticos adjacentes.



Fonte: AGUIAR *et al.* (2014)

A barita identificada nos sedimentos da plataforma continental do Ceará corrobora com a interpretação geoquímica de dados de metais, conforme foi

discutido em estudos anteriores Aguiar *et al.* (2014). Estes resultados ratificaram aplicação da microanálise (MEV/EDS) na caracterização geoquímica e mineralógica de sedimentos marinhos da plataforma continental Nordeste Equatorial do Brasil. Este estudo foi o tema do exame de qualificação para o desenvolvimento dessa tese de doutorado.

2.4 - Classificação dos sedimentos quanto ao tamanho e textura

2.4.1 - Tamanho de sedimentos marinhos

A classificação dos sedimentos marinhos pelo tamanho de suas partículas é agrupada em três categorias gerais: cascalhos e conglomerados, areias, silte e argilas Suguio (2003). Entretanto, essa classificação é referência de classe de tamanho de partículas. A descrição de sedimentos com estas denominações deve ser sempre acompanhada de um qualitativo que defina sua fonte e composição, por exemplos, cascalho terrígenos ou cascalho biodetrítico marinhos, areia quartzosas ou biodetrítica, lamas terrígenas ou carbonáticas (PONZI, 2004). A Tabela-2.1 demonstra a classificação usual de sedimentos marinhos em relação ao tamanho de partículas.

Tabela 2 1 - Textura e tamanho de partículas sedimentares marinhas terrígena ou siliciclástica.

Textura	Tamanho do grão	Sedimentos
Clásticos grossos	Matações (>256 mm)	Cascalhos
(ruditos)	Calhaus (64 a 256 mm)	
(psefitos)	Seixos (4 a 64 mm)	
	Grânulos (2 a 4 mm)	
Clásticos médios	Areia muito grossa (1 a 2 mm)	Areias
(arenitos)	Areia grossa (0,5 a 1,0mm)	
(psamitos)	Areia média (0,25 a 0,5mm)	
	Areia fina (0,125 a 0,25mm)	
	Areia muito fina (0,062 a 0,125)	
Clásticos finos	Siltos (0,004 a 0,062mm)	Lamas
(lutitos)	Argilas (<0,004mm)	
(pelitos)		

2.4.2 – Textura de sedimentos marinhos

Determinadas propriedades físicas dos sedimentos são fundamentais para estudar os depósitos sedimentares e a dinâmica sedimentar que os originou. Alguns dos parâmetros determinantes são a densidade, o tamanho, a forma e a rugosidade da superfície das partículas. No entanto, a propriedade mais ressaltante dos sedimentos é, provavelmente, a dimensão das partículas que os compõem. Neste aspecto, a primeira abordagem é a mais simplista, e permite a quantificação por grandes classes dimensionais, ou seja, a “Análise Textural”, Tabelas (2.2 e 2.3). Apesar de existirem várias classes correspondentes a partículas com dimensões que vão de alguns milímetros a centímetros, (seixos, balastros, burgaus, blocos, etc.), em oceanografia geológica verifica-se a tendência para integrar todas estas classes numa única, sob a designação genérica de cascalho (o *gravel* anglo-saxônicos) (SUGUIO, 2003; DIAS, 2004).

Tabela 2 2 - Textura e composição de partículas sedimentares marinhas calcárias

Textura	Sedimentos	Composição
Maciça	Recifes calcários	Corais, algas, briozoários, conchas cimentadas, crostas calcárias.
Rudáceos	Conchas	Nódulos calcários; concreções de recifes calcários; matacões calcários, seixos e fragmentos.
Arenáceos	Areias calcárias clásticas.	Conchas, corais, briozoários, lithothamnium. Areias oolíticas.
	Areias calcárias organogênicas clásticas;	
Lutáceos	Vasas calcárias clásticas.	Conchas, corais, briozoários e algas, foraminíferos, pterópodos. Vasas quimiogênicas.
	Vasas calcárias organogênicas clásticas.	

Tabela 2 3 - Textura e composição de partículas sedimentares marinhas silicosas

Textura	Sedimentos
Arenáceos	Areias silicosas de esponjas
Lutáceos	Vasas silicosas de diatomáceas e radiolários

2.5 - Classificação de sedimentos marinhos quanto ao ambiente de sedimentação

2.5.1 - Sedimentação marinha rasa

O ambiente de sedimentação marinho raso pode ser definido como o conjunto de todos os depósitos sedimentares localizados entre a linha de praia estendendo-se pela plataforma continental, até a zona de ruptura (talude continental). Em algumas regiões dos oceanos mundiais essa zona é representada pela isóbata de 200 m, o que não corresponde em muitos casos com a realidade, pois a mudança do gradiente de declividade ou batimétrico pode ocorrer a profundidades inferiores a 100 m, e em vários casos dar-se na isobata de 400 m. Nesse caso é mais adequado caracterizar a plataforma continental como domínio marinho raso, sem incluir qualquer valor numérico quanto ao limite sua borda externa. A plataforma continental é a região mais conhecida do ambiente marinho em razão de sua maior acessibilidade quando comparada com as áreas profundas, representa uma continuidade submersa dos continentes, onde varias nações vem buscando recursos minerais e energéticos para seu desenvolvimento (BAPTISTA NETO; SILVA, 2004; TESSLER; MAHIQUES, 2000).

2.5.1.1 - Os mecanismos atuantes no processo de sedimentação marinho raso

A sedimentação marinha rasa de plataforma inclui sedimentos que diferem intensamente tanto em origem como em composição e pode ser dividida de modo geral em dois grandes grupos: sedimentos terrigenos e/ou siliciclastico e carbonatos. A sedimentação terrigena e/ou siliciclástica marinha rasa é fortemente influenciada pelo aporte fluvial, erosão costeira e pelo transporte eólico.

O transporte de sedimentos principalmente pelos rios constitui o principal processo de transferência de sedimentos do continente para o mar. Estima-se que, na globalidade, o abastecimento fluvial introduza anualmente no meio oceânico cerca de 18,3 bilhões de toneladas de sedimentos, isto é, perto de 86% da totalidade de partículas terrígenas que, chegam ao oceano. As partículas grosseiras tendem a depositar-se na zona costeira, sendo redistribuídas ao longo do litoral pelos processos costeiros. As partículas finas, transportadas em suspensão, deslocam-se para mais longe da costa, sendo redistribuídas numa escala regional pelas correntes.

A erosão costeira é outro processo de fornecimento de terrígenos para o meio oceânico. Em termos globais, estima-se que, em média, a erosão costeira seja responsável por cerca de 1,2% dos materiais que anualmente chegam ao mar. Quando as rochas erodidas são eruptivas ou metamórficas, os sedimentos resultantes podem ter grande quantidade de minerais menos comuns (granada, zircão, olivina, estauroлита, etc.). Os grãos de quartzo resultantes desta erosão são geralmente angulosos e sem (ou com poucas) marcas de transporte. Por essas razões, as partículas assim produzidas podem servir de bons identificadores da origem dos sedimentos marinhos e de traçadores eficazes da dinâmica sedimentar. Se as rochas erodidas são depósitos sedimentares costeiros recentes, podem produzir grandes volumes de sedimentos para zona costeira. Estas rochas têm geralmente elevada maturidade sedimentar e esse processo fornece, essencialmente, materiais formados pelas areias quartzosas (MAIA *et al.*, 2002; DIAS, 2004).

O vento, através do qual grande quantidade de partículas fina é transferida do continente para o oceano. Porém, no contexto global, o fornecimento eólico corresponde a menos de 3% do total de sedimentos terrígenos que anualmente chegam ao meio oceânico. Todavia, reveste-se de importância especial porquanto, em muitos casos, consegue transportar e distribuir partículas muito finas por todo o oceano mundial. Na distribuição oceânica de partículas transportadas eolicamente verifica-se tendência para existirem maiores concentrações em duas bandas centradas a cerca de 30°N e 30°S de latitude. O maior volume de partículas transportadas pelos ventos para domínio oceânico são as altas cadeias montanhosas e os desertos. Só no que se referem ao deserto do Saara, as estimativas do fluxo anual de material eólico para o Atlântico variam, consoante os autores, entre 30 e 260 milhões de toneladas. Outro processo importante de fornecimento de partículas litogénicas ao meio oceânico é o vulcanismo. É responsável pela ejeção de grandes quantidades de materiais diretamente para a atmosfera, sendo muitos destes transportados eolicamente e distribuídos por vastas regiões dos oceanos (SÍGOLO, 2000).

2.5.1.2 - Os principais tipos de partículas siliciclásticas ou minerais presentes na sedimentação marinha rasa

A superfície da Terra é formada por grande variedade de rochas aflorantes classificadas em rochas ígneas (granitos, dioritos, gabros, andesitos, riolitos, basaltos, etc.), metamórficas (gnaisses, xistos, grauvacas, quartzitos, anfibolitos, etc.) e sedimentares: arenitos, calcários, conglomerados, entre outros (Carvalho, 1995; Press *et al.*, 2006). Em razão dessa grande diversidade de rochas, a variabilidade mineralógica e granulométrica das partículas terrígenas que são fornecidas ao meio marinho é extremamente elevada. Porém, como muitos dos minerais se alteram ou se desgastam rapidamente, os tipos de partículas mais frequentes nos sedimentos marinhos são relativamente simples em termos composição mineralógica. Por vezes encontram-se nos sedimentos da plataforma continental fragmentos areníticos com cimento carbonático, que têm especial significado genético e paleoambiental. São os fragmentos de arenitos de praia (*beach-rock*) ou de duna consolidada. A ocorrência deste tipo de grãos areníticos é relativamente frequente nas zonas costeiras e especificamente na plataforma continental Leste do Ceará, Nordeste Brasileiro (VITAL *et al.*, 2005; MONTEIRO; MAIA, 2010).

O quartzo, por exemplo, existe praticamente em todas as rochas ígneas e na maior parte das rochas metamórficas, em quantidades da ordem de 40%. Devido aos fenômenos de alteração química e ao desgaste, verifica-se que normalmente as rochas sedimentares apresentam frequentemente maiores quantidades de quartzo, cuja percentagem pode atingir cerca de 100% nos quartzitos. Efetivamente, os processos sedimentares conduzem à concentração do quartzo em razão da sua dureza e da sua estabilidade mineralógica em relação ao intemperismo. Os feldspatos são minerais muito comuns nas rochas ígneas e metamórficas. No entanto, raramente ocorrem como minerais essenciais em rochas sedimentares. Estima-se que constituam apenas 10 a 15% das partículas terrígenas dos sedimentos modernos. Nos sedimentos marinhos essa percentagem é bastante menor e a redução de feldspatos no ambiente marinhos deve-se à relativa facilidade com que se alteram e desgastam no percurso entre a área fonte e o ambiente de deposição sedimentar (DIAS, 2004).

As rochas ígneas e rochas metamórficas das regiões emersas adjacentes às margens oceânicas, além dos minerais predominantes como quartzo feldspatos

micas têm, como minerais acessórios, os minerais pesados (como andaluzita, granada, turmalina, anfibólio, zircão, estauroлита, ilmenita, magnetita, apatita, rútilo, silimanita, wolframita, monasita, cromita, piroxênio e olivina) Freire e Cavalcanti (1998). O percentual destes minerais nas rochas sedimentares varia entre (0,1% a 5%), sendo normalmente ainda menor nos sedimentos marinhos, como consequência da retenção de grande parte das partículas originadas do aporte fluvial pelos manguezais, ecossistemas formados, principalmente, nas áreas estuarinas ou de planícies fluviomarinhas de regiões tropicais (BRANDÃO, 1998; SEMACE, 2006).

Nas áreas costeiras onde esses minerais apresentam concentrações significativas são denominados como depósitos de pláceres marinhos. Pláceres marinhos importantes ficaram preservados nos antigos canais dos rios associados a depósitos fluviais, que recobriam grande parte da plataforma continental, exposta durante as fases regressivas e foram, posteriormente, afogados pela transgressão marinha no final do Pleistoceno e início do Holoceno. Outras acumulações marinhas submersas igualmente importantes são resultantes do transporte e retrabalhamento dos minerais detríticos pelas correntes de fundo, em regiões de alta energia, concentrando-os nas irregularidades do fundo submarino (CAVALCANTI, 2011).

Os minerais das argilas (como a illita, clorita, caolinita e montmorilonita) são extremamente frequentes nos sedimentos marinhos. Estes minerais resultam da alteração de minerais silicatados, como os feldspatos e os silicatos ferromagnesianos, mas podem ser também, formados por processos autigênicos. Por exemplos, a illita é um termo geral aplicado para definir componentes argilosos decorrentes da alteração de minerais micáceis proveniente de fontes tipicamente continentais. A clorita resulta da meteorização física a latitudes elevadas. A caolinita é considerada como produto do intenso intemperismo químico em áreas tropicais, representa um resíduo aluminossilicático resultante da decomposição de feldspatos e outros minerais, sob processo de intensa lixiviação. É um tipo de mineral que reflete processo formador de solos em áreas continentais em regiões de baixas latitudes. Já a montmorilonita provém do suprimento vulcânico continental soprado pelo vento e produto de vulcanismo submarino, os quais são alterados para montmorilonita quando expostos a ação da meteorização química oceânica (PONZI, 2004).

2.5.1.3 – Os sedimentos carbonatos de áreas marinhas rasas

Sedimentos ricos em carbonato em plataformas de águas rasas são confinados atualmente nas zonas climáticas tropicais e subtropicais, mas são encontrados até mesmo em altas latitudes. Estes carbonatos são principalmente produzidos pela desintegração dos esqueletos de organismos bentônicos, como corais, equinóides, moluscos, foraminíferos bentônicos e algas calcárias. Em alguns ambientes, precipitados inorgânicos como ooids são também abundante. Estes sedimentos podem ser subdivididos em componentes esqueléticos ou biogênicos e não esqueléticos ou inorgânicos. Os componentes biogênicos de sedimentos carbonáticos representam o esqueleto completo ou parcial, ou a decomposição e desagregados esquelético de organismos existentes no momento da deposição do sedimento (MORSE *et al.*, 2007).

A grande diversidade de organismos de águas rasas, sua composição complexa e morfologia, em combinação com os vários processos que causam sua desagregação, contribui para a mistura bastante complexa de grãos carbonáticos biogênicos em sedimentos de plataforma rasa. Grãos de carbonato inorgânicos podem ser divididos em cinco grandes tipos: lama, pelotas, ooids, litoclásticos, e relíquias. Carbonato de lamas são depósitos comuns em ambientes de baixa energia, como em planícies de maré. Peletes são formadas pela ingestão de sedimentos por organismos marinhos e excreção de material fecal. Ooids são grãos esféricos a ovoides, de 0,2-1 mm, com uma estrutura interna concêntrica ou radial. Litoclásticos são fragmentos depositados anteriormente e, geralmente, um pouco sedimentos de carbonato litificado. Grãos reliquiais são de origem mais antiga, tendo se formado em condições ambientais diferente das atuais Morse (2003). Os parâmetros que controlam a sedimentação carbonática de áreas marinhas rasas por ordem de importância são: circulação oceanica, salinidade, temperatura, profundidade, descargas fluviais, sólidos totais em suspensão e transparência (CARANNANTE *et al.*, 1988; KNOPPERS *et al.*, 1999).

2.5.2 - Sedimentação de mar profundo

O termo sedimento marinho profundo é usado aqui para designar os sedimentos das regiões desde o declive continental (talude) até os planos abissais. Os sedimentos das regiões de oceanos profundos recebem uma classificação

específica e são denominados de Sedimentos Pelágicos. As estações amostradas neste estudo foram localizadas nas áreas de plataforma rasa com profundidades inferiores a 70 metros. Desta forma, será apresentada uma descrição sucinta dos sedimentos predominantes nos oceanos profundos.

2.5.2.1 - Sedimentos pelágicos

Os sedimentos pelágicos são formados por partículas terrígena ou siliclasticas e pelos precipitados de origem biogênicos. São caracterizados pela sua deposição em áreas distante da margem continental, com profundidades superiores a 1000 m, seu reduzido tamanho de partículas, em geral nas frações silte e argila e pelo lento processo de deposição no fundo oceânico. Os sedimentos pelágicos são também classificados em: hemipelágicos com mais de 30% de material terrígenos e Eupelágicos formado por menos de 30% de material terrígenos. Geoquimicamente os sedimentos pelágicos são formados a partir da mistura de três componentes principais: material calcário ou carbonático, principalmente de origem orgânica, constituintes silicosos, constituintes terrígenos, formado predominantemente de partículas finas, silte e argila, e componentes químicos autigênico, incluindo glauconita, fosfatos, componentes de Fe e Mn, ou produtos de alteração de material vulcânico (CHESTER, 1990; LI; SCHOONMAKER, 2003).

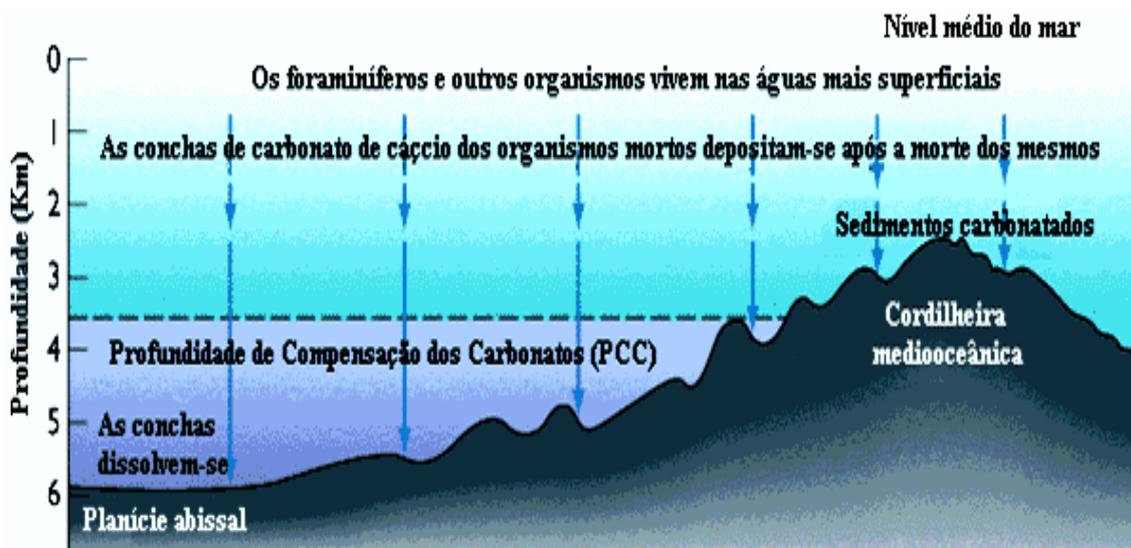
2.5.2.2 - Sedimentos pelágicos carbonáticos

Sedimentos carbonáticos em águas profundas são compostos de calcita com baixo teor em magnésio e CaCO_3 com cerca de até 99%. Este material é, principalmente derivados de organismos pelágicos esqueléticos, com cocolitóforos (plantas), geralmente sendo o mais importante quantitativamente, seguido por foraminíferos (animais). Em sedimentos recobertos por águas de profundidade intermediária, tais como cristas médio-oceânica, pode ser encontrada aragonita derivada de pteropods e heterópodos. A principal fonte de carbonato nos sedimentos de mar profundo é o plâncton. Precipitação química de carbonato de cálcio é altamente improvável, e o suprimento terrígeno pode ser considerado somente para os depósitos hemipelágicos. Assim, o grande conteúdo de CaCO_3 nos sedimentos marinhos profundo é totalmente de origem biológica. Sua distribuição é controlada pelo equilíbrio entre produção orgânica, possibilidade de sedimentação de material biológico e das forças que contribuem para a remoção do carbonato da água do mar

e dos sedimentos. Dentre os sedimentos pelágicos, as partículas precipitadas mais abundantes são as carapaças de foraminíferos, pequenos animais unicelulares que flutuam na superfície das águas do mar. Essas carapaças de carbonato de cálcio caem até o fundo após a morte destes organismos, onde, acumulam-se e formam as chamadas vasas foraminíferas (MORSE, 2003).

As vasas foraminíferas e outras vasas carbonáticas são abundantes em profundidades menores que 4 km, mas raras nos locais mais profundas do assoalho oceânico, devido à existência, da chamada *profundidade de compensação carbonática (PCC)* (Fig. 2.9). Em razão dos processos de circulação dos oceanos, as águas profundas diferem das águas rasas de três formas: (1) As águas polares mais densas e mais frias afundam sob as águas tropicais mais quentes e deslocam-se pelo fundo em direção ao equador. (2) Contêm mais dióxido de carbono. Além de absorver mais dióxido de carbono que as águas mais quentes, as águas mais frias tendem a oxidar qualquer matéria orgânica que estejam carregando durante sua longa circulação, para formar dióxido de carbono. (3) Estão sob pressões mais altas. Esses três fatores tornam o carbonato de cálcio mais solúvel em águas mais profundas do que em águas mais rasas, justificando dessa forma, a ausência de vasas carbonáticas em profundidades superiores a 4000 m (DIAS, 2004; PRESS *et al.*, 2006).

Figura 2.9. Profundidade de compensação dos carbonatos (PCC), é a profundidade oceânica a partir da qual o CaCO_3 das carapaças dos foraminíferos e de outros organismos que se depositaram após a morte se dissolve.



Fonte: PRESS *et al.* (2006).

CAPÍTULO III

3 – MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA- MEV

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Tornou-se um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, entre outras. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais que só foi possível após o desenvolvimento desta ferramenta analítica.

A partir da adaptação na câmara da amostra com detectores de raios-x, o potencial do MEV foi ampliado, permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-x característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região micrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de uma partícula ou grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-x, sendo que, em função da confiabilidade e principalmente devido à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva EDX (BOGNER *et al.*, 2007).

Historicamente, a microscopia eletrônica de varredura teve seu início com o trabalho de M. Knoll (1935), descrevendo a concepção do MEV. Em 1938 Von Ardenne construiu o primeiro microscópio eletrônico de transmissão de varredura adaptando bobinas de varredura ao microscópio eletrônico de transmissão, com um aumento máximo conseguido de 8 000 vezes e resolução aproximada de 50 nanômetros (nm). O primeiro microscópio eletrônico de varredura para observação de amostras espessas foi construído por Zworykin e colaboradores em 1942 nos laboratórios da RCA usando o detector de elétrons secundários para obter a imagem. No entanto, a resolução conseguida neste caso foi de apenas 1 μm , o que era muito ruim já que com o microscópio ótico era possível obter resolução de 0,5 μm . Melhoramentos foram feitos para reduzir o diâmetro do feixe de elétrons e melhorar a parte eletrônica, principalmente a relação sinal-ruído através do uso de

elétron-multiplicadora. Com estas modificações obter-se imagem com resolução de 50 nm (500 Å) (REED, 2005; BOGNER *et al.*, 2007).

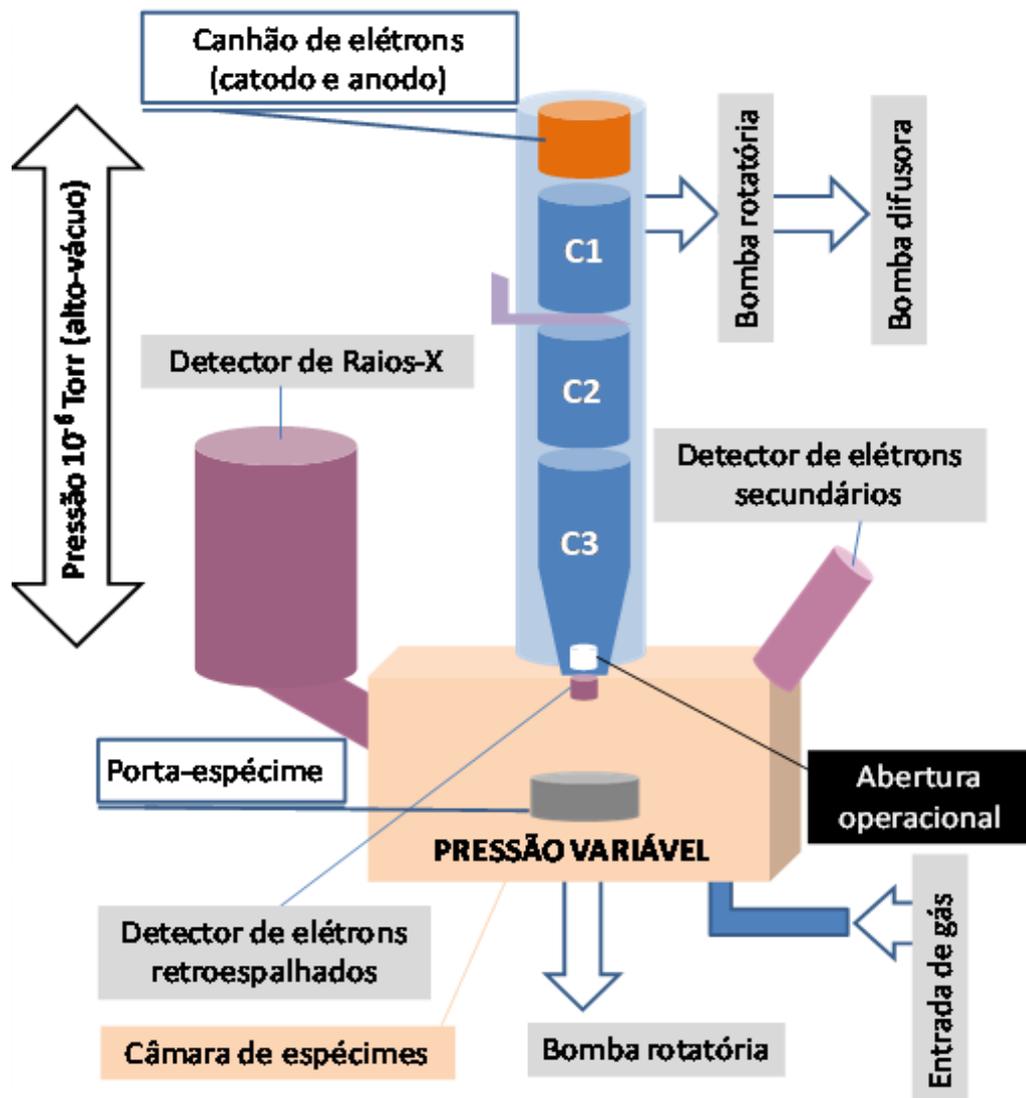
A substituição das lentes eletrostáticas por lentes eletromagnéticas permitiu melhorar ainda mais a resolução passando para 25 nm. Modificações foram sendo introduzidas através de melhoras nos detectores, como por exemplo, a introdução do cintilador que converte os elétrons em sinal de luz, e a sua captação por uma fotomultiplicadora. Em 1965 foi então construído o primeiro MEV comercial pela Cambridge Scientific Instrument. Desde então, muitos avanços têm sido feito, principalmente em relação às fontes de elétrons, a substituição do sistema analógico pelo digital e a parte eletrônica e computacional associadas ao desenvolvimento de programas específicos para operação e análise dos resultados facilitou ainda mais a utilização do MEV. Atualmente, os modernos microscópios eletrônicos de varredura são equipados com estrutura digital que permite o armazenamento temporário da imagem para observação ou até mesmo a transferência *on line* para outras partes do planeta (DEDAVID *et al.*, 2007).

3.1 – Descrição sucinta dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura MEV

Os microscópios eletrônicos de varredura operam com canhões de elétrons com filamentos de tungstênio (*brightness* – 10^5 A/cm² sr) ou de hexaboreto de lantânio LaB₆ (*brightness* – 10^6 A/cm² sr; havendo, ainda, equipamentos com canhões de elétrons de emissão de campo Field-emission / LaB₆ (*brightness* – 10^8 a 10^9 A/cm² sr). Há, usualmente, três lentes condensadoras (C₁, C₂ e C₃ ou O), sendo a mais próxima aos objetos (espécimes), denominada lente objetiva (Fig. 3.1). Câmara de amostra, sistema de detectores, conjunto de bombas de vácuo e sistema de visualização da imagem completam os componentes do MEV (MIGUENS, 2011).

O canhão de elétrons é o conjunto de componentes cuja finalidade é a produção dos elétrons e a sua aceleração para o interior da coluna. Este feixe de elétrons deve ser estável e com intensidade suficiente para que ao atingir a amostra possa produzir um bom sinal. O diâmetro do feixe produzido diretamente pelo canhão de elétrons é muito grosseiro para produzir uma boa imagem em grandes aumentos e por isso precisa ser reduzido pelas condensadoras (lentes eletromagnéticas).

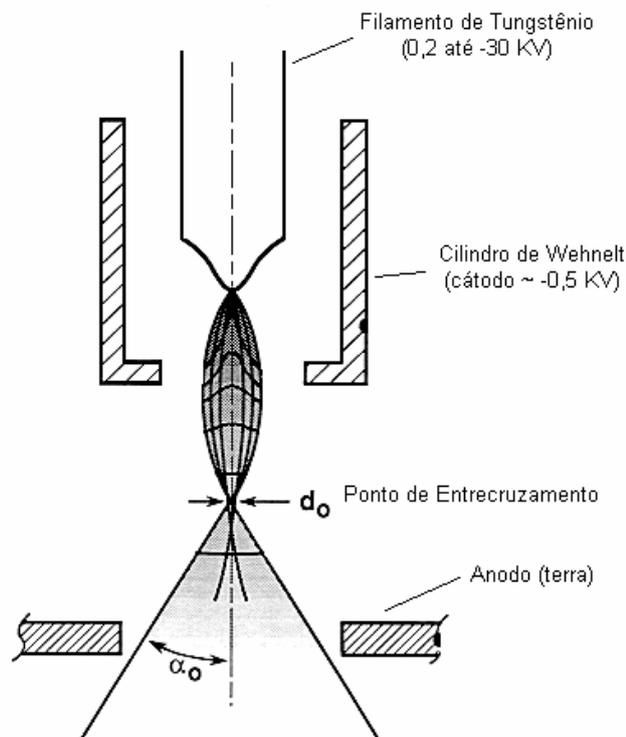
Figura 3 1. Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.



Fonte: MIGUENS (2011).

Os Microscópios Eletrônicos de Varredura produzem um feixe de elétrons que ao atingir a amostra tenha um diâmetro da ordem de 10 nm (100 Å) e que ainda possua corrente suficiente para formar uma imagem com boa resolução. Vários tipos de canhão de elétrons são usados nos microscópios variando assim a quantidade de corrente que as mesmas podem produzir o tamanho da fonte, a estabilidade do feixe produzido e o tempo de vida da fonte. O modelo mais usado é formado por três componentes (tipo triodo): um filamento de tungstênio, que serve como cátodo, o cilindro de Wehnelt e o ânodo (Fig. 3.2).

Figura 3 2. Diagrama esquemático do canhão de elétrons tipo triodo.



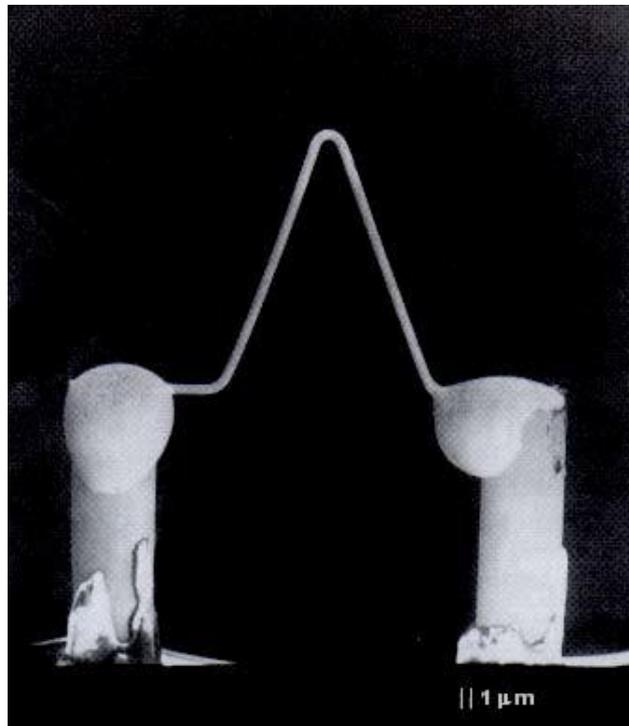
Fonte: GOLDSTEIN; NEWBURY (1992)

3.1.1 – Características das fontes utilizadas na Microscopia Eletrônica de Varredura

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Para que uma fonte de elétrons seja considerada eficiente, alguns parâmetros de desempenho devem ser considerados: densidade de corrente, brilho, tempo de vida, tamanho e estabilidade da fonte. O filamento de Tungstênio (W) vem sendo a fonte de elétrons mais utilizada nos últimos 50 anos pela maioria dos microscópios eletrônicos, apesar da existência de outras fontes emissoras; como o Hexaboreto de Lantânio (LaB_6), o Field Emission Gun (FEG) e, que apresentam brilho mais intenso. Isto é consequência do seu baixo custo aliado ao seu bom desempenho. Em aplicações onde o alto brilho da fonte não é muito necessário, como para médios aumentos (na faixa de 10 000 vezes, aumentos normalmente usados para a análise de materiais), e onde se deseja um feixe bastante estável

(caso da microanálise), o filamento de tungstênio (Fig. 3.3), pode ser considerado como a melhor opção de fonte (GOLDSTEIN *et al.*, 2003; BOGNER *et al.*, 2007).

Figura 3.3. Micrografia eletrônica de um filamento de tungstênio.



Fonte: JEOL (2013)

O filamento de tungstênio ao ser aquecido pela passagem da corrente elétrica (corrente de saturação) a uma temperatura de 2700 K (2427 °C) começa a emitir elétrons. Esses elétrons são repelidos pela polarização negativa da grade catódica, passando pelo orifício central existente na grade catódica e são então acelerados para dentro da coluna do MEV, devido à diferença de potencial (ddp) entre a voltagem aplicada no filamento e o ânodo (terra). Entre o filamento e o ânodo há uma superfície equipotencial que atua no sentido de acelerar o feixe de elétrons primários do cátodo (maior potencial) para o ânodo (menor potencial). Em cada lente eletromagnética e abertura existente ao longo da coluna o diâmetro do feixe de elétrons se torna menor, e, conseqüentemente, a corrente do feixe fica algumas ordens de grandeza menor quando atinge a amostra. No caso do filamento de tungstênio a corrente de emissão que dentro do canhão (no “*crossover*”) é de 100 μA ao atingir a amostra é da ordem de 1 pA - 1 μA . Efetivamente, o cilindro de Wehnelt e o ânodo funcionam como um sistema de lentes eletrostáticas. O resultado

é a produção de um feixe de elétrons com um pequeno diâmetro focalizado num ponto chamado de entrecruzamento (“*crossover*”), próximo ao orifício do ânodo. O ponto de entrecruzamento é o primeiro foco e é uma imagem da área de emissão do filamento, cujo tamanho depende do valor da tensão aplicada na grade. Dependendo das distâncias filamento-grade catódica e grade catódica-ânodo, a imagem do primeiro foco pode ser feita menor que a área de emissão, permitindo assim a produção de um fino feixe de elétrons primários Goldstein *et al.* (2003). Os parâmetros fundamentais relacionados as principais fontes de emissão utilizadas na microscopia eletrônica de varredura estão apresentados na (Tabela. 3.1).

Tabela 3.1 - Comparação de várias fontes utilizadas em MEV a 20 KV. Fonte: (GOLDSTEIN *et al.*, 2003; BOGNER *et al.*, 2007)

Fonte	Brilho (A/cm ² sr)	Tempo de vida (h)	Tamanho da Fonte (no crossover)	Estabilidade da corrente do feixe
Tungstênio	10 ³	40 – 100	30 - 100 mm	1%
LaB ₆	10 ⁶	200 - 1 000	5 - 50 mm	1%
FEG	10 ⁸	> 10 000	< 5 nm	5%

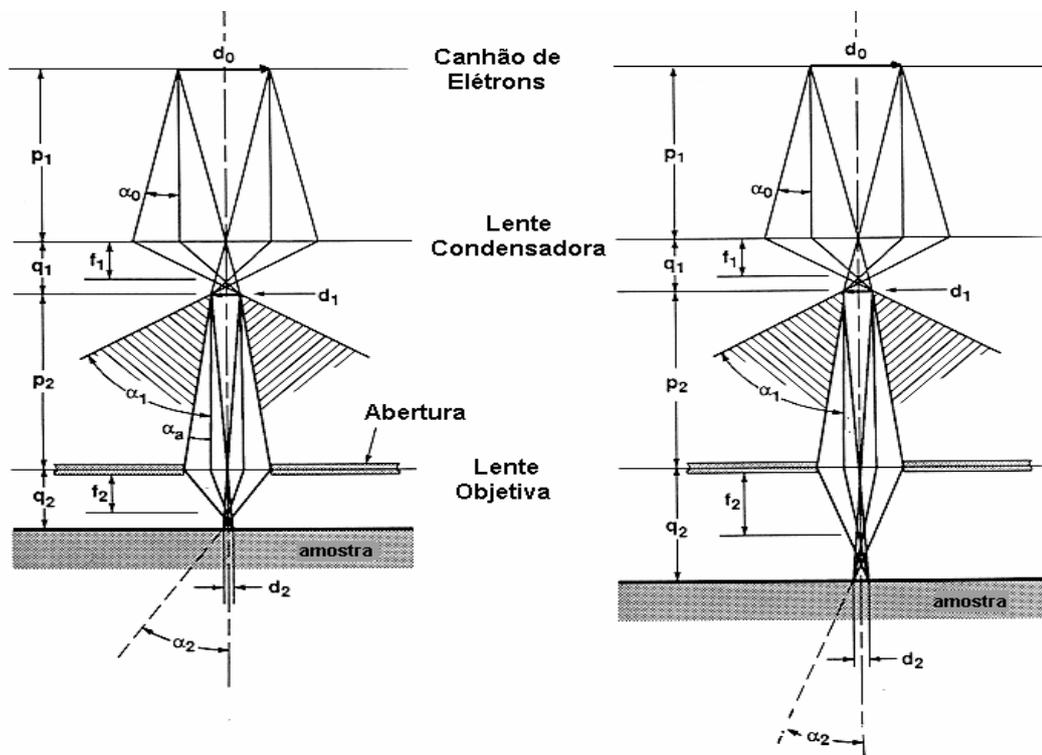
3.1.2 – Sistemas de lentes e detectores

O objetivo do sistema de lentes do MEV, situado logo abaixo do canhão de elétrons, é o de demagnificar a imagem do “*crossover*” ($d_0 \approx 10\text{-}50 \mu\text{m}$ no caso das fontes termoiônicas) para um tamanho final de 1 nm - 1 μm ao atingir a amostra. Isto representa uma demagnificação, (redução do tamanho do feixe eletrônico) da ordem de 10 000 vezes. O sistema é formado pelo conjunto de três lentes condensadoras, sendo a última chamada de objetiva. As duas primeiras condensadoras atuam no sentido de colimar o feixe de elétrons primários o máximo possível, demagnificando a imagem do “*crossover*”, enquanto que a objetiva atua no sentido de reduzir os erros óticos na formação da imagem. Normalmente as lentes condensadoras e a objetiva são controladas automática e simultaneamente. Conforme descrito anteriormente, quanto maior a corrente que flui pelas condensadoras, menor o tamanho final do feixe eletrônico e conseqüentemente menor a corrente do feixe que atinge a amostra. As condensadoras são

normalmente refrigeradas ao ar, pois são lentes mais fracas e o calor por elas gerado devido à passagem de corrente é facilmente dissipado. A última lente da coluna é a objetiva, cujo principal papel é focar a imagem variando a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo ótico (eixo z) da coluna. Esta lente normalmente contém as bobinas defletoras, as bobinas de correção do astigmatismo e a abertura final. Como a lente objetiva é a lente mais potente do MEV, com uma intensa corrente fluindo através de suas bobinas, ela normalmente precisa ser refrigerada (GOOHEW *et al.*, 2001; DEDAVID *et al.*, 2007).

A modificação da distância de trabalho, ou seja, quando se desloca o eixo Z, a superfície da amostra fica desfocada. Esse movimento altera a distância de trabalho (*working distance* - *WD*), que é a distância entre a superfície da amostra e a parte inferior da lente objetiva. Neste caso, a focagem é feita ajustando-se a corrente na lente objetiva, para obter a distância focal correta para a mostra em análise. A distância focal f diminui com o aumento da corrente nas bobinas, tornando a lente mais intensa. A distância focal também é dependente da voltagem de aceleração do feixe eletrônico, pois a velocidade dos elétrons aumenta com o aumento da voltagem do feixe (alto KV). Todos os microscópios modernos automaticamente variam a corrente das lentes em função do aumento da voltagem do feixe compensando assim a mudança na distância focal. O esquema de controle dos parâmetros do microscópio para o caso de um MEV com duas lentes esta representado na (Fig. 3.4). É claro que os desvios do feixe causado pelas lentes estão mostrados de maneira exagerada, o ângulo α típico é da ordem de 0,001 a 0,02 radianos (0,05 – 1°). O “*crossover*” do canhão eletrônico, de diâmetro d_0 e ângulo de divergência α_0 , ao atravessar a primeira condensadora é reduzido para um diâmetro d_1 com um aumento do ângulo de divergência para α_1 . Nos microscópios de varredura antes da primeira condensadora existe uma abertura cujo papel é bloquear os elétrons que saem do “*crossover*” muito espalhados (com grande α_0) (EGERTON, 2005; DEDAVID *et al.*, 2007).

Figura 3 4. Ótica geométrica da demagnificação do feixe eletrônico para uma coluna com duas lentes: uma condensadora e uma objetiva. A figura da esquerda com pequena distância de trabalho e a direita com grande distância de trabalho.



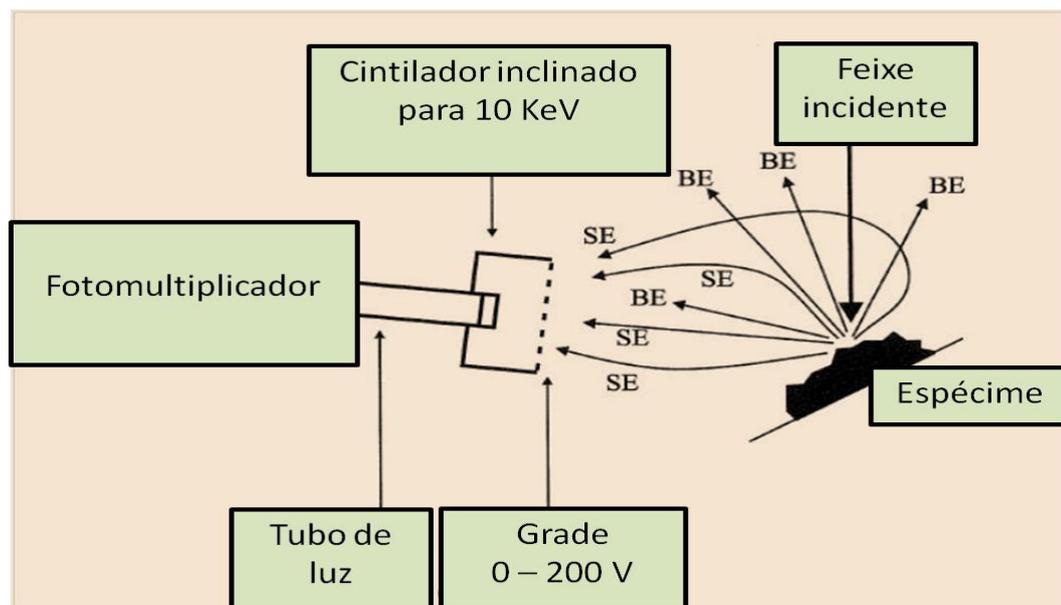
Fonte: KESTENBACH; BOTA (1994).

O sistema de detectores coleta o sinal emitido pelos diferentes tipos de interações entre o feixe primário e a amostra (elétrons secundários ou retroespalhados, raios X, elétrons Auger, etc) que ficam ligados a uma tela de visualização e um sistema de gravação de imagens. O detector pode ser um cintilador polarizado positivamente, acelerando os elétrons sobre a área reativa e, a partir desta, transmitindo um sinal através de um guia de luz e um fotomultiplicador aos amplificadores de sinal e aos processadores e, finalmente, para o tubo de raios catódicos. Os elementos ópticos: diafragma e lentes eletrostáticas ou magnéticas são responsáveis pela correção das aberrações das aberturas ou cromáticas (redução do diâmetro do feixe e focalização sobre o objeto), e o Sistema de varredura: bobinas defletoras comandam o ponto de impacto dos elétrons sobre a amostra Goodhew *et al.* (2001). Um desenho esquemático do sistema de detectores utilizados na microscopia eletrônica de varredura esta representada na (Fig. 3.5).

No detector de eletros secundários SE, os elétrons são atraídos para o interior do detector devido à voltagem positiva (200 v) da grade localizada na frente

do detector. Dentro do detector os elétrons são acelerados até 10 kv para um guia de luz de quartzo coberto com material cintilador. Esta aceleração resulta na emissão de fótons que percorrem o guia de luz até o fotomultiplicador que produzirá uma corrente de elétrons. O pulso amplificado gera um ponto na tela de tubos de raios catódicos (TRC). Por outro lado, o detector de elétrons retroespalhados pode separar as informações de composição e topografia. Existem dois tipos comerciais de detectores sendo o mais utilizado em MEV, o semicondutor de estado sólido que usa um cintilador para detecção de elétrons retroespalhados. O detector de estado sólido é o mais moderno, se compõem de um par de semicondutores dispostos simetricamente com o eixo óptico, cuja simetria e disposição dependem do fabricante (GOLDSTEIN *et al.*, 2003; DEDAVID *et al.*, 2007).

Figura 3 5. Detector de elétrons secundários.



Fonte: REED (2005).

3.2 – Interação da energia com a matéria

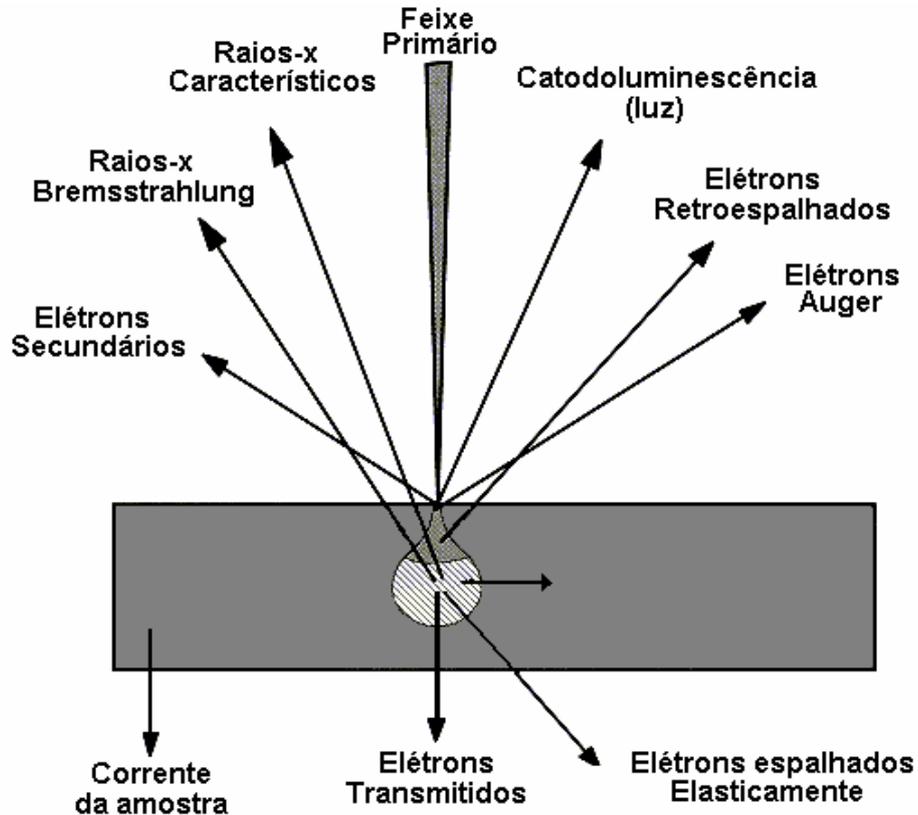
A interação entre a luz objetos e lentes e, portanto da energia com a matéria podem ser estudada de maneira geral, considerando a ação da radiação eletromagnética, luz ou raios X. Quando um feixe de luz se propaga em um material, sua intensidade decai gradualmente e, essa atenuação pode ser devida a dois fenômenos, absorção e espalhamento. Atenuação é descrita pela lei de Lambert, segundo a qual a intensidade da energia decresce proporcional à espessura

atravessada. Absorção é a principal responsável pela atenuação. Representa o desaparecimento da luz, cuja energia é transformada em calor, ou absorvida pela excitação de uma espécie atômica ou molecular da amostra, originando a fluorescência. Todos os materiais absorvem a luz, mesmo em pequenos graus, os transparentes. Esta absorção pode ser uniforme sobre todo espectro, ou em alguns casos ocorrer de forma seletiva e, em alguns comprimentos de onda ser absorvido com grande intensidade. Nos casos meios heterogêneos, devemos considerar o efeito do espalhamento. Este é um efeito geral que envolve o desvio de uma partícula de sua trajetória, com ou sem diminuição de energia. Ocorre para fótons e elétrons e, os efeitos variam largamente de acordo com as dimensões, energia e massa dos sistemas considerados (MANNHEIMER, 2002).

No caso especial da luz, o espalhamento ocorre em toda gama, desde partículas microscópicas até átomos da atmosfera. De modo geral uma excitação incidente promoverá na matéria uma resposta, dita um sinal, que podemos adquirir por um sensor adequado. Um número considerado de tais efeitos ocorre quando um feixe de elétrons, acelerado por meio de um campo de alta tensão, incide sobre uma amostra. Os sinais obtidos a partir desses processos são utilizados pelas diversas técnicas de microscopia para obtenção de imagens e caracterização dos materiais e podem ser elétrons ou radiação. O efeito primário são o espalhamento elástico (mudança de direção sem perda considerável de energia) e o espalhamento inelástico (perda de energia com pequena mudança de direção). O espalhamento elástico é causado principalmente pela interação com os núcleos atômicos, e resultam em desvios angulares da direção de incidência. Ocorre em todos os ângulos, mas é preponderante na direção do feixe incidente, isto é, para ângulos de espalhamento próximos de zero. O volume de interação pode ser descrito conforme demonstrado na (Fig. 3.6).

Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico do material. Para amostras de baixo número atômico, a probabilidade de espalhamento é pequena, assim como a seção de choque, em consequência, os elétrons incidentes penetram profundamente, e são finalmente absorvidos pelo material, resultando em poucos elétrons retroespalhados.

Figura 3.6. Volume de interação e origem de alguns sinais relacionados ao espalhamento elástico.



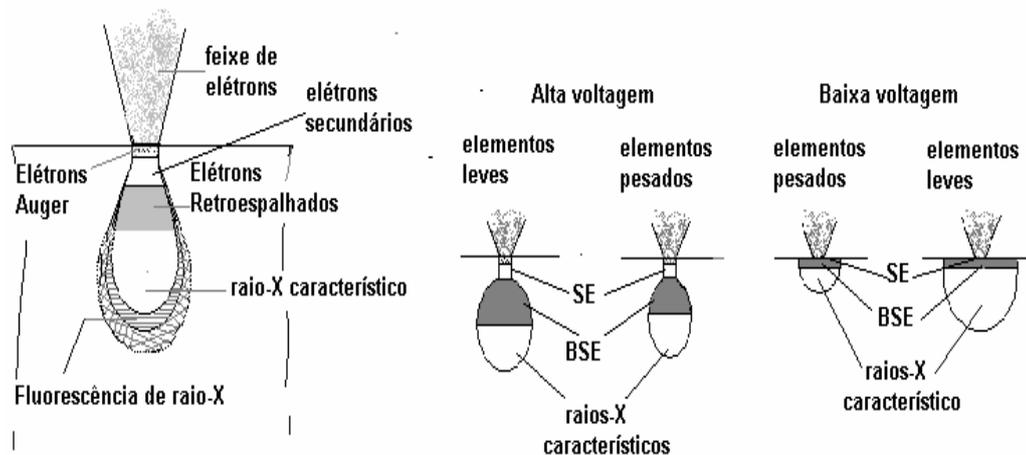
Fonte: MANNHEIMER (2002).

Por outro lado em amostras de alto número atômico é considerável o espalhamento próximo à superfície, e grande parcela dos elétrons escapa como elétrons retroespalhados. Neste caso, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises de composição química dos materiais (Fig. 3.7).

Caso os átomos do material estejam dispostos periodicamente, na forma de um sólido cristalino, o espalhamento ocorre de modo regular e repetitivo, e os elétrons refletem com ângulos definidos em relação ao ângulo incidente. Neste caso, trata-se de espalhamento elástico coerente, ou difração dos elétrons, uma manifestação da natureza ondulatória que pode ser tratado como fenômeno clássico de difração de raios X. Nos materiais sem forma cristalina definida (amorfos), o espalhamento é considerado elástico, mas os elétrons resultantes não apresentam uma direção definida em relação aos incidentes, constituindo o espalhamento elástico incoerente. O espalhamento inelástico é um fenômeno complexo, que engloba todos os casos em que os elétrons incidentes perdem energia ao interagir

com a matéria e ocorre principalmente pela interação dos elétrons orbitais da amostra. Estes processos são responsáveis pela absorção dos elétrons incidentes, e a transformação de quase toda sua energia cinética em calor. Uma pequena parte, mas muito importante da energia, escapa sob forma de raios X e elétrons emitidos de grande relevância para microscopia. Um exemplo de espalhamento inelástico é a excitação de elétrons em orbitais em que o elétron incidente pode deslocar um elétron orbital e da subsequente relaxação do elétron excitado permitir a emissão da radiação etromagnetica ou elétrons de menor energia do que os incidentes. No primeiro caso, teremos geração de raios X ou de fótons e segundo, teremos a geração de eletros auger ou secundário que serão discutidos a seguir. (MANNHEIMER, 2002; KESTENBACH; BOTA, 1994).

Figura 3 7. Profundidade de penetração dos elétrons e localização dos sinais emitidos pela amostra a esquerda. E a relação da aceleração de voltagem e do número atômico do material para elementos leves e pesados à direita.



Fonte: KESTENBACH; BOTA (1994).

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados (GOLDSTEIN *et al.*, 2003; GOODHEW *et al.*, 2001).

3.2.1 – Elétrons secundários SE

Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50eV), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). Na configuração física dos MEV comerciais, somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons secundários de baixa energia gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície (MANNHEIMER, 2002; DEDAVID *et al.*, 2007).

3.2.2 – Elétrons retroespalhados ERE

Os elétrons retroespalhados, por definição, possuem energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico, e são estes que formam a maior parte do sinal de ERE. Os elétrons retroespalhados de alta energia, por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra. Logo, se somente este tipo de elétrons forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem serão poucas se comparadas com a profundidade de penetração do feixe. O sinal de BSE é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma *imagem topográfica*, contraste em função do relevo, também se obtém uma *imagem de composição*, ou seja, contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra (GOODHEW *et al.*, 2001; REED, 2005).

Diferentes tipos de interações podem ser obtidos pela incidência do feixe primário na amostra e são definidos da seguinte forma: Elétrons transmitidos: sofrem espalhamento elástico (espalhamento de Rutherford) sendo, então, os responsáveis

pela formação da imagem dos MET (microscópios eletrônicos de Transmissão). Elétrons absorvidos: perdem toda sua energia na amostra, e, portanto, geram uma corrente elétrica entre a amostra e o porta- amostra, que deverá ser aterrado para descarregá-la e garantir a integridade da mesma. Elétrons Auger: estes são os elétrons cuja energia (em torno de 1500eV) é característica do elemento que a emite e do tipo de ligação química. Estes elétrons possuem energia máxima de cerca de 2 keV, por isso, pode ser utilizada para análise elementar (principalmente óxidos e filmes muito finos). A profundidade de escape da interação é de aproximadamente 0,2 a 2,0 nm, a análise correspondente a este tipo de sinal é chamada espectroscopia Auger (DEDAVID *et al.*, 2007).

3.2.3 – Radiação característica ou raios X

A radiação característica é produzida pela interação dos elétrons incidentes com elétrons orbitais internos dos átomos do material. Para isto é necessário que o átomo seja ionizado pela ejeção de um elétron presente nas órbitas K, L ou M. O átomo retorna para seu estado básico pela transição de um elétron externo para o vazio orbital interno. A diferença de energia na transição de camadas mais externas para camadas mais internas é também característica de cada átomo e pode ser liberada de duas maneiras a seguir: (1) *Processo Auger* - é uma transição não radioativa onde a diferença de energia entre uma camada e outra pode ser transmitida para um elétron de camada mais externa, causando a emissão de um elétron (elétron Auger) com energia cinética específica. (2) *Processo de raios X característico* - é uma transição radioativa onde a diferença de energia é expressa como um fóton de radiação eletromagnética com energia altamente específica.

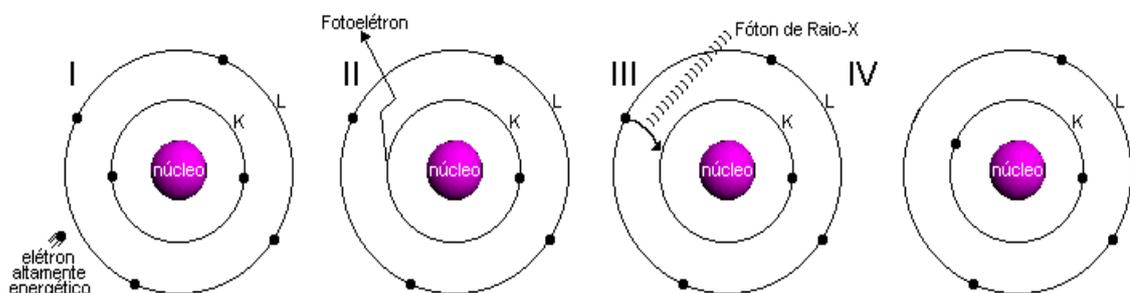
A energia do fóton de raios X emitido é uma função dos níveis de energia do átomo. Como o nível de energia dos átomos são bem definidos e característicos de cada tipo de átomo, a energia do fóton de raios X é específica de cada elemento e contém as informações sobre a composição química de cada espécie. Dentre os sinais mais usados na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de ES são os que mais são absorvidos pela amostra, e apenas aqueles gerados bem próximos à superfície (menor que 10 nm) é que poderão ser captados pelo detector. O sinal de ERE é um sinal de maior energia podendo ser emitido da amostra de regiões mais profundas. Já o sinal de raios X é o que provem da região mais profunda do volume de interação, apesar de ocorrer à absorção do sinal dependendo da sua energia. Por

exemplo, o oxigênio é um elemento de baixa energia e só consegue escapar de regiões bem superficiais, já o ferro é um elemento de maior energia e consegue escapar de uma região mais profunda (REED, 2005; DEDAVID *et al.*, 2007).

3.3 – A Produção de raios X

Raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). Na (Fig. 3.8) mostra o fenômeno a nível atômico. Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de raio X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas. A quantidade de energia de cada camada varia de maneira discreta com o número atômico e mesmo quando o número atômico muda somente de uma unidade a diferença de energia entre as camadas varia significativamente. Em cada camada os elétrons de um átomo ocupam níveis de energia específicos, conforme ilustrado na próxima seção (BLEICHER; SASAKI, 2012).

Figura 3 8. A produção de raios X a nível atômico



Fonte: BLEICHER; SASAKI (2012)

3.3.1 – Níveis atômicos de energia

Os níveis de energia de cada átomo são descritos pelos números quânticos: principal n (K, L, M, N), orbital l (s, p, d, f), spin j e o magnético m . O

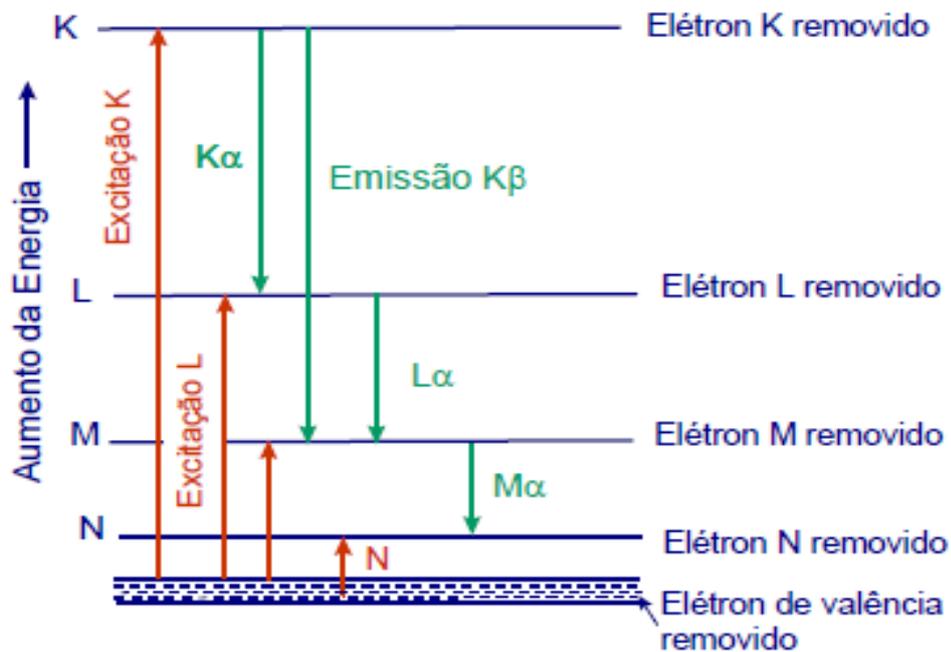
arranjo dos elétrons em um átomo é controlado pelo princípio de exclusão de Pauli, que impõe a restrição de que dois elétrons não podem ter a mesma série de número quântico e conseqüentemente a mesma energia. As letras gregas α , β e γ , são usadas para designar a ordem da intensidade dos raios-x provenientes de uma determinada camada excitada (GOLDSTEIN *et al.*, 2002).

A estrutura das camadas de elementos com número atômico ≥ 11 (sódio) é suficientemente complexa de maneira que quando ocorre à ionização da camada mais interna K, a transição para preencher esta vacância pode ocorrer a partir de mais de uma camada, Conforme mostrado na (Fig. 3.9). A partir da ionização da camada K, a transição para preencher esta vacância pode ocorrer tanto da camada M quanto da camada L. Como os elétrons destas camadas externas possuem diferentes energias, os raios X criados a partir destas duas camadas também têm energias diferentes e são designados diferentemente. A notação usada para designar as transições é as normalmente usadas na espectrometria de raios X onde:

- ✓ As letras K, L, M, N, designam a camada em que ocorreu a ionização, de onde foi retirado o elétron.
- ✓ As letras gregas minúsculas α , β , γ , designam a camada a partir da qual saiu o e^- para preencher o vazio deixado pela ionização, sendo α a mais provável transição.
- ✓ Os sub-índices 1,2,3, designam a transição entre as subcamadas.

É possível observar na (Fig. 3.9) que a radiação $K\alpha$ resulta da retirada de um elétron da camada K e saída de um elétron da camada L para ocupar esta posição. A radiação $K\beta$ ocorre quando um elétron da camada M se move para ocupar a posição na camada K. A radiação $K\beta$ sempre será levemente mais energética do que a $K\alpha$ e será sempre muito menos intensa. De maneira semelhante à radiação $L\alpha$ resulta da transição de um elétron da camada M para ocupar uma vacância na camada L, enquanto que a radiação $L\beta$ significa que ocorreu a transição de um elétron da camada N para a camada L. A radiação $L\beta$ é sempre menor e levemente mais energética do que a radiação $L\alpha$. As radiações das camadas L são sempre menos energéticas do que as radiações K. Se os picos das radiações M estiverem presentes, serão sempre menos energéticos que as séries L e K.

Figura 3 9. Diagrama dos níveis de energia de um átomo mostrando a excitação das camadas K, L, M e N e a formação de raios X $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $M\alpha$.



Fonte: KESTENBACH; BOTA (1994)

O átomo de carbono com ($Z=6$), por exemplo, sua estrutura só permite criar a radiação $K\alpha$. Apesar de poder ser ejetado elétron da camada L, não existe elétron na camada M para preencher o vazio. Portanto ocorrerá somente um pico para o carbono. Já no caso do átomo de sódio ($Z=11$) formado pelas camadas K, L e M, pode ocorrer tanto a transição $K\alpha$ (energia 1,041 keV), como a $K\beta$ (energia 1,071 keV). Entretanto, a radiação $K\beta$ são raras de acontecer (1:100 do $K\alpha$). A radiação $L\alpha$ (0,030 KeV) também pode ocorrer, só que não pode ser medido (KESTENBACH; BOTA, 1994; GOLDSTEIN *et al.*, 2002).

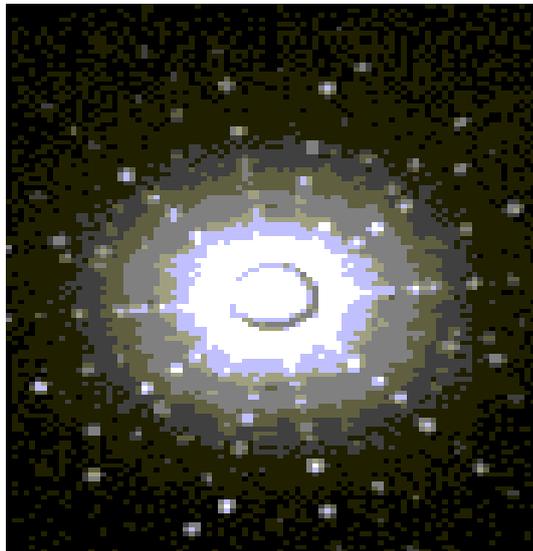
3.3.2 – Aplicação dos estudos de raios X na mineralogia

O estudo da difração dos raios-x em cristais iniciou com *Max Von Laue* a partir de 1912, quando este cientista esteve discutindo aspectos da propagação da luz em cristais com P. P. Ewald, que estava desenvolvendo sua tese de doutorado sobre o assunto. Chamou a atenção de Laue o modelo teórico de Ewald para os cristais, que consistia em pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm. Dos experimentos de Röntgen, Laue sabia que o comprimento de onda dos raios X era dessa ordem. Logo, um cristal serviria como uma grade ideal para a difração dos raios X. Experimentos

foram feitos para detectar o fenômeno, e em 1912 Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração, utilizando o sulfato de cobre. Aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria de difração de raios-x para estruturas tridimensionais (cristais), ganhando assim o prêmio Nobel de Física em 1914 (BLEICHER *et al.*, 2000).

Max Von Laue em 1912 identificou um experimento em que um feixe de raios X incidia em um cristal e por trás do cristal havia uma chapa fotográfica. Verificando a referida chapa fotográfica, Max V. Laue observou que se formava um padrão de difração, como o mostrado na (Fig. 3.10).

Figura 3 10. Primeiro padrão de difração impresso em chapa fotográfica



Fonte: BLEICHER; SASAKI (2012)

Em 1912 *William Henry Bragg* e *William Lawrence Bragg*, fizeram uma análise do trabalho de Laue sobre difração de raios-x, com o uso de esfarelita ZnS. Tentaram, assim, explicar os pontos de difração observados como sendo produzidos por raios X “corpúsculares” que passam através de túneis formados por linhas no cristal. Mais tarde, W.L. Bragg convenceu-se da autenticidade do postulado de Laue da natureza dos raios X. Em 1914 *William Henry Bragg* e *William Lawrence Bragg*, determinaram a estrutura do primeiro composto de halita, NaCl (BLEICHER; SASAKI, 2012).

3.3 3 – Espectrometria por energia dispersiva de raios X

O espectro é a primeira informação qualitativa obtida pela microanálise SEM/EDS de uma amostra qualquer. Pode ser obtido em um único ponto, ou em

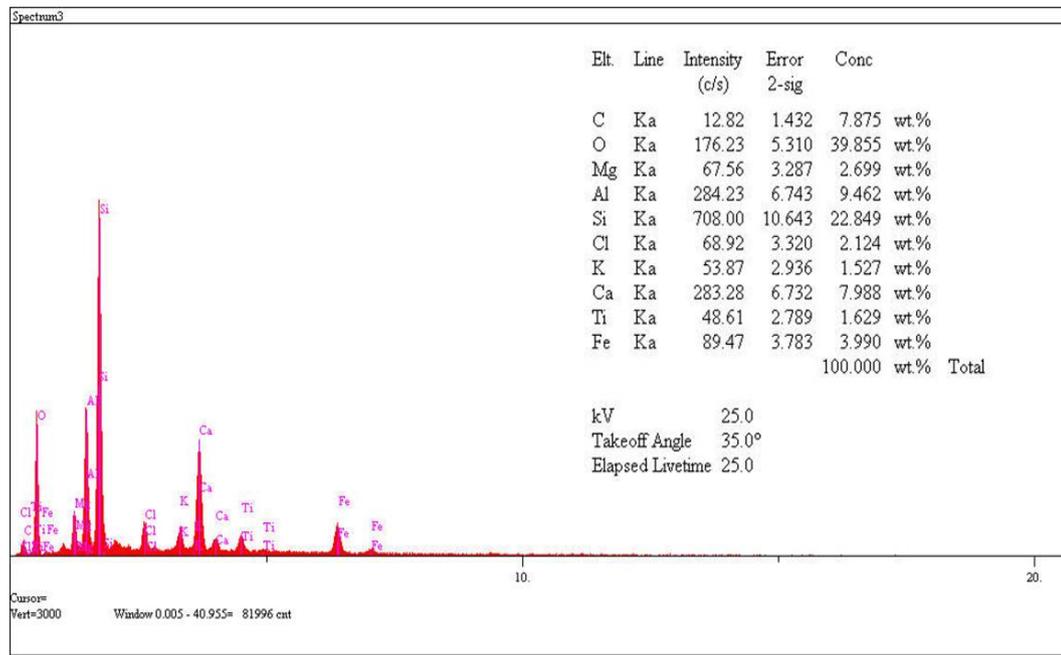
determinada área, incluindo simultaneamente varias partícula sedimentares em observação. Consiste dos picos característicos e do contínuo (background). Para que se possa identificar os elementos dos diversos picos se compara a energia dos diversos picos com as energias dos elementos da tabela. Normalmente os programas de computador já fornecem os possíveis elementos para determinado pico desconhecido (MANNHEIMER, 2002; KLEIN; DUTROW, 2012).

A (Fig. 3.11) mostra um espectro juntamente com os dados semiquantitativos onde os resultados encontram-se em wt% (**peso atômico por cento**) feito pela microscopia eletrônica de varredura associada com espectro de energia dispersiva. O analista deve decidir qual elemento se encaixa melhor para aquela raia observando se as demais raias para aquele elemento também estão presentes. A altura aproximada dos picos fornece importantes informações na identificação do elemento. Por exemplo, a família K é formada por dois picos bastante definidos $K\alpha$ e $K\beta$. Quando estes picos estão bem definidos a razão entre os picos $K\alpha$ e $K\beta$ é aproximadamente 10:1 e esta razão deve ficar bem evidenciada na identificação do elemento. Somente os picos que são estatisticamente significantes é que devem ser considerados para análise qualitativa. Como regra considera-se que altura desses picos deve ser três vezes acima da altura do background. Normalmente para que se alcance rapidamente a contagem adequada no espectro, tem-se a tendência de querer usar alta contagem por segundo (cps). Para que o sistema possa operar com uma boa resolução a contagem por segundo deve ser mantida em torno de 3000 cps (DEDAVID *et al.*, 2007; GOODHEW *et al.*, 2001).

A microanálise através do espectro de energia dispersiva (EDS) é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais principalmente inorgânicos. Através da identificação dos raios X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição detalhada de regiões com até 1 μm de diâmetro. A Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectrometria por Energia Dispersiva de raios X (MEV/EDS) é uma técnica analítica não destrutiva, que tem se mostrado eficiente na determinação da morfometria e composição química elementar de partículas sedimentares, com limite de detecção LD, variando entre 0,1 - 0,5 wt % Haley *et al.* (2006). Os valores do LD na microanálise (MEV/EDS) podem ser alterados para mais ou para menos em razão da composição química do espécime analisada e de outros parâmetros

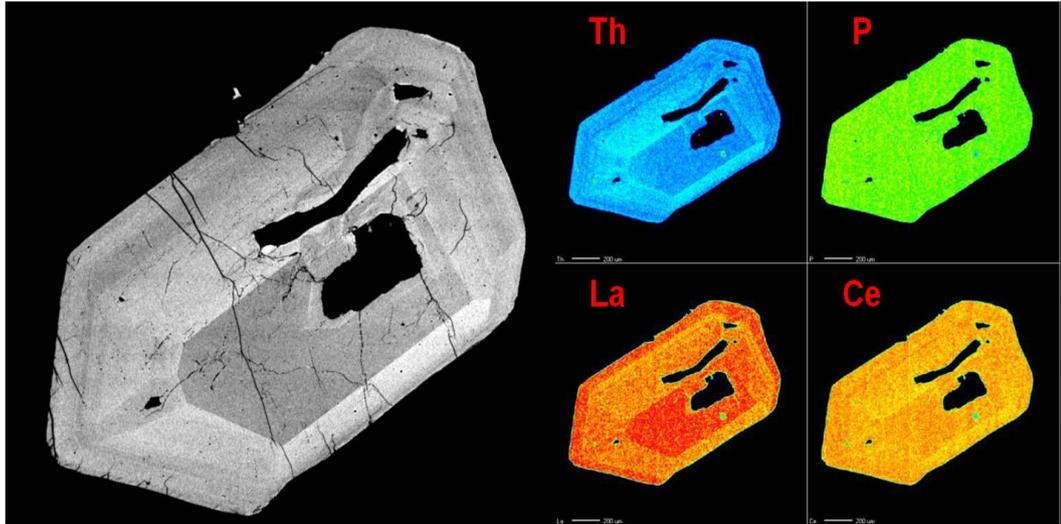
operacionais do próprio microscópio, como por exemplo, tempo de aquisição dos sinais e da intensidade da corrente emitida pela fonte (REED, 2005).

Figura 3 11. Espectro e semiquantitativa em wt% (peso atômico por cento) obtidos pela microanálise SEM/EDS.



Outra característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação, permitindo que se correlacione a metalografia ótica ou eletrônica com informações microcomposicional detalhada conforme esta representada na (Fig. 3.12). A detecção dos raios X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS) como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação de grande parte dos elementos químicos presente em uma amostra (GOLDSTEIN *et al.*, 2002; KLEIN; DUTROW, 2012).

Figura 3 12. Imagem em Backscattered à esquerda e mapa composicional da monazita à direita mostrando a distribuição dos principais elementos químicos: Th, P, La e Ce, obtidos pela microanálise SEM/EDS.



Fonte: JEOL, (2013)

CAPITULO IV

4 – ÁREA DE ESTUDO

A região em estudo corresponde à plataforma continental dos estados do Ceará, Piauí e Leste do Maranhão, localizada na Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (**PNEB**), entre as latitudes 2° 30'0" S e 4° 0'0" S e longitudes 41° 30'0" W e 39° 0'0" W, (Fig. 4.1). As altitudes da margem continental do Ceará e Piauí junto ao litoral, não ultrapassam 100 metros, com exceção das serras de Maranguape, Pacatuba e Ibiapaba, que atingem níveis altimétricos da ordem de 600 a 1000m. Estas serras caracterizam-se por apresentarem condições de umidade mais elevadas principalmente nas vertentes voltadas para o mar Ipece (2013). Em direção ao interior, no entanto, o terreno passa a ter características de planalto, alcançando altitudes médias de 400 a 500 metros. Trata-se de parcela do Planalto Nordestino, uma das unidades do Planalto Atlântico, cuja monotonia é quebrada em certos pontos por blocos elevados de rochas mais resistentes, entre os quais se destaca a Serra de Baturité, com altitudes que chegam a 1.000 metros. Assim, podem ser observadas no Estado do Ceará as seguintes unidades geomorfológicas.

As Planícies Fluviais formadas pelos sedimentos aluviais, também chamadas de várzeas, podem ter suas terras inundadas durante as cheias, e estão situadas próximo dos cursos dos rios Jaguaribe, Acaraú, Coreaú entre outros. Os Manguezais formados nas áreas estuarinas ou de planícies flúvio-marinhas, que se caracterizam pela mistura de água doce e salgada, que constituem ambientes mistos criados pela atuação conjunta de processos continentais e marinhos, favorecendo a deposição de sedimentos predominantemente siltico-argiloso, ricos em matéria orgânica. (BRANDÃO, 1998; SEMACE, 2006).

Os Tabuleiros Litorâneos estendem-se ao longo das praias com altitudes que não ultrapassam 100 metros. Apresentam depósitos eólicos de sedimentos inconsolidados, as dunas, que formam cordões quase contínuos paralelos à linha de costa, sendo interrompidos, vez ou outra, por planícies fluviais e flúvio-marinhas, por sedimentos mais antigos pertencentes à Formação Barreiras, que se projetam até a linha de praia, formando grandes feições escarpadas, por exemplo, as falésias de Canoa Quebrada no município de Aracati (BEZERRA; MAIA, 2012).

As Serras, ou Maciços Residuais, como por exemplo, (Baturité, Maranguape e Uruburetama), localizam-se a Oeste de Fortaleza, erguendo-se a

partir dos pediplanos ou depressão sertaneja. Outra feição importante são as Chapadas que formam elevações tabulares alongadas, que ocupam uma grande extensão territorial e delimitam naturalmente o Estado do Ceará, destacam-se: Apodi a leste da bacia do Jaguaribe na, divisa com Rio Grande do Norte, a chapada do Araripe, ao sul, fronteira com Pernambuco e Paraíba e a Oeste o Planalto da Ibiapaba limite entre Ceará e o Piauí (CPRM, 2003; IPECE, 2013).

Figura 4 1. Localização da área de estudo, Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (PNEB), na costa dos estados do Ceará, Piauí e Leste do Maranhão.



4.1 – Clima

O clima da região é predominantemente semiárido com precipitações pluviométricas irregulares e fortemente influenciadas pela ZCIT, (Zona de Convergência Intertropical) Semace (2006). A ZCIT é o principal sistema de

produção de chuvas no setor Norte do Nordeste do Brasil. Sua atuação se dá, principalmente, nos meses de março e abril e, em muitos anos, está presente nos meses de fevereiro e maio. Por outro lado, em anos em que a ZCIT não se apresenta sobre a região, todos os Estados sofrem com a redução de chuvas, principalmente, o Semiárido de toda região estudada. A ZCIT é formada pela confluência dos ventos alísios do Hemisfério Norte (alísios de Nordeste) e os do Hemisfério Sul (alísios de Sudeste). O resultado desta confluência ocasiona movimentos ascendentes do ar com alto teor de vapor d'água. Ao subir na atmosfera, o vapor d'água se resfria e condensa, dando origem ao aparecimento de nuvens numa faixa que é conhecida como tendo a mais alta taxa de precipitação do Globo Terrestre.

A faixa de convergência é facilmente reconhecida em fotos de satélites pela presença constante de nebulosidade. Cerca de 75% do território cearense é dominado pelo clima Semiárido quente, o que integra quase que todo o Estado ao Polígono das Secas. Segundo a classificação de Köppen, predomina no Estado o clima Semiárido quente (Bsh) com variações de temperaturas nas diferentes regiões do Estado, litoral (27°C), Serras (22°C) e Sertão (33°C durante o dia e 23°C a noite), em média. As chuvas, por sua vez, são reduzidas e escassas diferindo da mesma forma, de região para região. Em alguns pontos o índice pluviométrico registrado fica abaixo dos 1.000 mm, por exemplo, no sertão dos Inhamuns onde a precipitação média fica em torno de 600 mm/ano. No Vale do Cariri, nas Serras de Uruburetama, Baturité e chapada da Ibiapaba, as chuvas ocorrem com mais frequência em índices superiores a 1.000 mm (CNRH, 2006).

4.1.1 – Morfologia da Plataforma continental

A plataforma continental do Ceará (PCCE) tem largura máxima de 102 km, em frente à desembocadura do rio Coreaú, no município de Camocim no extremo Oeste do estado. Após a isóbata de 60 metros, cota considerada com a quebra da plataforma continental. A porção mais estreita da Plataforma Continental tem 50 km e está localizada em frente ao município de Trairí, a Oeste de Fortaleza. A declividade regional medida (gradiente batimétrico) não ultrapassa 0,5°, ou 1:1. 292, com ocorrências pontuais de inclinações de até 1°. As estruturas geomorfológicas de maior expressão da plataforma continental cearense são dunas submersas,

afloramentos rochosos, o canal submerso do rio Coreauí no litoral Oeste e o paleocanal do rio Jaguaribe na costa Leste que, em sua porção submersa, apresenta sinuosidades provavelmente associadas às mudanças na posição do vale do rio durante o Quaternário superior (MONTEIRO, 2011).

Através de filmagem com veículo submergível de operação remota (ROV), foram identificados diversas estruturas submersas recentes na costa Leste do Ceará. Recife de arenito na profundidade de 14m e com características morfológicas e mineralógicas similar aos encontrados em áreas de praia atual. Na região entre Beberibe e Fortim concentram-se bancos estabilizados de algas carbonáticas ocupadas predominantemente pela *Halimeda incrassata*. As áreas de depressão ao redor dos bancos algálico são preenchidas por sedimentos carbonáticos originados pela quebra dos seguimentos e ramificações da própria *Halimeda*. Essa região corresponde a 45% da superfície marinha entre Fortaleza e Icapuí. Monteiro e Maia (2010). O regime de sedimentação é predominantemente autóctone, com um substrato sedimentar formado pelas fácies sedimentares terrígenas e organogênica, além de outras fácies menos expressivas (ROCHA; MARTINS, 1998).

O aporte fluvial para zona costeira é pouco significativo formado por rios de pequeno porte com exceção dos Rios Parnaíba com vazão de $741 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e o Rio Jaguaribe perenizado com vazão de $20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Agência, 2011; Dias *et al.*, 2011). Uma das maiores vazões do Rio Jaguaribe dos últimos anos, foi registrada, por imagens de satélite, em fevereiro de 2004, onde foi observada a formação de uma pluma de dispersão de sedimentos com distancia de até 06 km perpendicular a linha de costa e, a 17 km de distância paralelo à costa (MONTEIRO, 2011).

O regime hidráulico da costa Nordeste brasileira são as correntes oceânicas e tem como consequência a formação de diferentes morfologias de fundo marinho. As formas de fundo produzidas neste regime hidráulico podem ser ondulações, dunas e barras que são resultado da interação do aporte sedimentar local, profundidade, granulometria dos sedimentos e velocidade de fluxo. Em termos gerais, o relevo da plataforma Nordeste Semiárida é dominado por superfícies relativamente planas, alternadas com fundos ondulados, campos de dunas de areia e feições irregulares típicas de recifes de algas ou corais. As formações bioconstruídas predominam na plataforma externa, embora apareçam de forma menos expressiva nas partes mais internas da plataforma. A sedimentação é influenciada pelo clima Semiárido na zona

costeira, ocasionando um reduzido aporte fluvial à costa, com um diminuto volume de material silto-argiloso transportado (MAIA, 1998; VITAL *et al.*, 2005).

4.2 – Geologia da Porção Emersa

A geologia desta região é formada pelas rochas cristalinas ígneas e metamórficas no contexto da Província Borborema, descrita inicialmente como um conjunto de maciços e sistemas de dobramentos estruturados durante a Orogênese Brasileira, por volta de 600 milhões de anos (Almeida, *et al.*, 2000; Cprm, 2003). Nessa província são individualizados três segmentos tectônicos fundamentais, limitados por importantes zonas de cisalhamento brasileiras aqui denominados de Subprovíncia Setentrional, Subprovíncia da Zona Transversal ou Central e Subprovíncia Externa ou Meridional, as quais foram subdivididas em domínios, terrenos ou faixas, com base no patrimônio litoestratigráfico, feições estruturais, dados geocronológicos e assinaturas geofísicas. A Subprovíncia Setentrional está localizada na região adjacente à costa do Ceará e por essa razão será apresentada uma descrição mais detalhada neste estudo. Compreende a porção da Província Borborema situada a norte do Lineamento Patos, aqui subdividida, de Oeste para Leste, em Domínio Médio Coreaú, Ceará Central e Faixa Jaguaribeaná (SILVA *et al.*, 2003).

4.2.1 - Domínio Médio Coreaú

O Domínio Médio Coreaú corresponde ao segmento da subprovíncia situado no NW do Ceará, localizado entre a Bacia do Parnaíba e a Zona de Cisalhamento Sobral–Pedro II, Lineamento Transbrasiliânico–Kandi, que corresponde a uma megaestrutura de direção NE–SW, de caráter transcorreste dextral, com idade Neoproterozóica, que separa o (DMC) do Domínio Ceará Central. Compreende o Terreno Granja e a Faixa Martinópolis–Ubajara, que constituem fatias crustais limitadas por zonas de cisalhamento transcorrente transpressivas de direção NE–SW.

O Terreno Granja corresponde ao Complexo Granja, considerado embasamento da Faixa Martinópolis–Ubajara, e sendo constituído por ortogneisses TTG, granulitos ortoderivados e paraderivados e migmatitos Almeida *et al.* (1981). Com base em idades U-Pb, Sm-Nd e Pb-Pb, considera as rochas metaplutônicas como correspondentes a uma crosta juvenil gerada em ambiente de arco magmático

durante o Sideriano (2,30 a 2,50 Ga), com retrabalhamento nos eventos Transamazônico e Brasileiro. Determinações U-Pb em titanita nos migmatitos e isócrona mista Sm-Nd nos granulitos forneceram idades variando entre 553 e 557 Ma, o que permite supor que a granulitização e a migmatização do Complexo Granja ocorreram no Neoproterozóico. O Grupo Martinópolis corresponde à unidade inferior, que se inicia por quartzito e metacalcário, intercalados com rochas metavulcânicas (Formação São Joaquim), seguidos por uma seqüência metapelitocarbonática (formações Covão e Santa Terezinha). O Grupo Ubajara é constituído por sedimentos clastopelíticos (formações Trapiá e Caiçaras), com uma importante fácies carbonática (Formação Frecheirinha), a qual é superposta por uma recorrência clastopelítica (Formação Coreaú), toda sequencia sendo interpretada como de ambiente flúvio-marinho (SANTOS, 1999).

4.2.2- Domínio Ceará Central

Os terrenos correspondentes ao Domínio Ceará Central limitam-se, ao Norte, pela zona de cisalhamento Sobral–Pedro II e pela Província Costeira; a Oeste, pela Província Sedimentar do Parnaíba; a Leste e ao Sul faz fronteira com a Faixa Orós–Jaguaribe por meio da Zona de Cisalhamento Orós Oeste/Aiuaba. O Domínio Ceará–Central compreende o Bloco Tróia–Pedra Branca e a Faixa Ceará Central (ALMEIDA *et al.*, 1981).

A maior extensão da área do Domínio Ceará Central é formada por complexos de rochas metassedimentares proterozóicas e compreendem os complexos Ceará (unidades Canindé, Independência, Quixeramobim e Arneiroz) e Acopiara, Grupo Novo Oriente e Unidade Choró. Excetuando-se a Unidade Canindé, as demais são associações de rochas do tipo QPC, típicas de ambiente plataformal de margem passiva, constituídas por metaconglomerado, quartzito, xisto, paragnaisse aluminoso, mármore e, subordinadamente, por anfibolito e ortognaisse granítico. Apresentam metamorfismo da fácies anfibolito alto, zona da sillimanita, e atingem, localmente, o estágio de fusão parcial e migmatização, principalmente na Unidade Canindé. Os ortognaises granítico-granodioríticos e migmatitos dessa unidade foram formados e metamorfoisados no Paleoproterozóico (idade U-Pb entre 2,15–2,10 Ga) Fetter (1999). A distribuição das idades-modelo TDM entre 2,4–2,3 Ga, relativas à residência crustal do material que serviu de fonte para as rochas supracrustais da Unidade Canindé, evidenciam que a deposição dos protólitos

(grauvacas) desta unidade ocorreu após 2,3 Ga e pode estar relacionada à formação dos primeiros arcos magmáticos do sistema de orógenos do Paleoproterozóico (FERREIRA *et al.*, 1998; ARTHURD, 2007).

4.2.3- Faixa Jaguaribean

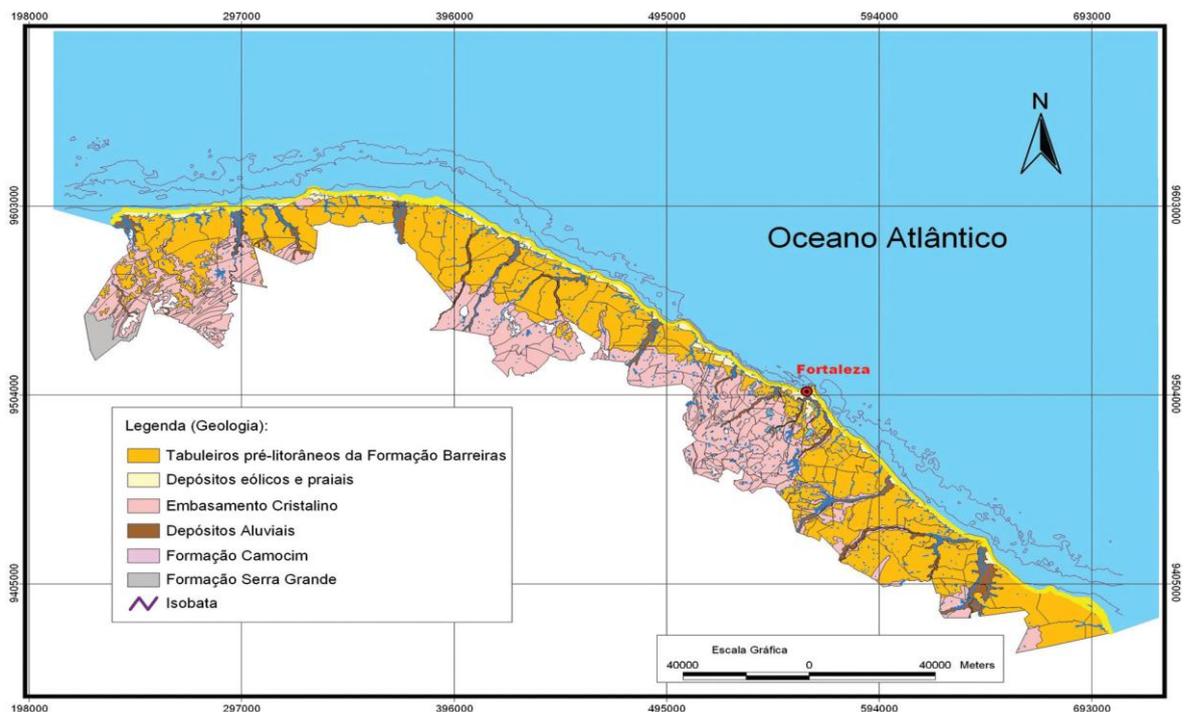
Esta faixa corresponde ao segmento crustal limitado pelas zonas de cisalhamento transcorrentes dextrais Orós Oeste/ Aiuaba e Portalegre. Nesse terreno predomina um embasamento gnáissico-migmatítico (Complexo Jaguaretama), onde ocorrem ortognaisses de composição tonalítica a granodiorítica associados a restos de rochas paraderivadas de alto grau metamórfico e variável grau de migmatização. Estudos geocronológicos realizados por Fetter (1999) determinaram para as rochas metaplutônicas idade de cristalização no intervalo de 2,21 a 1,98 Ga e idades-modelo TDM entre 2,77 e 2,50 Ga, interpretadas como indicativas de um segmento de crosta retrabalhada. Sobre esse embasamento, durante a tafrogênese Estateriana, desenvolveu-se um sistema de bacias rifte ensiálicas constituintes da Faixa Jaguaribean. Esse sistema de bacias compõe-se de seqüências metavulcanossedimentares (Grupo Orós–Jaguaribe), com registros geocronológicos entre 1,6 e 1,8 Ga (SÁ *et al.*, 2002).

4.2.4 - Domínio Tércio – Quaternário

Próximo ao litoral as rochas do antigo embasamento são recobertas por uma faixa de sedimentos grosseiros siliclásticos terciários com largura de 50 a 100 km Formação Barreiras (FB) Villwock *et al.* (2005). Litologicamente esta formação é formada por sedimentos argilosos pouco litificados, de coloração vermelha, creme amarelada, com granulação variando de fina à média e intercalações de níveis conglomeráticos. Sua espessura parece ser bastante variável em função do seu relacionamento com a superfície irregular do embasamento, sobre o qual repousa em discordância erosiva angular, aprofundando-se em direção à costa, onde se encontra sobreposto aos sedimentos eólicos que constituem as paleodunas Brandão (1998). Depósitos sedimentares eólicos, os campos de dunas, estão sobrepostos aos sedimentos da (FB), distribuídos ao longo de todo litoral cearense. Os melhores exemplos destes depósitos estão localizados nos municípios de Aracati, Beberibe e Aquirás no litoral Leste e as dunas barcanas de Jericoacoara em Jijoca no litoral Oeste (SEMACE, 2006).

A planície litorânea do Ceará foi formada em função da disponibilidade de elevados estoques de sedimentos por processos eólicos, marinhos, fluviais ou combinados, gerando feições praias com largos estirâncios ao longo de toda a faixa costeira cearense. Nas praias de Redonda, Morro Branco, Fontes, Canoa Quebrada, Pontal de Maceió, Iparana, Camocim, dentre outras, a faixa de praia é estreita pela ocorrência de altos topográficos esculpidos em falésias vivas. A configuração da linha de costa denota avanços de retificação onde largas enseadas se alternam com pontas ou promontórios que se projetam para o mar e tem maior resistência litológica conforme esta apresentada na (Fig. 4.2). As feições mais proeminentes estratigraficamente são o embasamento cristalino aflorando em zonas pontuais, tais como Jericoacoara, Pecém, Ponta do Mucuripe e Iguape (MUEHE, 2013).

Figura 4.2. Características fisiográficas e geológicas da zona costeira do Ceará.



Fonte: MUEHE (2013)

4.3 – Geologia da Porção Submersa

A geologia da Plataforma Continental Cearense é descrita em dois compartimentos geológicos: as Bacias do Ceará e Potiguar. A Bacia Ceará é composta por sedimentos Paleozóicos e Mesozóicos. Seu limite oeste é o Alto de Tutóia, no Maranhão, seguindo para o sul até o Alto de Fortaleza, no Ceará. No limite sul da Bacia do Ceará começa a Bacia Potiguar, que compreende a área entre

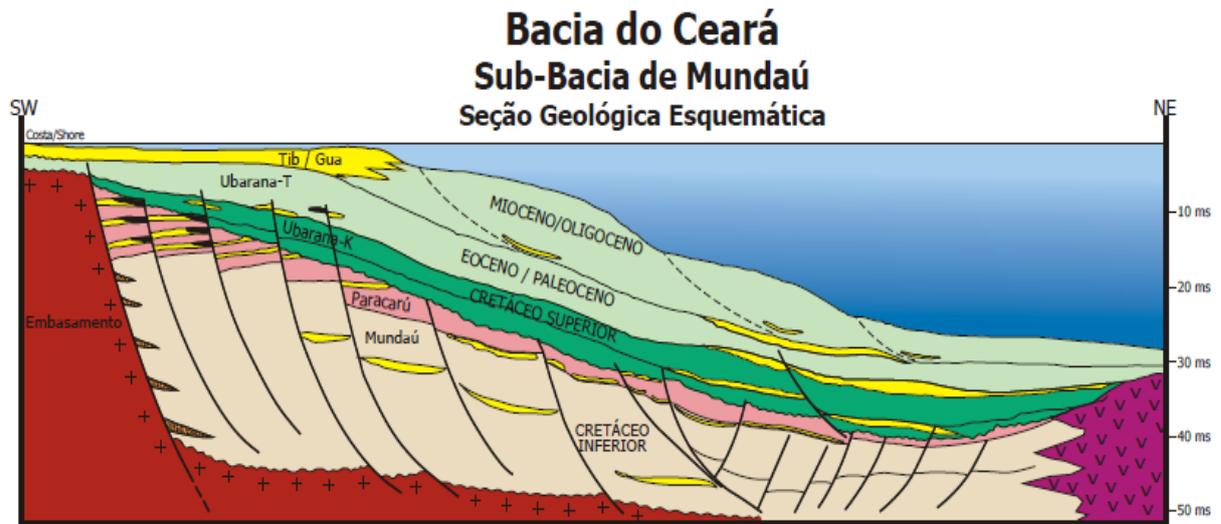
Fortaleza no Ceará, até Touros no Rio Grande do Norte. Em razão das características tectônicas distintas a porção submersa da área em estudo, correspondente ao litoral dos estados do Ceará e Piauí foi compartimentada em quatro sub-bacias, subdivididas de Oeste para Leste: Piauí-Camocim, Acaraú, Icaraí e Mundaú, as quais apresentam histórias deposicionais e deformacionais ligeiramente distintas (Fig. 4.3).

A área total das sub-Bacias é de aproximadamente 30.100 km², sendo 1.000 km² na região emersa. As sub-Bacias de Piauí–Camocim, Acaraú e Icaraí constituem a parte oeste da costa do Ceará, que engloba ainda a sub- Bacia de Mundaú. São limitadas, a oeste, pelo Alto de Tutóia, que as separa da Bacia de Barreirinhas, e a leste a separação entre as sub- Bacias de Icaraí e Mundaú pelo alto de Fortaleza. O seu limite sul é dado pela faixa de afloramento do embasamento cristalino, junto à linha de costa no estado do Ceará. Ao norte limita-se pelo ramo sul da Zona de Fratura Romanche (MOHRIAK, 2003).

As sub-Bacias mais a oeste (Piauí–Camocim, Acaraú, Icaraí) são caracterizadas por feições associadas à transcorrência e compressão, que invertem depocentros anteriormente formados, enquanto a sub-Bacia de Mundaú, no extremo leste da bacia do Ceará, é menos influenciada pelos esforços ligados à movimentação dextral entre as placas africana e sul-americana Matos (2000). Destaca-se nas bacias de Piauí–Camocim o hiato entre o Cenomaniano e o Eoceno, devido à inversão de bacia, caracterizando-se um hiato com mais de 50 milhões de anos de duração. A notável transpressão observada em linhas sísmicas é responsável pela inversão estrutural de baixos do rifte, soerguendo os sedimentos anteriormente depositados e resultando em estruturas anticlinais e falhas de empurrão (BELTRAMI *et al.*, 1989).

A sub-Bacia de Mundaú tem sua gênese relacionada à abertura do Atlântico Equatorial durante o Cretáceo Inferior. Embora a margem equatorial seja uma margem transformante divergente, caracterizada por rifteamento oblíquo e cisalhamento crustal, a sub-Bacia de Mundaú mostra uma evolução tectônica menos complexa quando comparada com as sub-Bacias adjacentes a oeste, sendo mais apropriadamente considerada uma bacia do tipo rifte, desenvolvida entre segmentos divergentes na margem equatorial. A evolução tectono-sedimentar da sub-Bacia de Mundaú compreende três principais megasseqüências sinrifte, transicional e pós-rifte (BELTRAMI *et al.*, 1994).

Figura 4 3. Mapa morfoestrutural da porção submersa da plataforma continental Ceará.



Fonte: AGÊNCIA (2002)

A megasseqüência sinrifte (Neocomiano–Aptiano), caracterizada por espessa seção sedimentar, evoluiu a partir de um processo de estiramento e afinamento crustal, cujo clímax deu-se no Eoaptiano, a partir de esforços transtensivos. Esta fase é responsável pelo desenvolvimento de falhas normais de direção NW–SE, formando semi-grábens assimétricos, e por uma sedimentação continental, marcada pelos arenitos flúvio-deltaicos e folhelhos lacustres da Formação Mundaú. A megasseqüência transicional (Neoaptiano ao Albiano Inferior) é marcada pelas primeiras incursões marinhas na bacia, sendo responsável pela deposição de arenitos fluviais, deltaicos e lacustres, além de calcários e evaporitos, subordinados a rochas que compõem a Formação Paracuru.

A megasseqüência pós-rifte ou marinha (Albiano ao Recente) desenvolveu-se a partir da deriva continental e subsidência termal da bacia, com sedimentos depositados em duas principais sequencias estratigráficas. A primeira corresponde a uma fase de transgressão marinha, do Albiano ao Santoniano, com deposição dos carbonatos da Formação Ponta do Mel e folhelhos da Formação Ubarana. A fase marinha regressiva, iniciada no Campaniano, é caracterizada por folhelhos e arenitos turbidíticos da Formação Ubarana. Essa seqüência está lateralmente associada com os carbonatos de plataforma da Formação Guamaré e os arenitos proximais da Formação Tibau (MOHRIAK, 2003).

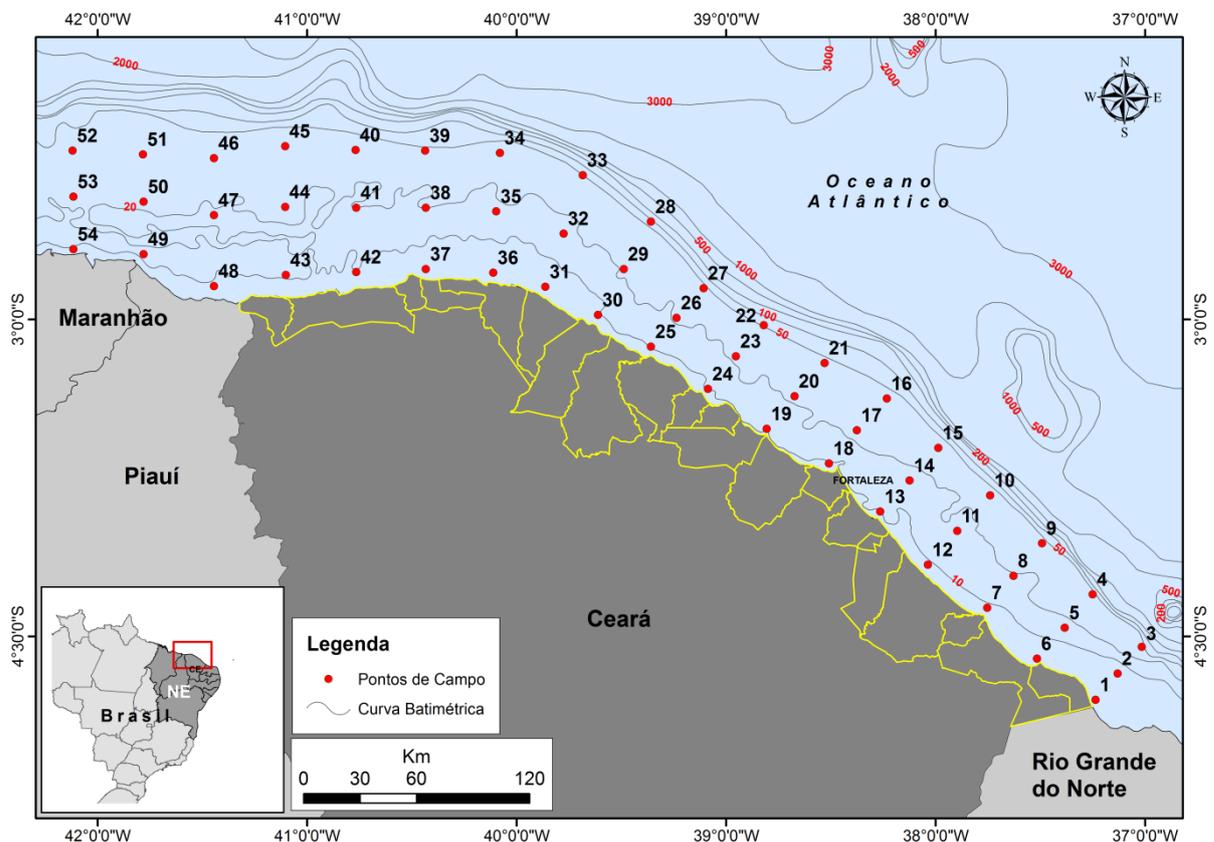
CAPITULO V

5 - MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 - Amostragem

As amostras de sedimentos analisadas no presente estudo foram coletadas na plataforma continental do estado do Ceará, a partir da divisa com o Estado do Rio Grande do Norte até o litoral Leste do Maranhão, trecho que corresponde à Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (PNEB), (Fig. 5.1) e (Apêndice A: Tabela 1). Os sedimentos foram coletados com amostrador tipo draga (*Van Veen*), a bordo do barco de pesquisa Prof^o Martins Filho, em locais onde a profundidade da coluna d'água variou de 08 a 70m. Foram amostradas 50 estações, efetuando-se dois lançamentos do amostrador por estação totalizando 100 amostras de sedimentos. Após amostragem, sedimentos foram mantidos sob-refrigeração (4 °C) e, em laboratório, acondicionadas a - 20 °C em frasco de polipropileno, até a realização das análises.

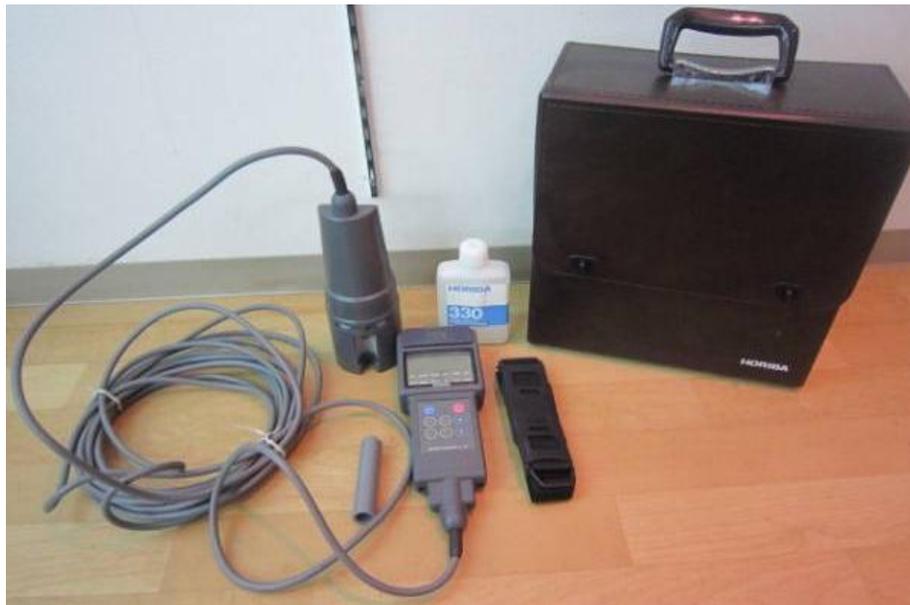
Figura 5.1. Distribuição e localização das estações de amostragens de sedimentos superficiais ao longo da Plataforma Continental dos Estados do Ceará, Piauí e Maranhão.



5.2 - Parâmetros hidroquímicos

Os parâmetros hidroquímicos das áreas de amostragem de sedimentos foram determinados *in situ*. O pH foi determinado com pHmetro Orion modelo 250, calibrado com soluções de pH 7 e 10. Oxigênio dissolvido (mg L^{-1}), salinidade (US), condutividade (μS) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) foram determinados com auxílio da sonda multiparamétrica Horiba, *Water Quality Checker U-10, Kyoto Japan* (Fig. 5.2), previamente calibrada com solução de pH *Standard solution 100-4*. Parâmetros hidroquímicos avaliados neste estudo foram mensurados em três níveis de acordo com a profundidade da coluna d'água, com medidas de superfície, meio e fundo, em cada estação, totalizando 164 avaliações ao longo da área estudada.

Figura 5 2. Sonda multiparamétrica (HORIBA) utilizada nas determinações dos parâmetros hidroquímicos.

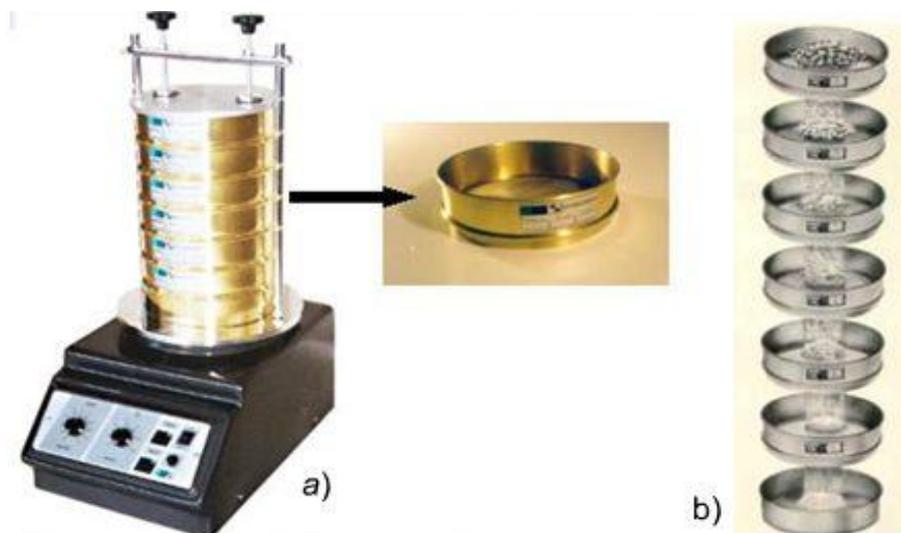


5.3 - Caracterização granulométrica de sedimentos marinhos

A análise granulométrica do sedimento consiste na determinação do percentual das frações das partículas sólidas que são separadas por peneiramento em determinadas classes ou intervalos de tamanho. A caracterização da granulometria do substrato sedimentar marinho da plataforma continental (CE-PI-MA) foi realizada através do agitador mecânico (*rot up*), com tempo de vibração de dez minutos, onde cada amostra foi disposta em um conjunto de doze peneiras em aço inox com aberturas que variaram de 7 a 230 Mesh (Fig. 5.3). Após a separação

mecânica o resultado foi processado através do soft *SysGran*, em que classifica o substrato sedimentar em diversos parâmetros; media (Md), mediana (Mz), curtose (K), assimetria (Sk) e grau de seleção (So) segundo metodologia sugerida por Suguio (2003). A partir desses critérios de classificação os sedimentos são classificados de acordo com o tamanho da partícula numa escala que vai de material grosseiro (cascalho) a sedimentos finos, silte & argila.

Figura 5.3. Agitador mecânico (*Rot Up*) (a) e conjunto de peneiras em aço inox (b).



Desde o século XIX foram propostas várias classificações dos sedimentos baseadas na dimensão das suas partículas constituintes. Entre as mais conhecidas podem referir-se as de Udden, de Wentworth, de Atterberg, que em 1927 foi adotada pela Comissão Internacional de Ciência dos Solos. A partir das diversas classificações existentes considera-se, em geral, que os sedimentos são fundamentalmente constituídos por quatro classes texturais: cascalho, areia, silte e argila com propriedades físicas relativamente distintas. Por exemplo, no que se refere à coesão entre partículas, os cascalhos não apresentam qualquer tipo de coesão. Já a areia, embora tenham ausência de coesão quando o sedimento está seco, as partículas aderem umas às outras (devido à tensão superficial do filme de água que as envolve) quando húmidas. O silte e a argila apresentam coesão mesmo quando secos, sendo essa coesão bastante maior nas argilas. A porosidade, que é muito elevada nos cascalhos, muito pequena nos siltes e extremamente reduzida nas argilas o que determina a impermeabilidade conferida pelas formações argilosas (SUGUIO, 2003).

5.4 - Microscopia Analítica SEM/EDS

A microanálise de raios X exige necessariamente a interação do feixe de elétrons do instrumento com a amostra. Existem vários métodos para quantificação dos elementos químicos presentes na amostra dentre os quais temos: As análises semi-quantitativa; morfologia de granulados marinhos e análise quantitativa. A primeira etapa corresponde à preparação das amostras de sedimentos incluindo a metalização, processo fundamental para obtenção de imagens digitais da morfologia dos sedimentos com uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a retirada da umidade as amostras sedimentares na fração total, foram aderidas em fita adesiva de carbono dupla-face sobre suporte de alumínio (stubs). Em seguida colocadas dentro de uma câmara metalizadora com pressão de 0,1 a 0,05 mbar e tempo de 80 segundos sendo, então, cobertos com uma camada de aproximadamente 10 nm de espessura de platina em metalizador Baltec 050 (Fig. 5.4). A metalização ou recobrimento do espécime ocorre pelo bombardeamento de uma lâmina de ouro ou platina com gás inerte geralmente argônio, formando uma fina camada do metal sobre a amostra Reed (2005). Este recobrimento visa tornar as amostras condutoras dos elétrons incidentes emitidos pelo (MEV) e gerar imagens da morfologia do grão de sedimento com boa resolução.

Figura 5.4. Câmara metalizadora BALTEC - 050 com sedimentos aderidos ao suporte de alumínio (stubs) acima à esquerda.



Os dados morfológicos e a microanálise de raios X foram obtidos em Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss Xvp Evo 40 (Carl Zeiss SMT AG) acoplado a espectrômetro de energia dispersiva Ixrf (Ixf System, Inc.), equipado com detector de Si (Li) com janela ultrafina (0,3 μm) de berílio, operando com correção ZAF (Fig. 5.5). Dados morfológicos - imagens de elétrons secundários (SEimages) e imagens de elétrons retroespalhados (BSEimages) - foram obtidos com o equipamento operando em modo alto-vácuo e energia do feixe de elétrons de 25 KeV. Espectros de energia dispersiva e mapas de distribuição de elementos químicos foram obtidos com corrente de feixe de elétrons variando entre 500 pA e 1,0 nA, tempo de aquisição de 90s, distância de trabalho de 8,5 mm e ângulo de detecção de raios X de 35°, nas condições descritas anteriormente (Fig. 5.6). Contraprovas da presença de carbonatos foram realizadas pela deposição de sedimentos sobre suportes de Au, sendo as análises realizadas em amostras mantidas a -20 °C com emprego de platina com temperatura controlada (Deßen stage-coller) Miguens *et al.*(2010). Neste estudo foram analisados em média cerca de sessenta (60) cristalitos por amostra.

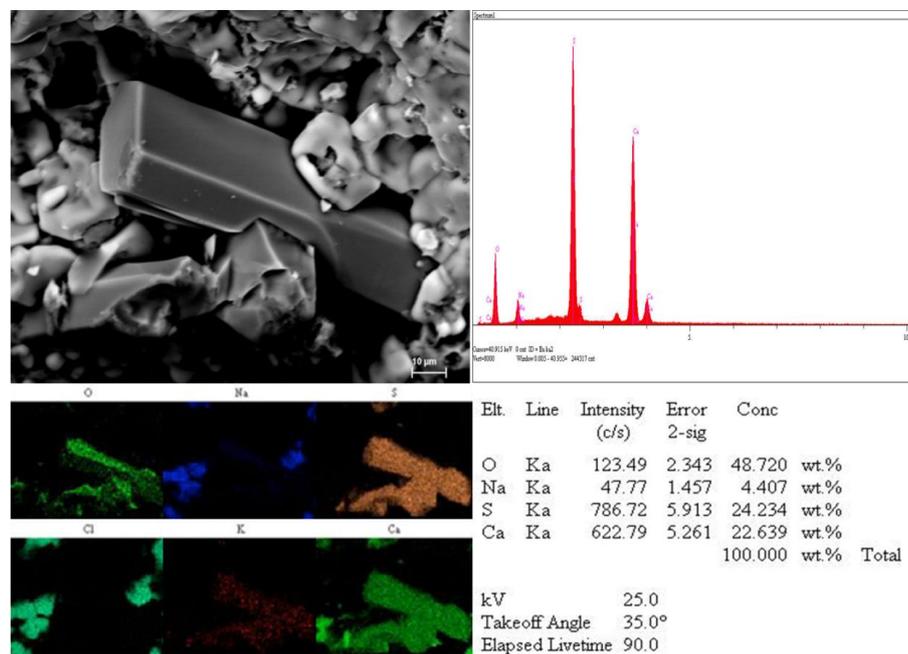
Figura 5 5. Microscópio Eletrônico de Varredura MEV (ZEISS XVP EVO 40) acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (IXRF System, Inc.).



Fonte: MIGUENS *et al.* (2011)

Os procedimentos de identificação, descrição e a classificação dos minerais obtidos neste estudo foram realizados segundo os critérios estabelecidos por Klein e Dutrow (2012) e Reed (2005). Foram também realizadas comparações entre os espectros medidos com os difratogramas de referências da base de dados de estrutura cristalina (BDEC/ICSD).

Figura 5.6. BSE imagens, espectros de energia dispersiva, mapas de distribuição de elementos químicos e dados semiquantitativos através do MEV acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (IXRF System, Inc.). Estas determinações foram realizadas no Centro de Biologia e Biotecnologia (CBB) da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro UENF-RJ, sob orientação do Prof^o Flávio Costa Miguens.



5.4.1 – Determinação da fórmula química de minerais a partir da análise de raios X SEM/EDS

A maioria dos minerais é formada naturalmente por compostos constituídos de dois ou mais elementos e, suas formulas químicas indicam as proporções atômicas ou moleculares dos elementos químicos presentes. Normamente os resultados da análise química quantitativa de minerais e rochas obtidos através da microanálise SEM/EDS, são geralmente expressos em proporção relativa ao peso do material analisado. As análises geralmente são totalizadas em 100% com variações de até 1%. Assim, os elementos individuais ou óxidos mais abundantes na amostra podem ser expressos em peso atômico por cento (wt %) Reed (2005). Como os elementos tem diferentes pesos atômicos, estas

percentagens não representam as razões reais entre os números dos diferentes átomos e precisam ser calculados. Para se chegar às proporções relativas do elemento que forma determinado mineral, o resultado da percentagem em peso de cada elemento é dividido pelo seu respectivo peso atômico e, no caso de metais individuais, dividi-se as proporções moleculares pelo peso molecular do composto avaliado. Dessa forma, foram obtidas as razões e proporções atômicas e as razões ou proporções moleculares respectivamente de determinado mineral (KLEIN; DUTROW, 2012).

Exemplificando os cálculos realizados a partir dos resultados observados na (coluna 1) da (Tabela 5.1), observa-se que a interpretação dos resultados poderia definir o mineral (sulfeto de cobre e ferro) contendo proporções iguais dos elementos químicos Cu, Fe e S. Esta interpretação estaria relacionada a percentagem em peso, mas não refletia a real proporção de átomos de cobre, ferro e enxofre na fórmula química do mineral. Isto porque os três elementos possuem pesos atômicos diferentes conforme apresentados na (coluna 2). As verdadeiras razões entre os átomos de cobre, ferro e enxofre na fórmula do mineral calcopirita esta recalculado, dividindo-se os valores das percentagens em peso (coluna 1) pelo respectivo peso atômico de cada elemento (coluna 2). As proporções atômicas corretas são apresentadas na (coluna 3). A partir destes valores, é possível deduzir que existem, aproximadamente, 1 átomo de cobre e 1 átomo de ferro para cada 2 átomos de enxofre no mineral em questão. Assim torna-se possível, representar a fórmula química do mineral como CuFeS_2 , nas proporção de 1:1:2 para Cu, Fe e S respectivamente, correspondente ao mineral calcopirita de forma correta.

Tabela 5 1 - Cálculo das proporções e razões atômicas da calcopirita, (sulfeto de cobre e ferro), a partir dos resultados obtidos pela microscopia analítica de raios X SEM/EDS. (Adaptado de KLEIN; DUTROW, 2012).

Mineral	1	2	3	4
Calcopirita	Peso atômico por cento (wt %)	Peso atômico	Proporção atômica	Razões atômicas
Cu	34,30	63,54	0,5398	± 1,0
Fe	30,59	55,85	0,5477	± 1,0
S	34,82	32,07	1,0857	± 2,0
Total	99,71			

A maior parte dos minerais, tais como, silicatos óxidos e carbonatos contêm grandes quantidades de oxigênio. Por convenção a análise destes minerais é apresentada como porcentagem de óxidos (CaO, MnO, SiO₂), em vez de porcentagem em peso de elementos químicos individuais. Nestes casos, o cálculo da fórmula do mineral segue um método semelhante ao descrito na Tabela-5.1, porém os pesos moleculares dos óxidos são utilizados, em lugar dos pesos atômicos dos elementos químicos conforme foi demonstrado no exemplo anterior. O resultado final é a determinação das proporções moleculares dos óxidos em lugar das proporções atômicas dos elementos químicos separadamente (REED, 2005; KLEIN; DUTROW, 2012).

5.5 - Análises Estatísticas

A análise de componentes principais (PCA) foi aplicada ao conjunto de dados hidroquímicos mensurados neste estudo, através do programa *ESTATÍSTICA (8.0)*. A técnica estatística multivariada (PCA) é apropriada para avaliar as inter-relações entre variáveis bem como o comportamento geral dos dados. Permite também realizar avaliações no conjunto de variáveis (concentração medida) e por casos (estação amostrada). Para (PCA), foram utilizados matriz de dados padronizada em Z, método de Amalgamação de Ward e medida de Distância Euclidiana Quadrática. Essa técnica vem sendo utilizada recentemente para interpretação geoquímica de dados geológicos e de sedimentos marinhos, para margem continental Leste e Sul do Brasil respectivamente, (LANDIM, 2000; MENDONÇA, 2006; AGUIAR *et al.*, 2007; AGUIAR *et al.*, 2014;).

CAPÍTULO VI

6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 – Parâmetros hidroquímicos da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (CE-PI-MA)

Salinidade e temperatura são as propriedades geoquímicas mais importantes dos oceanos e são utilizadas para caracterização das massas de águas marinhas. O gradiente de salinidade é relativamente constante em todos os oceanos mundiais, com valores médios entre 32‰ a 37‰. A redução da salinidade ocorre geralmente com a intensificação da precipitação pluviométrica e/ou derretimento de grandes volumes de gelo, enquanto que, o acréscimo ocorre em regiões áridas ou semiáridas, com altas taxas de evaporação. Já a temperatura das águas oceânicas apresenta variações horizontais e verticais, onde nas regiões equatoriais é em média 28 °C e nas zonas polares é reduzida para próximo de - 2 °C ‰ (PRESS *et al.*, 2006; CHESTER, 1990).

Os parâmetros hidroquímicos mensurados deste estudo foram: salinidade, condutividade, temperatura, oxigênio dissolvido e pH. A incidência de luminosidade na coluna d'água foi estimada através do disco de secchi e os resultados estão apresentados no (Apêndice A: Tabela 1). Os resultados relativos à aplicação da estatística descritiva estão sumarizados na (Tabela 6.1). Estes resultados estão na mesma faixa de valores obtidos para águas marinhas da margem continental do Ceará e Rio Grande do Norte Carvalho *et al.* (2013) e para as águas do Atlântico (PETSCH, 2003).

O conjunto de resultados quando plotados em termos de concentração não apresentaram grandes amplitudes de valores com exceção da incidência de luz estimada pela medida de Secchi e a profundidade, o que demonstram o comportamento natural desses parâmetros em grandes áreas oceânicas, sem forte influência da entrada de sais. Entretanto, foi observado que os parâmetros salinidade e condutividade quando representados espacialmente apresentaram um setor com maior amplitude de concentração ao longo da plataforma continental do Ceará, referente às estações de amostragem: #25, #26, #27, #28, #29, #30, #31, #32, #33, #34, #35, #36, #37 e #38.

Tabela 6 1 - Estatística descritiva dos parâmetros hidroquímicos medidos na plataforma continental (CE PI MA) (SD = desvio padrão e CV = coeficiente de variação)

Hidroquímica (CE PI MA)							
Parâmetros	N	Média	Int. Conf. 95,0	Mínimo	Máximo	S.D	C.V
O₂ (mg/L)	54,0	4,9	5,1	3,7	6,8	0,9	17,3
Salinidade	54,0	33,3	33,7	31,4	36,0	1,4	4,1
Cond $\mu\text{S cm}^{-1}$	54,0	50,6	51,1	48,0	54,3	1,9	3,7
pH	54,0	8,2	8,2	8,1	8,4	0,0	0,5
T °C	54,0	27,8	27,9	26,8	28,7	0,4	1,3
Secchi (m)	54,0	6,6	8,6	0,0	25,4	7,3	111,2
Prof. (m)	54,0	26,9	31,6	6,0	70,0	17,3	64,3

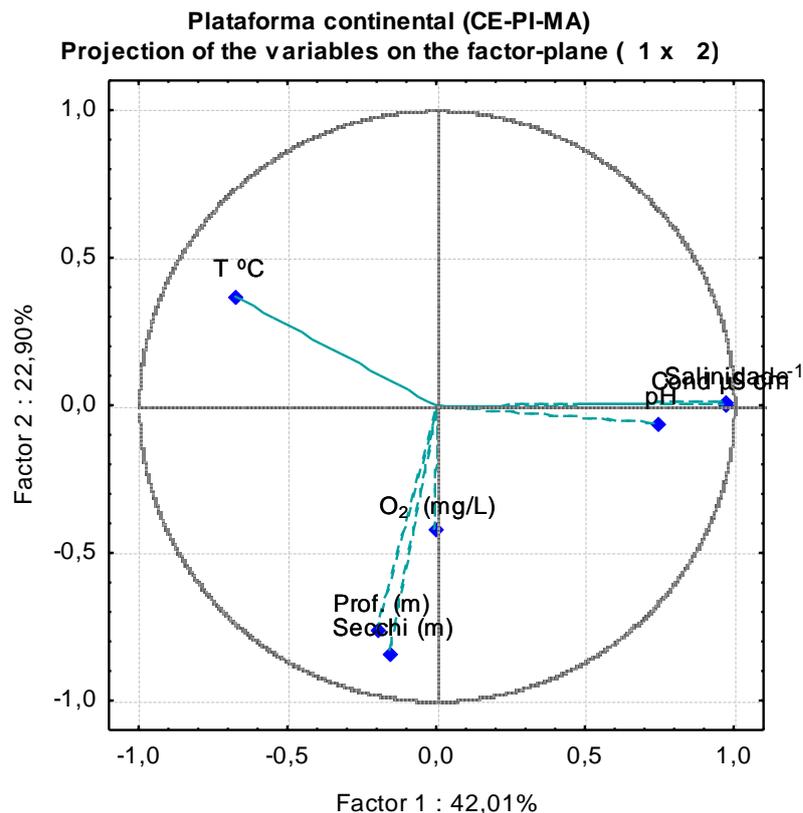
Vale ressaltar que este conjunto de estações foi mensurado durante o mês de outubro, período caracterizado pela redução das precipitações pluviométricas da costa Nordeste Equatorial brasileiro Semace (2006). Nas demais estações de amostragem, estes parâmetros foram medidos nos meses de junho e julho, períodos que corresponde ao final da quadra chuvosa para essa região. É provável que estes períodos que são caracterizados pela redução das precipitações e acréscimo da taxa de evaporação dessa região sejam os fatores responsáveis pelas amplitudes da salinidade e condutividade observada neste estudo para margem continental do CE.

Análise estatística multivariada (PCA) foi aplicada neste estudo, visando avaliar as inter-relações entre variáveis bem como o comportamento geral dos dados. Esta análise permitiu a composição de dois eixos principais, responsáveis pela explicação de 65% da variância total (Fig. 6.1). O primeiro componente responde por 42% da variância total, com as maiores contribuições das variáveis salinidade, condutividade e pH. O segundo componente corresponde a 23% da variância com as maiores contribuições das variáveis, oxigênio, Secchi e a profundidade. A temperatura embora seja parte da segunda componente esta plotada separadamente das demais variáveis, principalmente porque nas regiões equatoriais a temperatura das águas oceânicas é fortemente influenciada pela incidência da radiação solar, que ocorre de forma contínua ao longo do ano.

A partir dos valores medidos de pH, é possível qualificar o meio aquoso quanto a acidez ou alcalinidade. A modificação do pH, salinidade e condutividade em regiões oceânicas ocorre geralmente em escala de centenas ou milhares de

anos, em função de diversos fatores dentre os quais, a precipitação de carbonatos ou a dissolução dos íons bicarbonatos e também pela saturação do dióxido carbono (Chester, 1990; Morse *et al.*, 2007). Estes resultados sugerem o equilíbrio entre as águas e os minerais presentes nos sedimentos marinhos dessa região sem influência expressiva de fatores costeiros como descargas de rios.

Figura 6 1. Análise de componentes principais (PCA) aplicado aos parâmetros hidroquímicos ao longo da plataforma continental dos estados do (CE-PI-MA). Dados normalizados em Z e rotação varimax, (n = 162).



O oxigênio dissolvido (O₂) é em escala global, um dos mais importantes gases que impulsiona os processos biogeoquímicos nos oceanos Chester (1990). Os principais mecanismos que controlam a saturação ou redução do O₂ nos oceanos são a produção, respiração e o mecanismo de troca entre as águas da superfície do mar e a atmosfera. A produção de O₂ ocorre através do processo de fotossíntese realizado pelas algas marinhas e bactérias aeróbicas pela incidência de luz na coluna d'água. Enquanto que o consumo está relacionado à respiração celular da atividade bacteriana no processo de decomposição da matéria orgânica (PETSCH, 2003).

A variabilidade apresentada neste estudo precisa ser melhor avaliada para compreensão dos processos biogeoquímicos envolvidos pois, valores de

oxigênio próximos a 4 mg/l podem ser reflexos de pouca adequação da sonda empregada as elevadas temperaturas do Atlântico Equatorial, ou então realmente, refletirem a pouca produtividade primária dessas águas marinhas.

6.2 – Textura e morfometria dos substratos sedimentares da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (CE-PI-MA)

A textura dos sedimentos marinhos da plataforma continental ao longo da costa do Ceará, Piauí e Maranhão é constituída predominantemente de psamíticos em detrimento das texturas psefíticas e pelíticas. A representação em percentual do tamanho das partículas sedimentares está apresentada na (Fig. 6.2). Essa classificação textural é geralmente relacionada com as características hidrodinâmicas do ambiente deposicional relacionando-as com diversas propriedades físicas do substrato sedimentar como coesão, porosidade e plasticidade. No entanto estas referidas características não permite que se possam fazer inferências sobre o tempo de inserção dos detritos sedimentares no ciclo sedimentar. Os resultados obtidos neste estudo corroboram com outros já realizados sobre caracterização sedimentares da plataforma continental do Ceará conforme discutidos em (FREIRE; CAVALCANTI, 1998; CAVALCANTI, 2011).

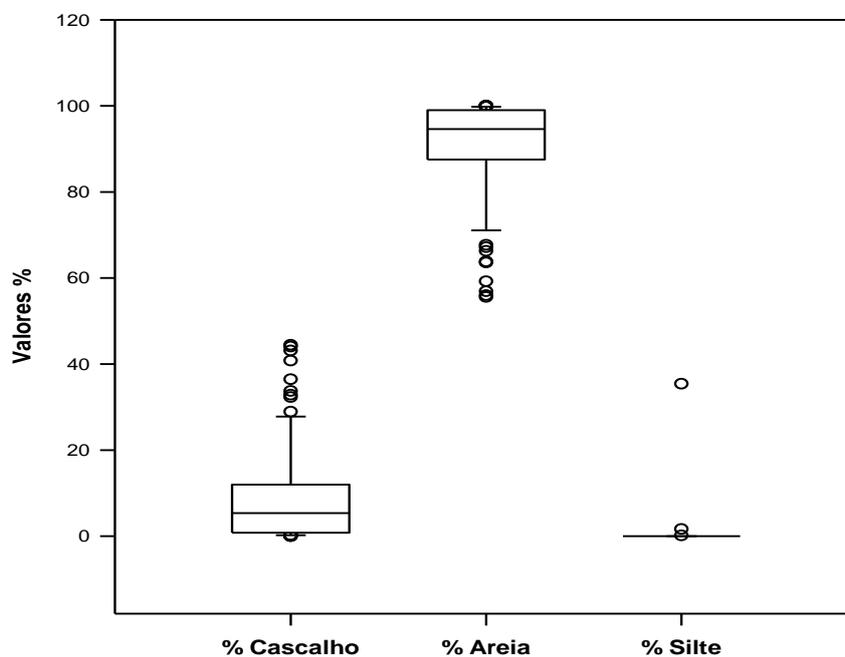
Por outro lado, a forma das partículas sedimentares é um atributo importante dos sedimentos, principalmente dos detríticos não coesivos. Efetivamente, o comportamento hidrodinâmico varia com a forma das partículas, sendo as partículas esféricas tendencialmente mais fáceis de remobilizar do que as angulosas (SUGUIO, 2003). Geralmente, a forma das partículas sedimentares depende de vários fatores tais como:

- ✓ A forma inicial das partículas, isto é, a forma original dos elementos quando se constituíram como partículas sedimentares, pois que esta condiciona, em muito, as formas que essa partícula vai assumir durante as diferentes fases do ciclo sedimentar;
- ✓ Dureza, a fragilidade e a resistência à abrasão;
- ✓ As zonas de fraqueza, tais como fraturas, diaclases, estratificação, xistosidade ou clivagem;
- ✓ O agente de transporte a que a partícula foi sujeita, e as características desse transporte, incluindo a distância e a energia do transporte.

Aplicação do índice de rolamento de partículas detríticas proposta por (Powers em 1953 e Shepard, 1967) e tem sido utilizado até os dias de hoje. Esse índice permite que se façam algumas inferências tais como, o tempo que essas partículas se encontram inseridas no ciclo sedimentar, sobre a intensidade do transporte e a distância da área fonte dos sedimentos. Apesar deste e de outros índices do mesmo gênero terem obtido certa aceitação na morfometria dos elementos de maiores dimensões, nunca foram aplicados à fração arenosa.

A partir do índice de rolamento das partículas sedimentares foram definidas as seguintes classes de rolamento: muito angular, angular, sub-angular, sub-rolado, rolado e bem rolado. Para aplicar este método a análise deve incidir sempre sobre a mesma espécie mineralógica. Normalmente utiliza-se como mineral tipo o quartzo, devido à sua abundância e dureza, embora a avaliação do rolamento de outras espécies minerais como a granada ou o zircão, conduza a resultados muito interessantes (DIAS, 2004).

Figura 6 2. Textura dos substratos sedimentares superficiais da plataforma continental do (CE-PI-MA).

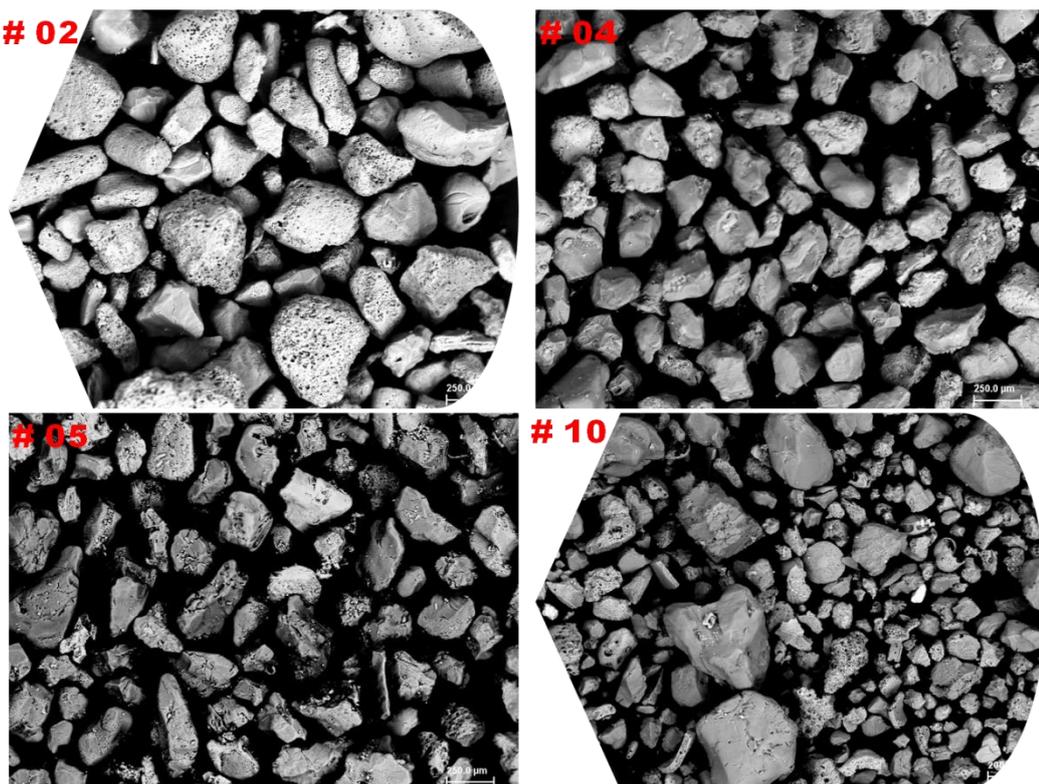


Com base no contexto discutido acima sobre os índices de rolamento ou arredondamento das partículas sedimentares foi feita comparações entre a morfologia dos sedimentos de diferentes regiões da margem continental do Ceará, Piauí e Maranhão. O primeiro setor avaliado foi na plataforma continental Leste do

Ceará nas estações #02, #04, #05 e #10, onde os sedimentos são formados por carbonatos e silicatos predominantemente (Fig. 6.3).

Nas estações #02 e #05, foi observado que a maioria das partículas sedimentares apresenta alto grau de angularidade, incluindo minerais carbonáticos com faces bem definidas, associados com cristalitos de diversos tamanhos e morfologia, sugerindo que essas partículas tenham sido formadas próximas da área fonte e conseqüentemente um reduzido tempo de inserção no ciclo sedimentar. Já nas estações #04 e #10, observam-se cristalitos subarredondados, formados basicamente por quartzo, demonstrando dessa forma que este substrato sedimentar foi submetido ao transporte significativo e cuja fonte destes minerais encontra-se distante do ambiente de sedimentação atual.

Figura 6.3. Textura dos substratos sedimentares superficiais da plataforma continental Leste do Ceará, #02, #04, #05 e #10. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem).



Na plataforma continental do CE, nas proximidades de Fortaleza nas estações #14, #18, #19 e #23, os sedimentos apresentam-se como cristalitos angulares a sub-angulares, parâmetros morfométricos que indicam um transporte incipiente e conseqüentemente proximidades da área fonte (Fig. 6.4). Na plataforma continental Oeste do Ceará estações #35 e #39, foi observado biodetritos com

morfometria diversificada formada de partículas angulares mal selecionados associados com cristalitos subarredondados (Fig. 6.5).

Figura 6 4. Textura dos substratos sedimentares superficiais da plataforma continental, Setentrional do Ceará, estações; #14, #18, #19 e #23. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem).

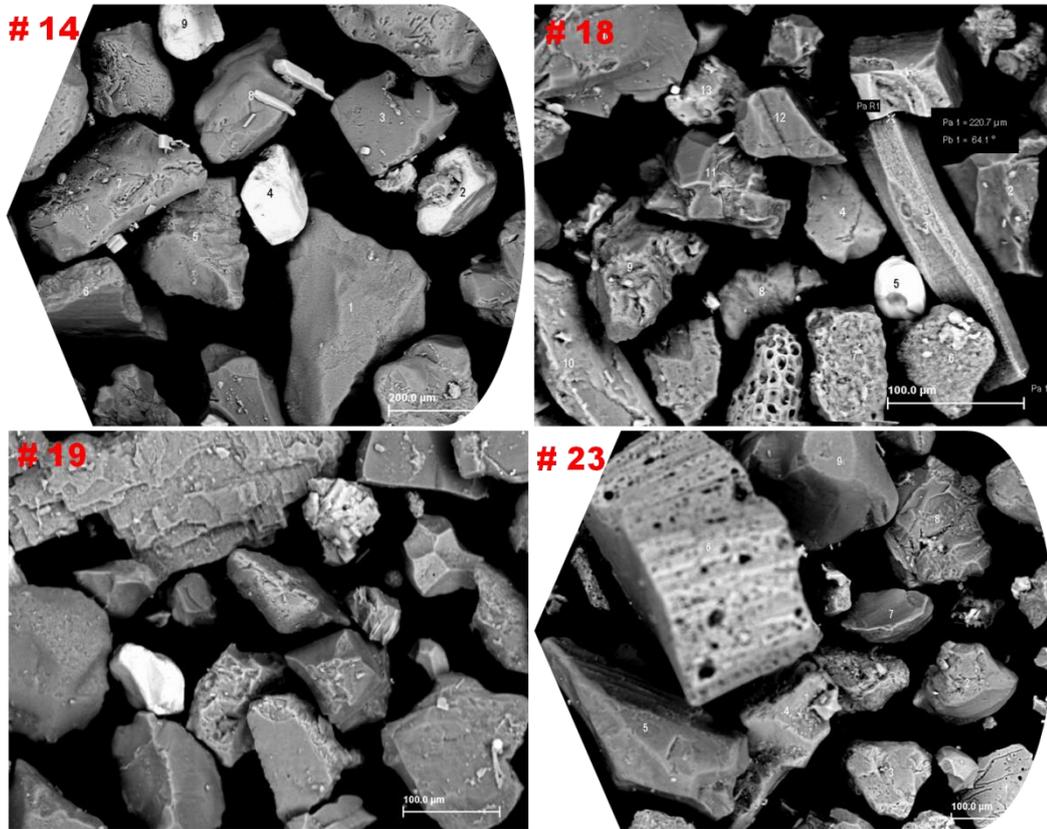
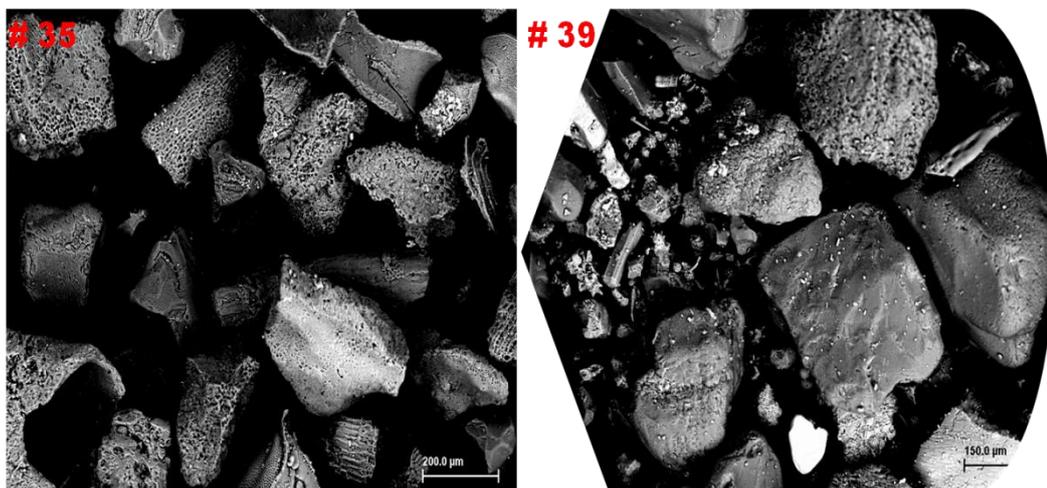
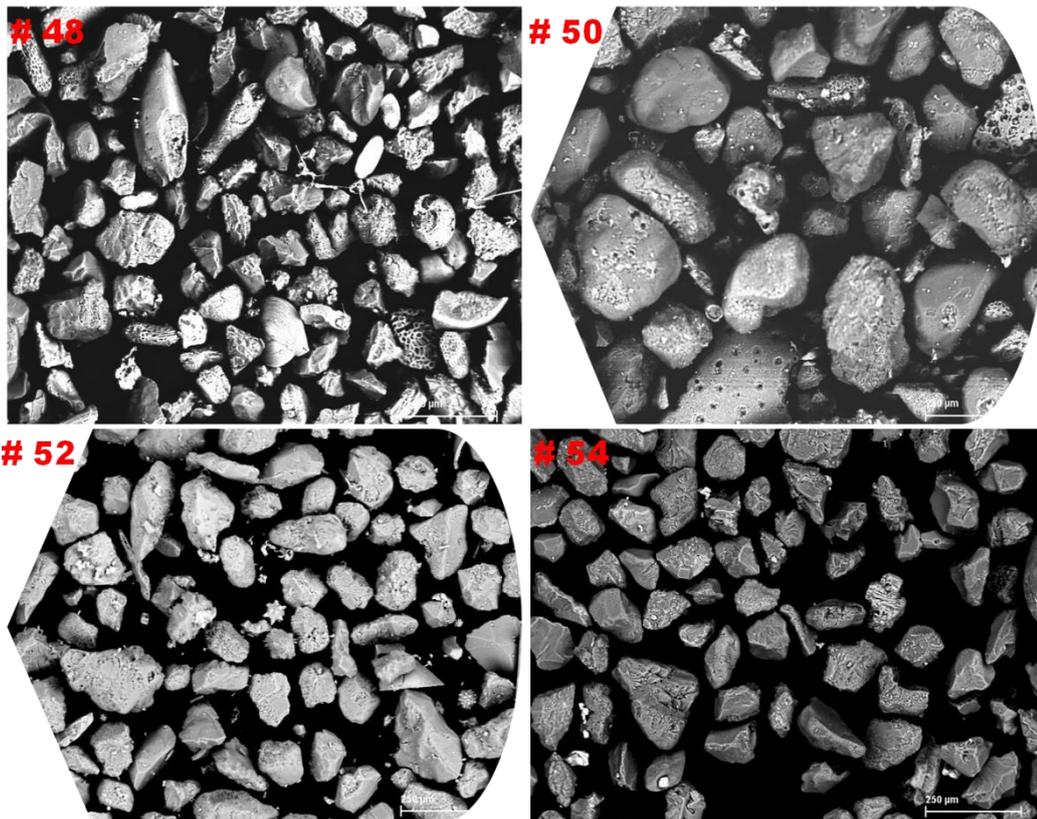


Figura 6 5. Textura dos substratos sedimentares superficiais da plataforma continental, Oeste do Ceará, estações; #35 e #39. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem).



No extremo Oeste da área estudada, plataforma continental do Piauí e Maranhão, estações #48, #50, #52 e #54, a morfometria dos sedimentos apresentam características semelhante com outros setores observados ao longo da costa cearense (Fig. 6.6). Embora a margem continental da região em estudo seja formada por diferentes litologias conforme foi apresentado no Capítulo IV, a dinâmica marinha de maneira geral, imprime forte influência na morfometria dos sedimentos de fundo marinhos, produzindo assim, cristaltos semi-angulos, arredondados de tamanhos variados, mesmo quando comparados com áreas relativamente distantes.

Figura 6.6. Textura dos substratos sedimentares superficiais da plataforma continental, Setentrional do Ceará, estações; #48, #50, #52 e #54. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem).



6.3 – Mineralogia e composição química de silicatos, óxidos e terras raras nos sedimentos da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (CE-PI-MA)

A organização sistemática dos minerais em classes baseia-se principalmente em critérios meramente químicos, considerando o ânion dominante ou o radical aniônico e foi proposta por J. Dana no seu célebre *System of Mineralogy*

(1850), classificação mais aceita atualmente. Nesta sistematização esta incluída também a cristalografia e a cristalochímica que juntos formam toda base da ciência dos minerais. Os resultados obtidos a partir deste estudo demonstram que a mineralogia predominante na (PNEB) Ceará, Piauí e Leste do Maranhão é formada predominantemente por silicatos e carbonatos. Óxidos, sulfatos, sulfetos e terras raras em menor proporção (Apêndice C: Tabela 3).

Os silicatos são os minerais formados essencialmente por grupos tetraédricos SiO_2 , que estão unidos entre si diretamente ou por meio de grupos catiônicos. São os componentes mais importantes das rochas e constituem, com o quartzo, 95% da parte conhecida da crosta terrestre; é a parte mais rica em espécies, e devido à facilidade de sua investigação óptica, constitui uma das classes melhor conhecidas. Fisicamente são reconhecidos com muita facilidade pela sua falta de cor própria, brilhos não metálicos, risco branco, elevado índice de dureza e pelo seu aspecto geral bastante característico.

Na costa Leste do Ceará estação #02, foram identificados cristalitos de quartzo anédricos e angulosos. Cristais de zirconita com habito subédrico, medindo 156 μm em seu eixo maior, constituído quimicamente de O: 27,4 wt%, Si: 14,5 wt%, Zr: 56,1 wt% e Ca: 2,1 wt%. Fragmentos biológicos formados de CaCO_3 e cristais de halita (NaCl), estão em menor proporção nesta estação. Diatomáceas, organismos formados de sílica biogênicas, com diferentes morfologias foram identificadas principalmente sobrepostas ao quartzo (Fig. 6.7a, b e c). Estes organismos são encontrados naturalmente em diversos ambientes desde fluvial, lacustres e marinhos. Bezerra *et al.* (2008), identificaram através da microscopia ótica, em material particulado do estuário do rio Jaguaribe Ceará, um volume considerável destes organismos com morfologia semelhante às encontradas neste estudo pela SEM/EDS. Segundo Press *et al.* (2006), grandes quantidades destes organismos após a decomposição no ambiente de sedimentação pelágico marinho, irão formar um tipo rocha biogênica silicosa, caracterizada pela textura extremamente fina conhecida como sílex. Cristalitos de quartzo alguns angulosos constituem a mineralogia predominante das estações #5; #8; #11 e #12 com profundidade de 15m, 17,5m, 17m e 08m respectivamente (Fig. 6.8). Na estação #12 foi também identificado óxido de titânio (TiO_2) com 153 μm de comprimento.

Figura 6 7. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Na Estação #02, cristaltos de quartzo e zirconita em destaque acima à esquerda. O espectro de energia dispersiva abaixo à esquerda revela o O, Zr e Si como elementos majoritários. As Figuras 2b e 2c mostram diatomáceas com diferentes morfologias depositadas sobre cristais de quartzo.

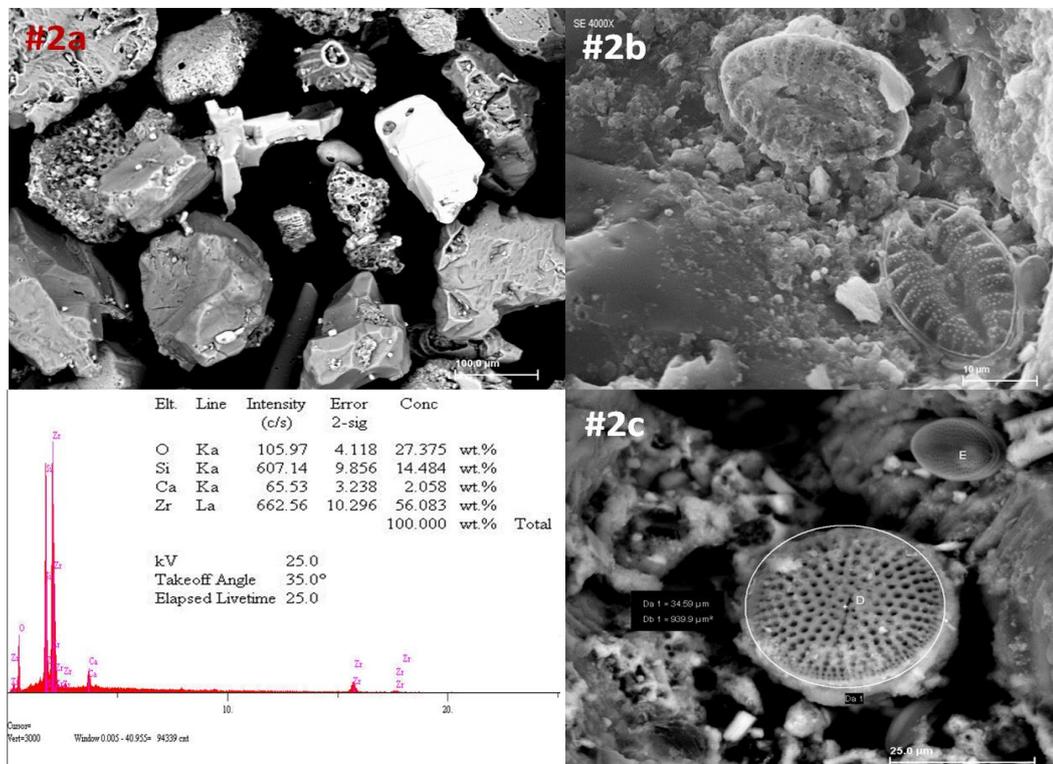
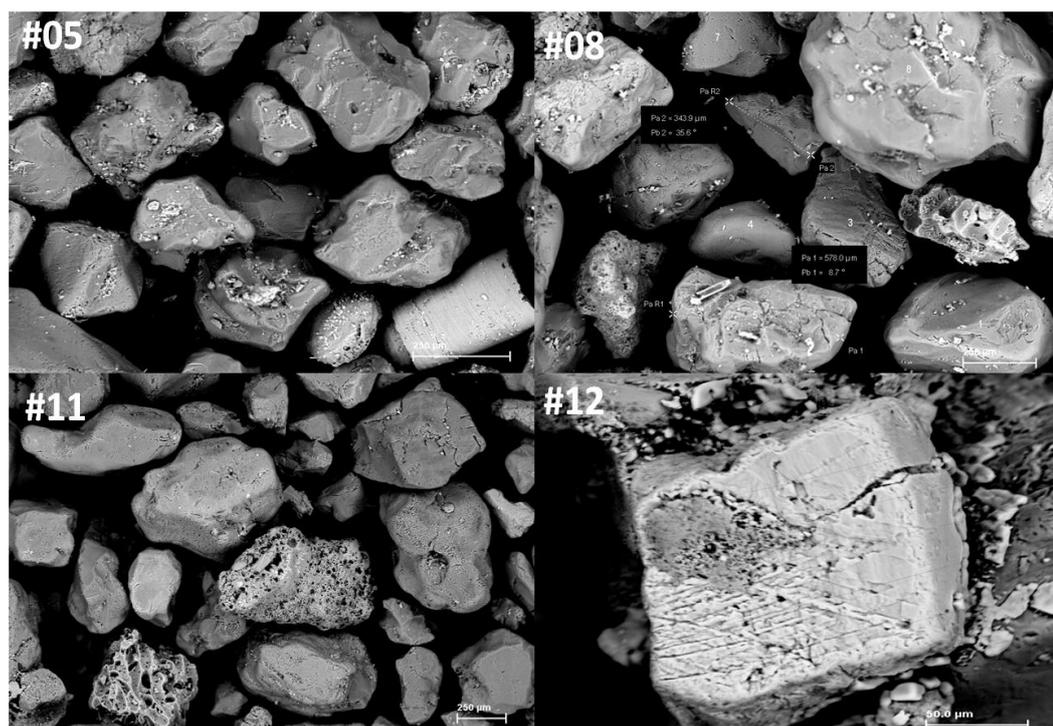
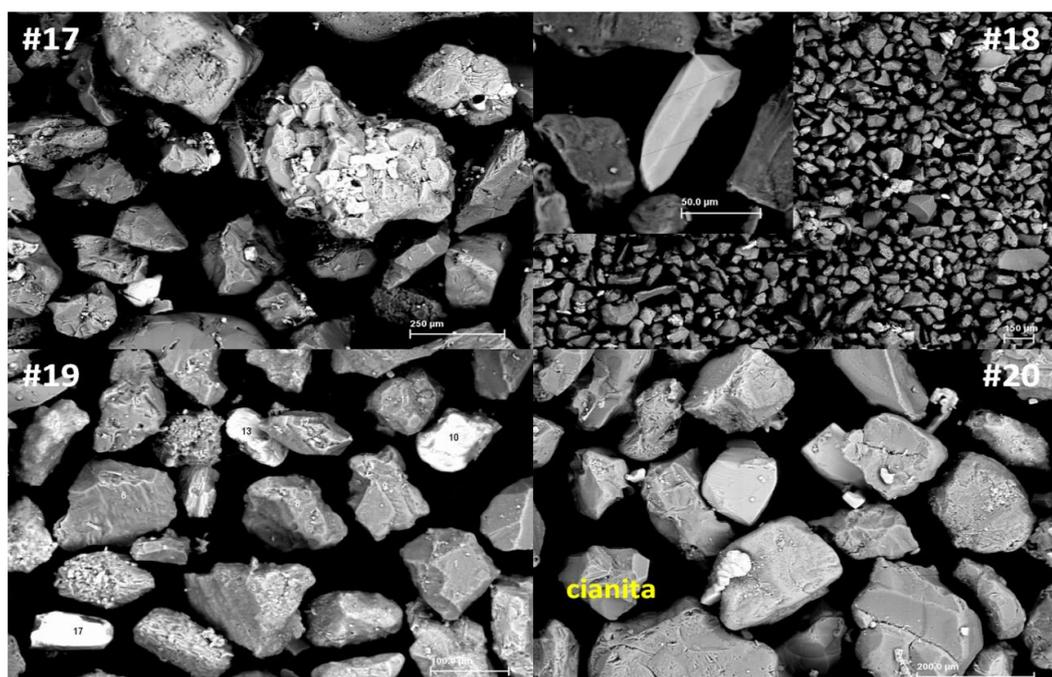


Figura 6 8. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará, Estações #05; #08 #11; #12. Cristais de quartzo angulosos predominam nestas estações, com exceção do oxido de titânio na estação #12 abaixo à direita.



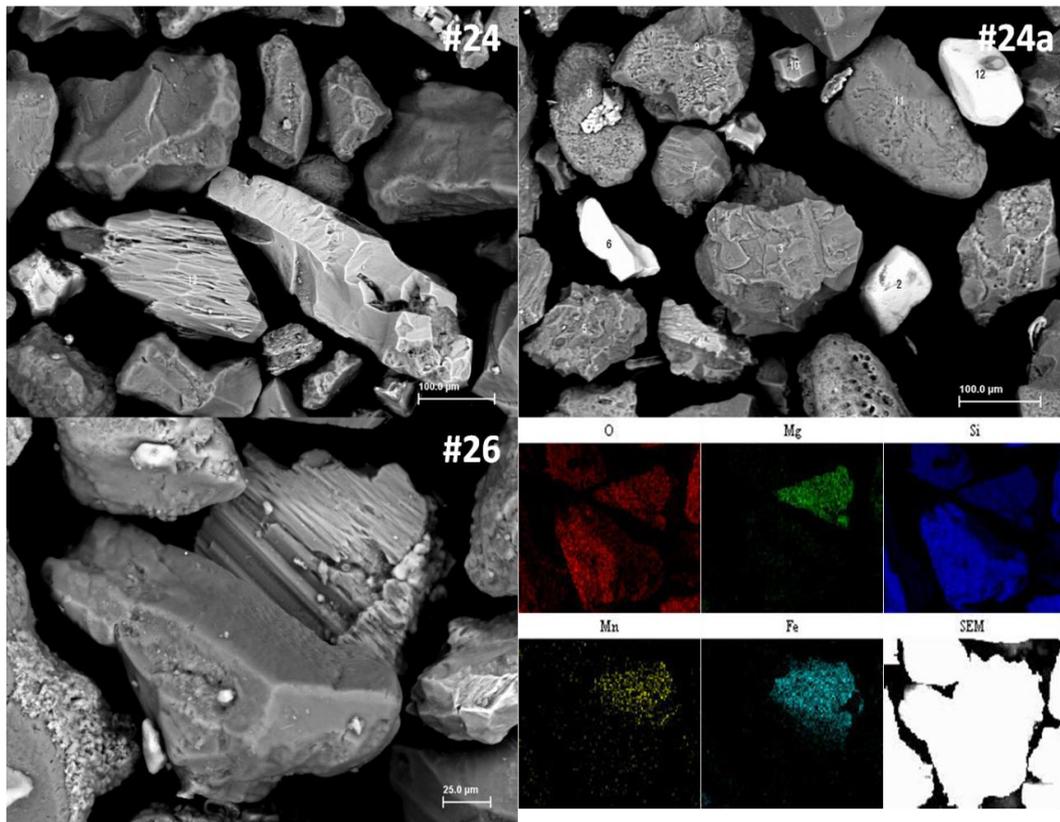
A mineralogia siliciclástica da plataforma continental cearense nas proximidades de Fortaleza é constituída predominantemente pelo quartzo (Fig. 6.9). Cristalitos angulosos com habito subédricos indicam a proximidade da área fonte ou pouco retrabalhamento pela dinâmica marinha. Na estação # 18, por exemplo, foi identificado um cristal de oxido de titânio certamente rutilo, com hábito euédrico medindo 84 μm em seu eixo maior. A ilmenita FeTiO_3 , esta presente na estação #19, sua composição química é formada de O: 45 wt%, Ti: 41,4 wt%, Fe: 2,4 wt%, %, Mg: 1,6 wt%, Al: 3,3 wt% e Si: 4,0 wt%. Aluminossilicatos anídricos do grupo da cianita foi identificado na estação #20, cuja composição é formada de O: 42,1 wt%, Al: 36,04 wt% e Si: 21,8 wt%. Os polimorfos cianita/silimanita são minerais do grupo dos nesossilicatos, formam tetraedros isolados entre silício e oxigênio, ambos mantêm a mesma composição química, mas são diferenciados através do sistema cristalino e de suas propriedades físicas. São considerados minerais índices que identificam a intensidade do metamorfismo das rochas em baixo, médio e alto grau metamórfico Press *et al.* (2006). A presença destes minerais a 30 metros de profundidade demonstram a continuidade das rochas cristalinas da porção emersa na plataforma continental, formadas de quartzitos, gnaisses e migmatitos, rochas de alto grau metamórfico encontradas nas fácies anfibolito ou granulito.

Figura 6.9. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. A mineralogia predominante destas estações foi o rutilo na estação #18 acima à direita, ilmenita, estação #19, destacada pela cor branca abaixo à esquerda e aluminossilicato do grupo da cianita estação #20 abaixo à direita.



Na porção setentrional foi identificado cristallitos de ilmenita formada de O, Al, Si, Mn, Ti e Fe; zirconita constituída de O: 30,77 wt%, Al: 1,75 wt%, Si: 13,5 wt%, Ca: 4,3 wt% e Zr: 29,35 wt%; feldspato com O: 38,29 wt%, Al: 11,80 wt%, Si: 35,64 wt% e K: 14,27 wt%. Outros cristallitos siliciclásticos formados por Mg, Al, Ca e Fe complementam à mineralogia predominante da estação #24, (Fig. 6.10). Silicato associado com Mg, Mn e Fe foram identificados na estação #26 à profundidade de 27 metros. O mapa de distribuição elemental demonstra que O, Mg, Si, Mn e Fe são os constituintes químicos principais da mineralogia desta estação.

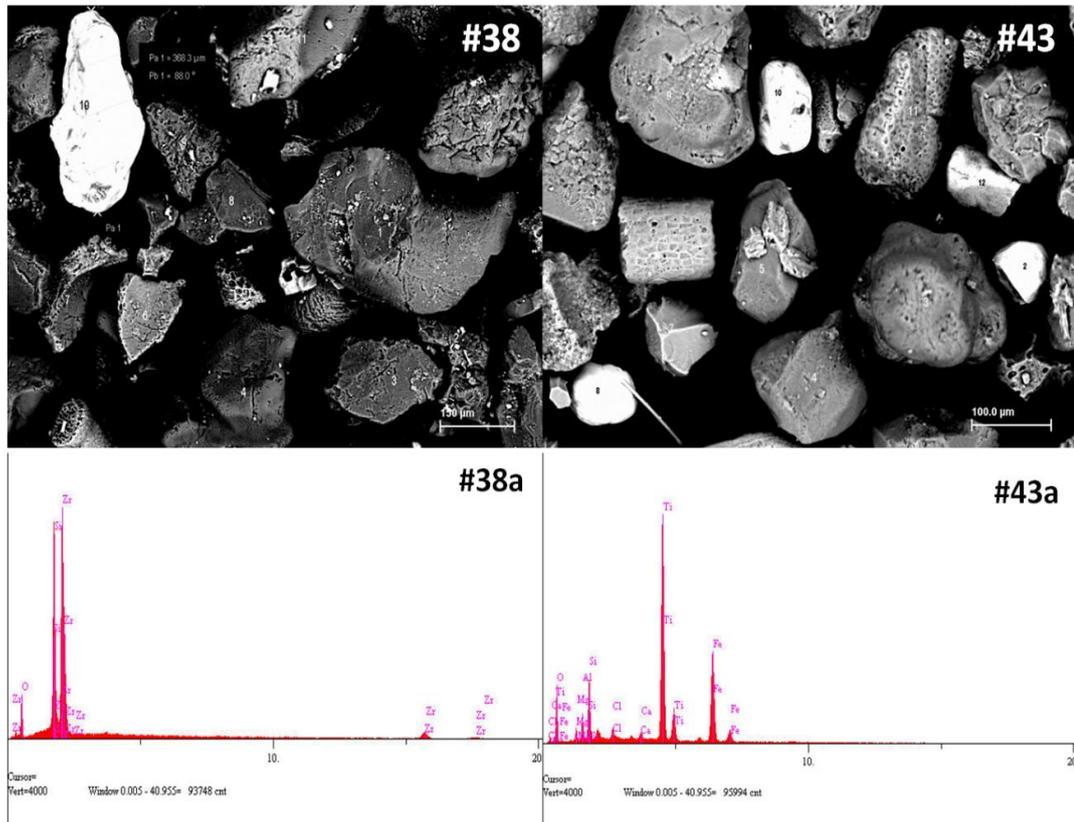
Figura 6.10. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEImagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. A estação #24, e formada por silicato de magnésio, manganês e ferro acima à esquerda. Cristais de Ilmenita e zirconita destacadas pela cor branca completam a mineralogia desta estação Figura 24a acima à direita. Os mapas de distribuição dos elementos abaixo à direita mostram que o Mg, Mn e o Fe fazem parte da estrutura mineralógica do silicato da estação #26 à esquerda.



A mineralogia siliciclástica da plataforma Oeste do Ceará é representada predominantemente pelo quartzo SiO_2 , zirconita ZrSiO_4 e ilmenita FeTiO_3 (Fig. 6.11). Cristallitos de quartzo com hábito sudétrico, semiarredondado são predominantes na estação #38, associados com cristais de zirconita medindo 368 µm em seu eixo maior. Na estação #43, o óxido de titânio e ferro foi identificado com maior frequência associado ao quartzo. Estas duas estações estão localizadas nas

proximidades dos paleocanais dos rios Acaraú e Coreau, identificados anteriormente através de imagens de satélite (MONTEIRO, 2011).

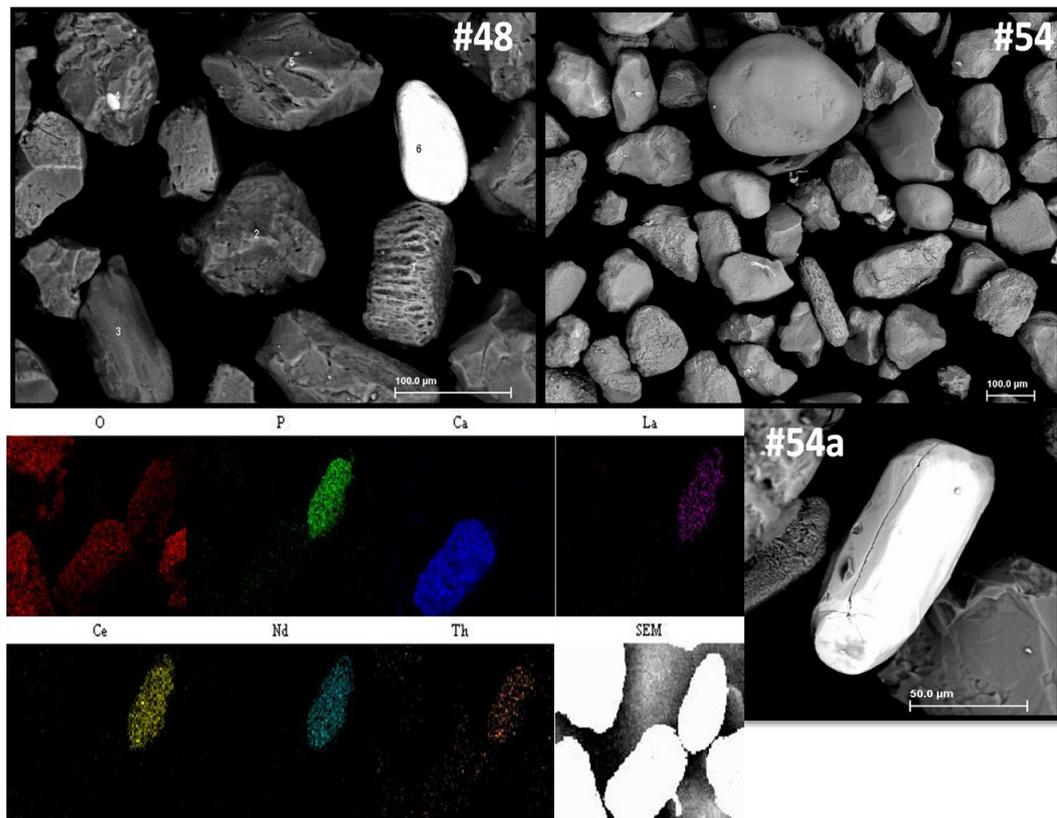
Figura 6 11. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará, Estações #38 e #43. Cristal de zirconita acima à esquerda #38 e ilmenita acima à direita #43. Os espectros de energia dispersiva revelam Si, Zr e o Ti, Fe, Si e Al como elementos majoritários da zirconita e ilmenita respectivamente.



Cristalitos de quartzo anédricos, angulosos, formam a mineralogia da estação #48 localizada nas proximidades da foz do rio Parnaíba plataforma continental do Estado do Piauí (Fig. 6.12). Elementos terras raras (ETRs) constituídos quimicamente de O, P, La, Ce, Nd e Th, foram identificados associados com cristalitos de quartzo. O mapa de composição elementar sugere a monazita como mineral mais provável, haja vista sua associação com o fósforo. A monazita é a principal fonte natural de tório, ocorre geralmente como mineral acessório de rochas ígneas alcalinas e carbonatitos, sendo encontrada também em depósitos sedimentares tipo pláceres marinhos (BAPTISTA NETO *et al.*, 2004). Jazidas de ilmenita, zircão e monazita tem sido estudada em várias regiões da plataforma continental interna brasileira, visando à identificação de metais de valor econômico como: Ti, Zr, La, Nd e Th. Atividades de extração destes metais são realizadas

atualmente na zona costeira da Paraíba, Bahia, Espírito Santo e Rio de Janeiro (SOUZA, 2010). Seixos de quartzo semiesféricos e semiangulosos constituem mineralogia da estação #54, situada na zona costeira Leste do Estado do Maranhão. Cristal euédrico de zirconita, medindo 95,5 µm em seu maior eixo foi identificado também nesta estação de amostragem pela microanálise SEM/EDS. A morfometria destes cristalitos de quartzo sugere uma distancia relativamente longa da área fonte destes sedimentos, provavelmente transportados através das descargas fluviais do rio Parnaíba para plataforma continental.

Figura 6 12. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEImagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Quartzo e ETRs na estação #48 acima à esquerda. Os mapas de distribuição elemental abaixo à esquerda mostram a sobreposição espacial do P, La, Ce, Nd e Th na estrutura da monazita. Na estação #54, plataforma continental Leste do Maranhão, cristalitos de quartzo semiesféricos acima à esquerda e cristal de zirconita abaixo à direita.

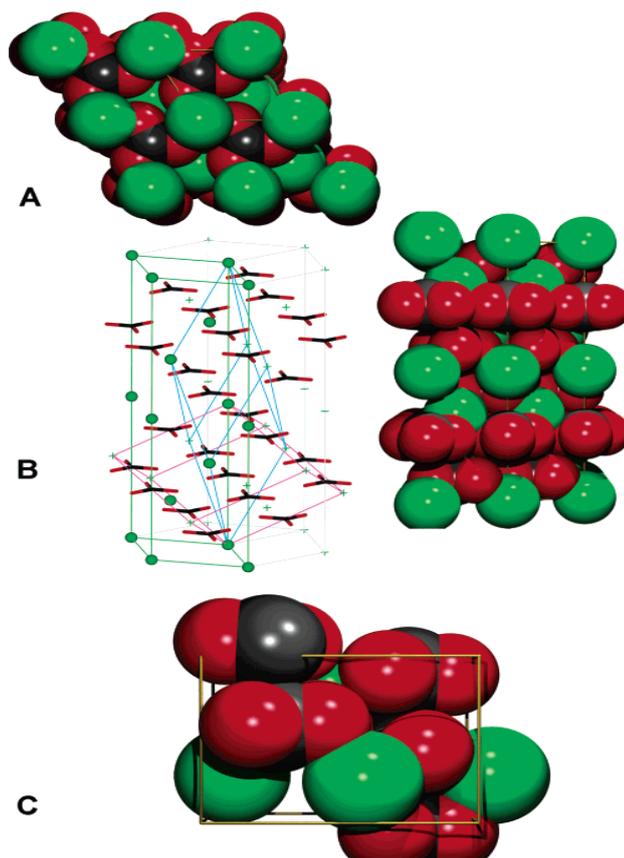


6.4 – As fases de minerais carbonáticos nos sedimentos da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (CE-PI-MA)

Os minerais carbonáticos mais importantes em sedimentos marinhos são os polimorfos calcita e aragonita. Diferenças na composição química e dos sistemas cristalográficos permitem individualizar as diferentes fases dos minerais

carbonáticos. Embora tenham a mesma composição química, estes minerais apresentam sistemas cristalográficos diferentes. A calcita se cristaliza no sistema hexagonal e aragonita no sistema ortorrômbico. A calcita pode conter quantidades de Mg^{2+} variáveis de (10 a 30 %), conhecida genericamente de calcita magnesiânica (MORSE, 2003). A estrutura cristalina de carbonatos é relativamente simples, particularmente quando comparado com óxidos, silicatos e outros minerais (Fig. 6.13). Apesar da sua simplicidade estrutural, os processos de formação destes minerais no ambiente de sedimentação oceânicos são bastante complexos (STANLEY & HARDIE, 1998; HOVER *et al.*, 2001).

Figura 6 13. Células unitárias de minerais carbonáticos (Ca em verde, C em preto, O em vermelho): (A) célula unitária hexagonal de calcita, visão abaixo do eixo C, mostrando coordenação dos átomos de oxigênios pertencentes diferentes grupos carbonato. (B, esquerda) a relação de células unitárias hexagonais e romboédrica (linhas verde e azul, respectivamente, c-eixo vertical). (C) célula unitária ortorrômbica de aragonita.



Fonte: MORSE *et al.* (2007)

A plataforma continental Nordeste Equatorial brasileira representa um dos maiores ambiente de deposição carbonática do mundo localizado entre as latitudes de (0° a 15° S) (Carannante *et al.*, 1988; Dias, 2000). Nas regiões Norte, Nordeste e Leste, mais precisamente do rio Pará até as proximidades de Cabo Frio,

predominam sedimentos formados por algas calcárias vermelhas da família *Corallinaceae*, com predomínio do gênero *Lithothamnium*, seguidas de algas verdes, dos gêneros *Halimeda*, *Udotea* e *Penicillus*. Outra espécie de alga marinha abundante nas regiões costeiras do Nordeste brasileiro, em particular *Halimeda opuntia*, foi estudada em relação com sua abundância em uma formação recifal na costa do Rio Grande do Norte (CARNEIRO, 2011). Essas algas crescem em ambientes formados com substratos consolidados, como por exemplo, os recifes que se desenvolveram na plataforma continental e próximos a zona costeira dessa região. De modo geral, ao longo da margem continental do Brasil, as ocorrências mais contínuas encontram-se em regiões com pouca profundidade, águas relativamente quente, com temperaturas entre (25 °C e 39 °C) e salinidade de até 38 ‰ (CAVALCANTI, 2011). A (Fig. 6.14) exemplifica dois dos principais tipos de algas calcárias que se desenvolveram ao longo da plataforma continental do Ceará.

Figura 6 14. (a) Filmagem obtida por (ROV), nos bancos de *Halimeda incrassata* na plataforma continental Leste do Ceará. (b) Cascalho de *Halimeda*. (c) Cascalho de algas coralíneas do gênero *Lithothamnium* da plataforma continental Oeste do Ceará.

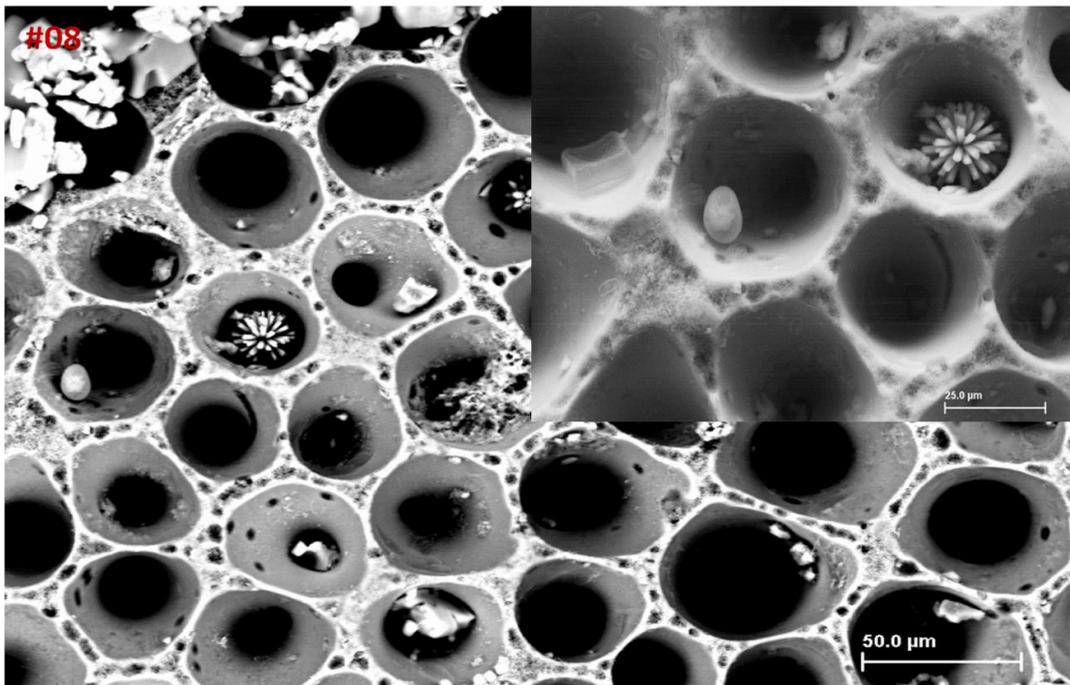


Fonte: (Monteiro, 2011; Aguiar et al. 2013)

Seguimentos de alga calcária do gênero *Halimeda incrassata*, com diâmetro de 2,7 mm, foi identificado na estação #08. Sua composição química é

formada de C: 9,5 wt%, O: 48,3 wt%, Mg: 1,9 wt%, Cl: 2,4 wt%, e Ca: 38 wt%. Aragonita com filamentos fibrosos, hábito radial divergente, formada de CaCO_3 puro, foi identificada nos interstícios algálico. Cristalito constituído de C, O, Mg, Si, S, Cl, K e Ca, além de bioclastos silicosos e diatomáceas, foram observados aderidos às estruturas do seguimento carbonático algálico. Aragonita com hábito radial divergente foi identificada a 42 metros de profundidade, estação #10. O espectro de raios X identificou uma fina camada de silício aderida aos filamentos deste cristal, certamente oriundo da decomposição de organismos silicosos, provavelmente diatomáceas (Fig. 6.15 e 6.16).

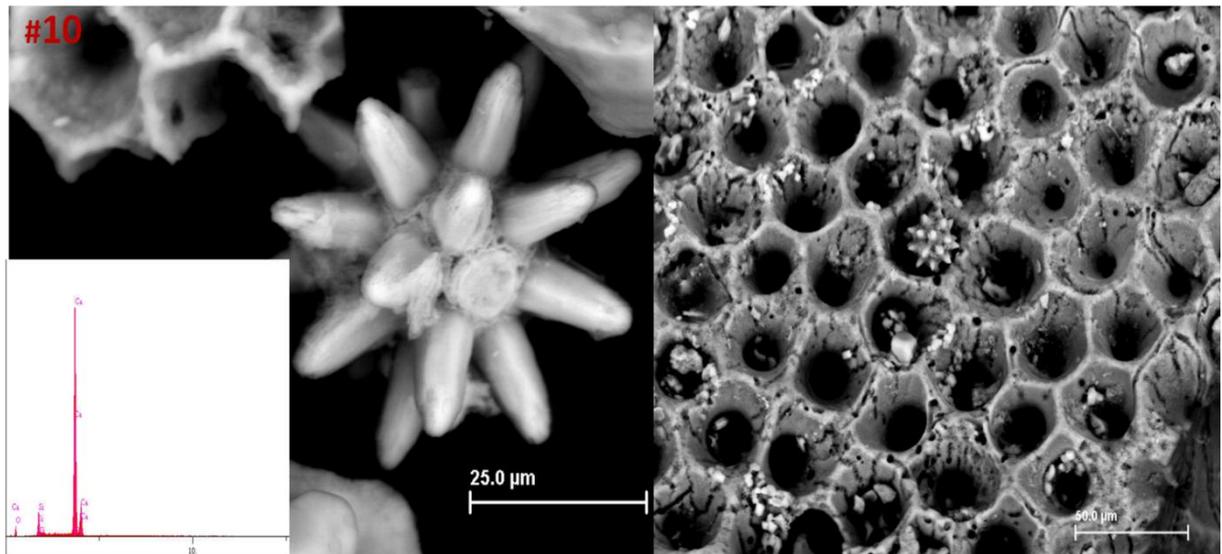
Figura 6 15. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará, Estação #08. Seguimento de *Halimeda incarssata*, com diâmetro de 2,7 mm. Imagem em SE acima á direita mostrando aragonita com filamentos fibrosos e bioclastos silicosos.



As algas calcárias são organismos que acumulam carbonato de cálcio em suas estruturas, sendo composta predominantemente de carbonato de cálcio e magnésio além de outro elementos químicos como silício, estrôncio e potássio em menor proporção. As algas verdes calcificadas, do gênero *Halimeda*, podem crescer em vários ambientes, desde recifes turbulentos de pouca profundidade, lagoas profundas e no fundo dos recifes, muitas formas eretas podem crescer sobre sedimentos inconsolidados ou sobre substratos duro. Essa espécie de alga é composta de segmentos com junta calcificada e unidos por agulhas de aragonita e

dependendo do grau de desarticulação e desintegração do esqueleto, o sedimento oriundo dessas algas pode variar de cascalho à lama calcária (HOVER *et al.*, 2001).

Figura 6 16. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará Estação #10. Seguimento de *Halimeda incarssata*, acima com. Notar cristal de aragonita inserido nos interstícios do seguimento algálico. Aragonita com hábito radiado divergente abaixo. Os espectros de energia dispersiva revelaram uma fina camada de Si aderidos na superfície do cristal.



Existe atualmente um suporte teórico substancial disponível na literatura para o entendimento geral de crescimento de cristal. Este conhecimento deriva do domínio prático em controlar os rendimentos nas reações dos processos químicos em reatores e cristalizadores industriais. No entanto, a aplicação deste entendimento para reações de precipitação envolvendo minerais de carbonato na água do mar é bastante limitado. O comportamento e a reatividade das fases aragonita e calcita magnésiana da água do mar são fortemente influenciadas pelos mecanismos e reação de superfície ainda incompreendida da potencial formação destas fases minerais. Por outro lado, o volume de precipitação de carbonato na água do mar em regiões tropicais é predominantemente biogênico e/ou esqueletais, onde, organismos podem controlar os processos de precipitação e o crescimento de cristais conhecido como a biomineralização. Estes processos diferem significativamente daqueles previstos pelo conhecimento prático sob-riguroso controle inorgânico laboratorial (MORSE *et al.*, 2007).

Imagens obtidas com SEM através de elétrons secundários da superfície exterior de um segmento *Halimeda* preservado, no banco das Bahamas, mostra uma

série de depressões em forma de taça, com um canal central que contém filamentos intersticiais. As depressões são revestidas com uma rede de cristalitos de aragonita interligados, que se estendem nos espaços intersticiais e nos poros. Análise de seções transversais dos seguimentos quebrados de *Halimeda* mostraram a presença de cristais euedrais, prismáticos nos espaços intersticiais destes seguimentos. É comum a presença de cristais pseudosexagonais geminados, associados às formas prismáticas. A retenção de CO₂ durante o processo de fotossíntese favorece a modificação do pH e a formação da aragonita nos espaços intersticiais dos seguimentos dessa algas. O produto excedente de CO₂ irá funcionar como núcleo de precipitação adicional de aragonita com taxas significativas de calcificação que pode ser observado até mesmo em plantas mortas (MACINTYRE; REID, 1995; HOVER *et al.*, 2001).

Aragonita com hábito radial divergente, cristais com extremidades em forma de agulhas, são predominantes nas frações sedimentares menores que 62 µm, e as duas principais fontes de aragonitas com esta morfologia são geralmente algas calcárias e precipitados inorgânicos (MORSE, 2003). Vale salientar que os resultados obtidos neste estudo foram realizados na fração sedimentar de até 2 mm, visando a ampla avaliação da morfologia e morfometria dos sedimentos em diferentes frações granulométricas. Determinações na fração fina do sedimento 62 µm, poderão ratificar a predominância de aragonita sobre a calcita nos sedimentos carbonáticos formados a partir dos seguimentos de *Halimeda*, ao longo da costa Nordeste semiárido brasileiro.

No entanto as formas de cristalitos de aragonitas prismáticas e alongadas descritas para o Banco das Bahamas conforme discutido acima, não foram observadas ao longo da (PNEB) CE-PI-MA e as formas predominantes aqui foram as pseudosexagonais ou provavelmente geminadas. Estes resultados sugerem que as fases carbonáticas existentes em sedimentos de plataforma marinha rasa de regiões tropicais apresentam morfometria bastante singular. Aragonitas com hábito e composição químicas similares as observadas neste estudo, foram obtidos em sedimentos da porção Norte da plataforma continental Leste do Brasil, através da microscopia eletrônica de varredura (AGUIAR *et al.*, 2014).

A sedimentação carbonática da plataforma continental Leste do Ceará é bastante heterogênea quando avaliada pela microscopia analítica SEM/EDS. Bioclastos depositados sobre sedimentos siliciclásticos foram identificados na

estação #02, à profundidade de 18 metros (Fig. 6.17). A composição química destes sedimentos é formada de C: 9,2 wt%, O: 54 wt%, Mg: 3,6 wt%, Al: 1,2 wt%, Si: 6,04 wt% e Ca: 25,2 wt%. O mapa de distribuição elementar demonstra que o C e Ca são os constituintes majoritários do material biodetrítico, O e Si são principais componentes do material siliclástico subjacente e o Mg distribuído de forma difusa associado aos carbonatos.

Cristais de calcita euédricos foram identificados associados com cristalitos carbonatos estação #03. Aragonita com hábito radial divergente foi identificada na estação #04. Estrutura exótica associada com cristais de calcita e biodetritos foram identificadas na estação #06, próximo à linha de costa. A composição química mostrada através dos mapas de distribuição elementar demonstra que o O, Mg e Ca são predominantes e o Si em menor proporção (Fig. 6.18).

Figura 6.17. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEImagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará, Estação #02. Bioclastos carbonáticos acima à direita. Imagem em SE, acima à esquerda. Os mapas de distribuição de elementos mostram C, Mg e Ca sobreposição na estrutura do silicato formado de O, Si e Al.

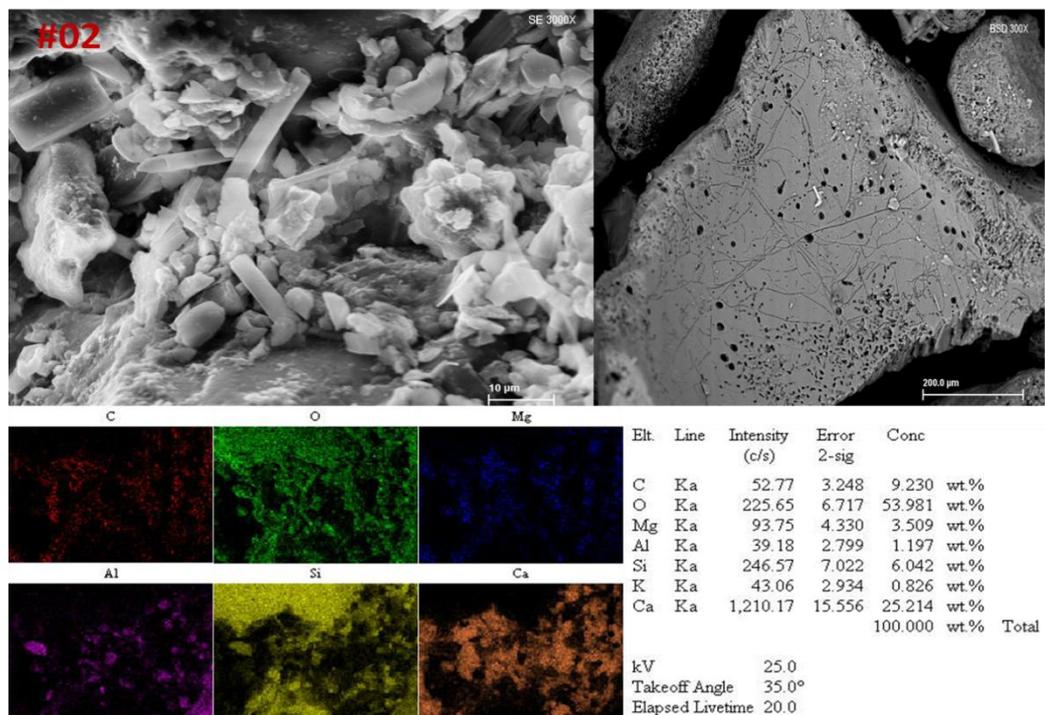
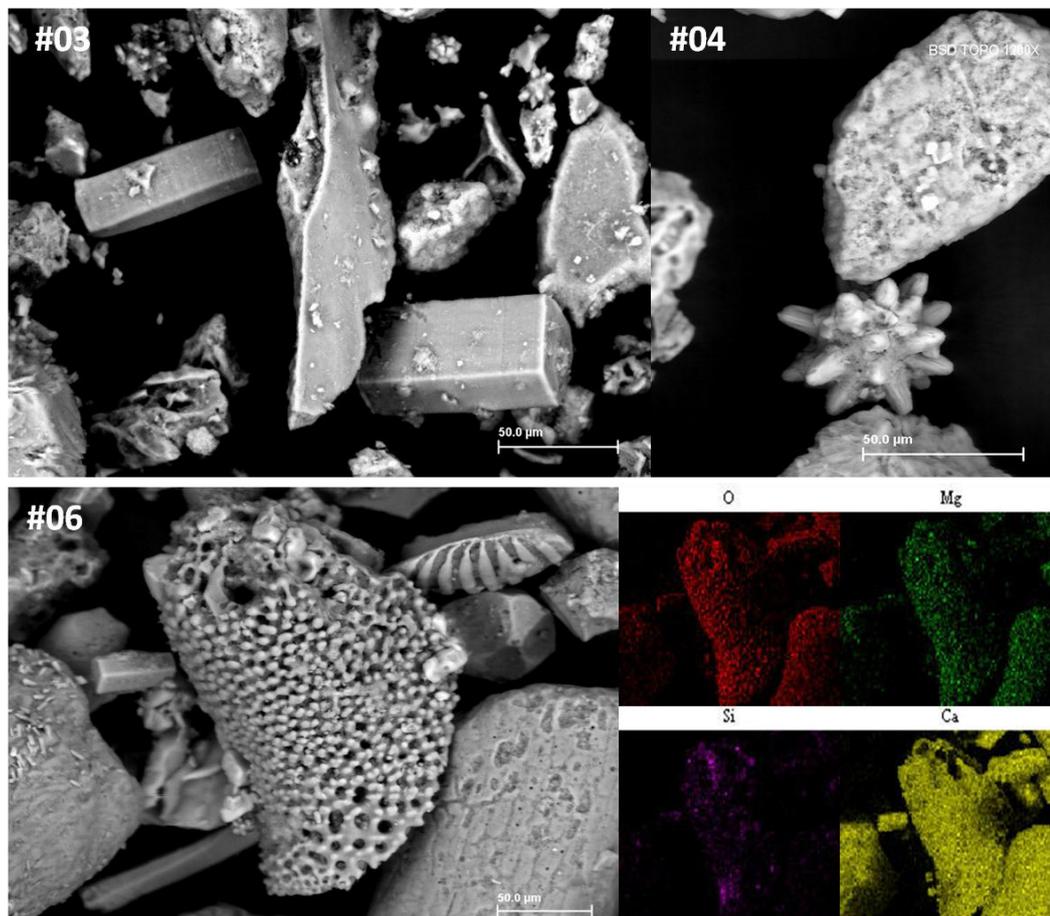
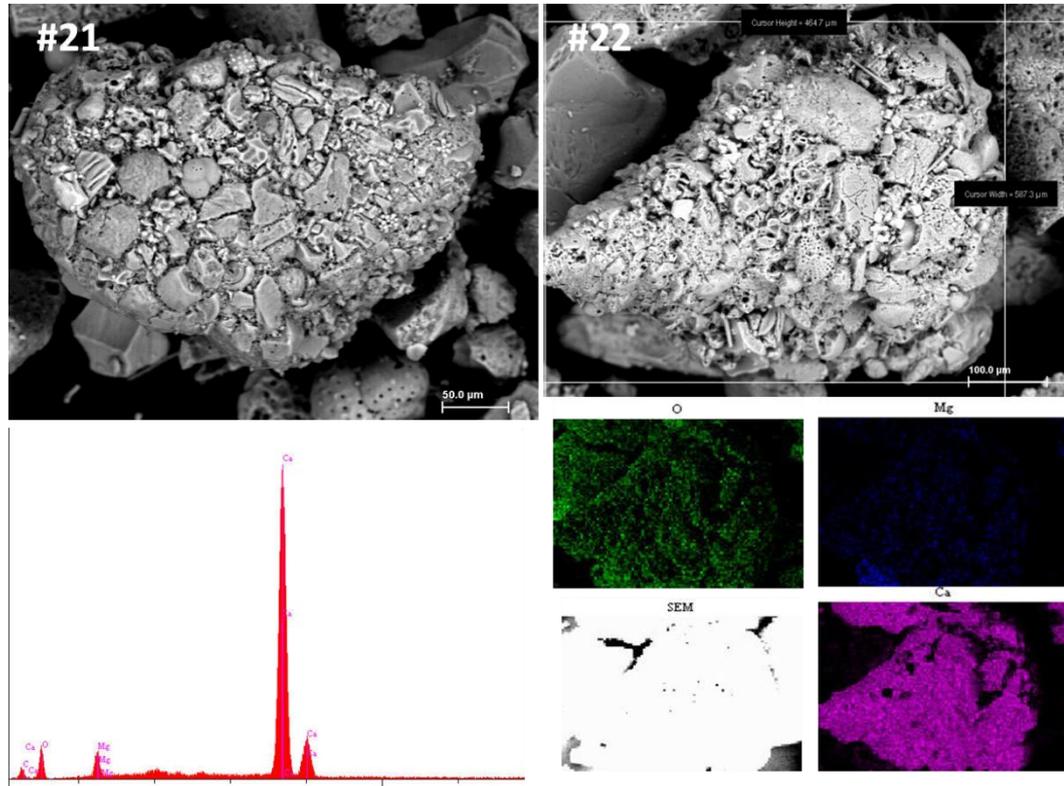


Figura 6 18. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Cristais de calcita associados com cristálicos carbonáticos na Estação #03, acima à esquerda. Aragonita com hábito radial divergente acima à direita Estação #04. Estrutura exótica, bioclásticos e cristais de calcitas euédricos na Estação #06 abaixo à esquerda. Os mapas de distribuição de elementos mostram que O, Mg e Ca como constituintes químicos majoritário e o Si em menor proporção.



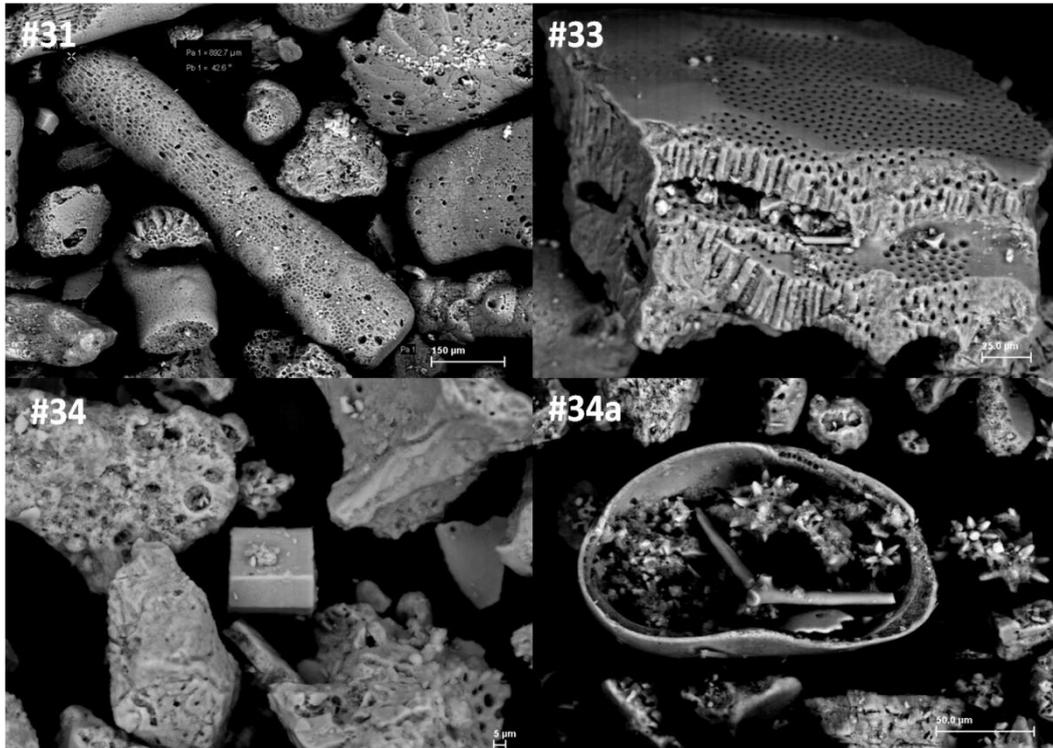
Agregados policristalinos foram identificados na porção central da PCCE, estação #21 e #22, a profundidades de 58 e 60 metros respectivamente. O espectro de raios X permitiu a identificação de C, O, Mg e Ca para estação #21. Embora estes sedimentos carbonáticos apresentem diferenças texturais e morfológicas entre si, os resultados obtidos a partir do mapa de distribuição elementar, ratifica o Ca como constituinte majoritário, O e Mg intermediário e o C com sinal difuso ao longo da estrutura sedimentar, sugerindo a mesma composição química e processo de formação similar para este setor da costa do Ceará (Fig. 19).

Figura 6 19. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Agregados carbonáticos policristalinos, Estação #21 acima à esquerda e #22, acima à direita. Os espectros de energia dispersiva revelam C, O, Mg e Ca como elementos majoritários. Os mapas de distribuição de elementos mostram O, Mg e o Ca na constituição química destes agregados.



Fragmentos biogênicos, com morfometria heterogenia, constituído predominantemente de Ca e Mg, foram identificados na estação #31 a 06 metros de profundidade, localizada na plataforma Oeste do Ceará. Estrutura carbonática biogênica com altura de 106 µm, largura de 246,3 µm foi identificada na estação #33, com profundidade de 45 metros. Cristal de calcita euédrico medindo 36 µm, em seu eixo maior coexistentes com outros cristalitos carbonáticos. Aglomerado de aragonitas com hábito radial divergente, juntamente com estrutura semicircular carbonática, complementam a mineralogia da estação #34, com profundidade de 50 metros (Fig. 6.20).

Figura 6 20. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Bioclastos carbonáticos acima á esquerda, Estação #31. Estrutura bioconstruida acima á direita, Estação #33. Cristal de calcita com hábito euédrico, associados com bioclastos carbonáticos abaixo á esquerda, Cluster de filamentos acircular de aragonita á direita Estação #34.



Na plataforma Oeste do Ceará estruturas carbonáticas, provavelmente bioconstruídas, alongadas e empilhadas, medindo cerca de 54,7 µm, foram identificados na estação #38. Cristalitos com 254,1 µm de largura e 183,3 µm de altura na estação #41. Calcitas com hábito euédricos medindo cerca de 141,5 µm e 278,4 µm respectivamente, coexistentes com bioclásticos carbonáticos, compõem a mineralogia da estação #44, à profundidade de 30 metros na divisa da plataforma do Ceará com o Piauí. Na plataforma Leste do Estado do Maranhão a 45 metros de profundidades na estação #52, foi identificado cristal euédrico de calcita medindo 140,4 µm em seu eixo maior e 15,6 4 µm na face do cristal (Fig. 6.21).

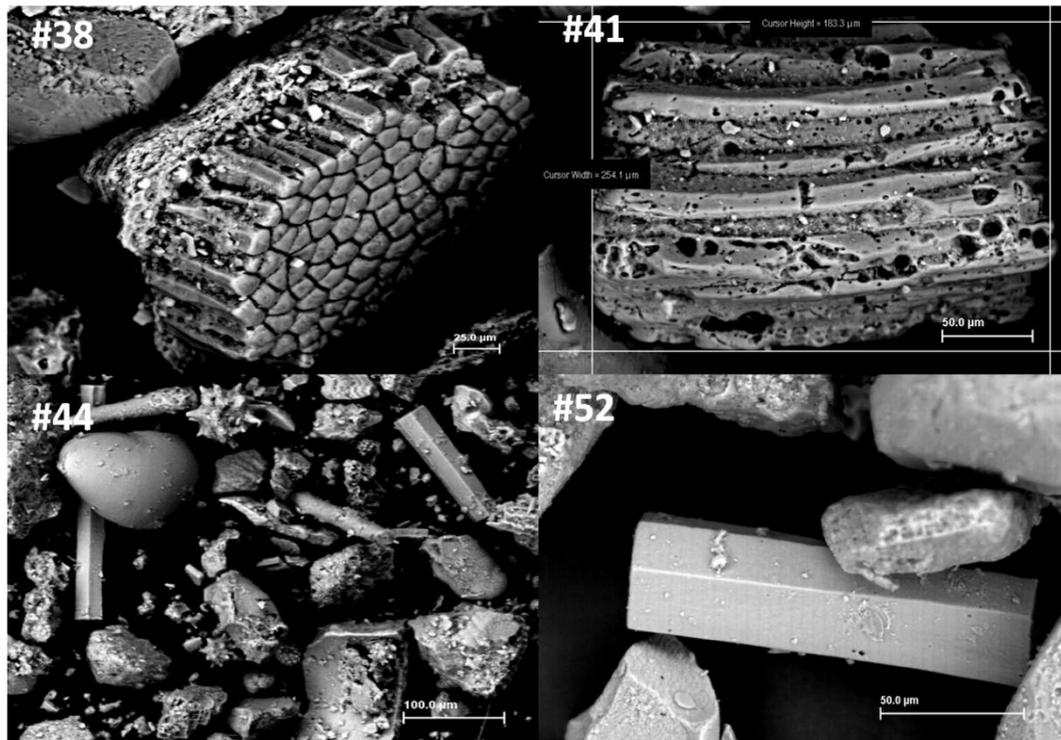
A sedimentação carbonática marinha, autóctone e biogênica pode ser classificada como; estruturas bioinduzidas ou bioconstruídas. As estruturas sedimentares formadas a partir da bioindução são representadas pela sedimentação carbonática associada com sedimentos fosfáticos, formados pelo metabolismo de organismos fotossintetizantes (cianobactérias). Por outro lado, as estruturas bioconstruídas são representadas em geral, pelos recifes de corais, algas vermelhas e estromatólitos (GIANNINI; RICCOMINI, 2000).

Os recifes são estruturas carbonáticas autóctone bioconstruídas a partir de organismos unicelulares que secretam o carbonato de cálcio nas águas marinhas de plataforma rasa. Apresenta morfologia em geral arredondada, na forma de atol ou de cristas alongadas paralelas a linha de costa, com extensão de até dezenas de quilômetros Press *et al.* (2006). Já os estromatólitos são exemplos de estruturas sedimentares formadas de carbonato de cálcio, pelo processo de bioconstrução, a partir da ação química microbiana de organismos unicelulares, (cianobactérias, algas e fungos) em ambientes de sedimentação marinho rasos, presentes desde o Arqueano até os dias atuais. Apresentam diversas morfologias, com variações colunares, em forma de domos e estratiformes. Exemplares destas bioconstruções na costa brasileira, do período Holocênico, foram descritos na Lagoa Vermelha Rio de Janeiro (SILVA E SILVA *et al.*, 2004).

Em termos de composição química as estruturas carbonáticas bioconstruídas observadas neste estudo, (Fig. 6.20 e 6.21) sugerem a formação de ambos, ou seja, recifes de corais e/ou estromatólitos. No entanto os recifes são estruturas carbonáticas bioconstruídas de grande extensão. Enquanto que, as bioestruturas carbonáticas colunares, alongadas e empilhadas obtidas pela microanálise (MEV/EDS), encontra-se em dimensões micrométricas, sugerindo dessa forma, a presença de estromatólitos nos sedimentos marinhos da plataforma Oeste do Ceará. Somente através de estudos cronológicos do regime de sedimentação, incluindo a datação de radioisótopo de ^{14}C em perfis sedimentares na PNEB, nos permitirão fazer maiores considerações sobre a formação das bioestruturas observadas neste estudo.

A presença de minerais carbonáticos em sedimentos marinhos com altos teores de Mg na sua composição química, por exemplo, dolomita indica uma composição química da água do mar diferente da atual e são associados aos ambientes marinhos antigos com idades Arqueanas ou Paleozoicas Morse *et al.* (2007). Um exemplo destes ambientes antigos na costa brasileira são os depósitos evaporitos de Lagoa Vermelha no litoral do Rio de Janeiro (VASCONCELOS *et al.*, 2006). Entretanto nos resultados obtidos neste estudo as proporções de Mg foram inferiores a 6,0 wt%, as razões CaO/MgO da ordem de cinco vezes, indicando dessa forma, uma sedimentação carbonática moderna para a plataforma continental Nordeste Equatorial do Brasil.

Figura 6 21. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Cluster de cristais de calcita acima á esquerda, Estação #38. Cristalito carbonático acima á direita Estação #41. Calcitas, aragonita e bioclastos carbonáticos abaixo á esquerda, Estação #44. Cristal de calcita com hábito euédrico, abaixo á direita, Estação #52, na plataforma continental Leste do Maranhão.



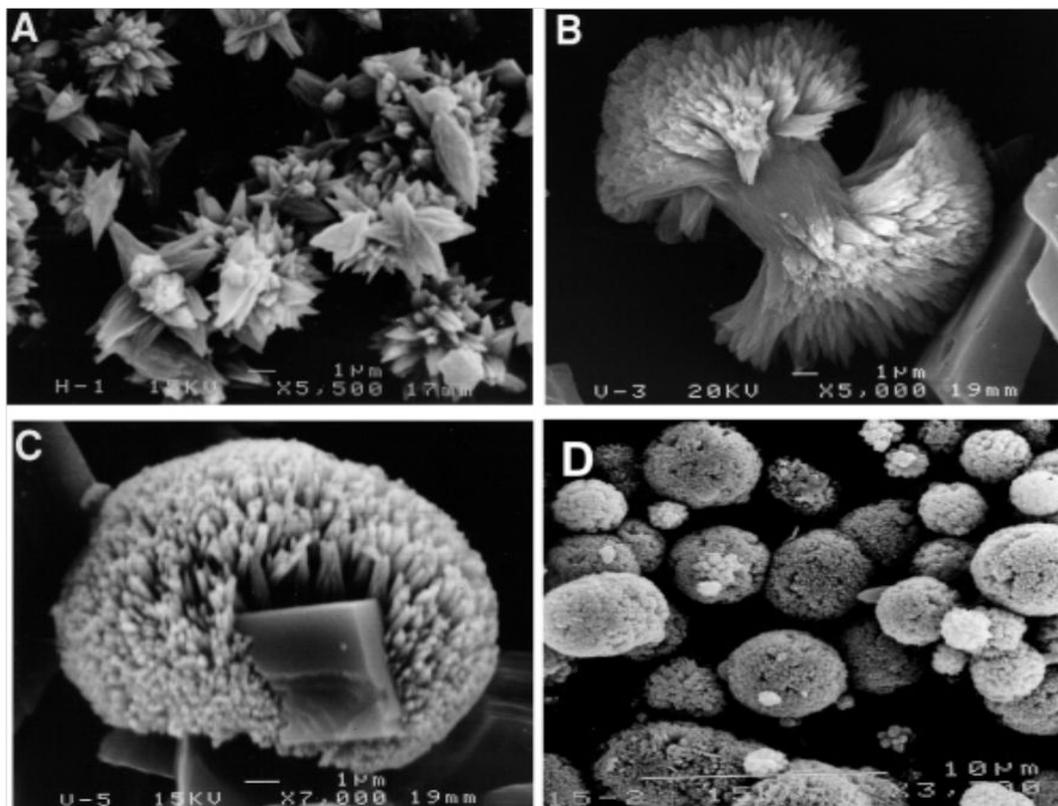
Os processos diagenéticos de minerais carbonáticos em ambiente marinho têm sido discutidos por diversos autores. Um estudo da distribuição cronológica de calcitas e aragonitas marinhas foram realizados com base nas mudanças de composição química da água do mar (HARDIE, 1996; STANLEY; HARDIE, 1998). Segundo estes autores as mudanças ocorreram a partir da formação da própria crosta oceânica como consequência do contato direto de magmas basáltico com água do mar. Nos períodos de intensa formação da crosta, os basaltos das cordilheiras meso oceânica enriquecidos em Ca^{2+} em contato com águas marinhas ricas em Mg^{2+} entram em equilíbrio através da troca iônica pela absorção do íon Mg^{2+} e liberação do íon Ca^{2+} para as águas marinhas, promovendo a redução das razões Mg/Ca . A combinação do $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ também presente nas águas marinhas favoreceram a formação de calcitas com baixos teores de Mg^{2+} ou calcitas e aragonitas puras. Por outro lado, em períodos de menor intensidade de formação da crosta, ocorreu um acréscimos das razões Mg/Ca conduzindo a precipitação de calcitas com altos teores de magnésio ou magnesitas. Este modelo

explica as diferenças na composição química de calcitas e aragonitas marinhas, mas não explica os diferentes hábitos destes minerais em sedimentos carbonáticos.

Do ponto de vista cristalográfico a aragonita incorpora frequentemente o Sr^{2+} na sua estrutura cristalina, enquanto o Mg^{2+} está presente na estrutura da calcita (MORSE *et al.*, 2007). As razões Mg/Sr poderiam individualizar provavelmente as fases calcita/aragonita em sedimentos carbonáticos marinhas. A incorporação do Mg em carbonatos marinhas biogênicos permanece incompreendida em razão das diferentes formas de assimilação, ou seja, sua presença pode está relacionada ao mecanismo cristalográfico ou através dos processos de incorporação metabólicos por organismos marinhos tais como: corais, equinóides, moluscos, foraminíferos bentônicos e algas calcárias que secretam carbonatos na formação de suas estruturas esqueléticas. Estudos consistentes sobre o processo de incorporação de Mg e Sr em carbonatos marinhas da costa Nordeste semiárida do Brasil são inexistentes na literatura, não permitindo dessa forma fazermos maiores considerações sobre o comportamento destes elementos químicos nas fases minerais carbonáticas identificadas nos sedimentos da PNEB (CE-PI-MA).

Estudos experimentais sobre os fatores que controlam as diferentes fases de precipitação de carbonato de cálcio a partir da água do mar, sob diferentes condições de temperatura e composição química foram realizados por (Mucci, 1987 e Morse *et al.*, 2007). Segundo este estudo, a precipitação da calcita ocorre com temperaturas entre 20 e 35 °C e as razões Mg/Ca cerca de 0,5. Aragonitas precipitam em temperaturas próximas de 25 °C e com razões Mg/Ca variáveis. A partir destes resultados, estes autores concluíram que as razões Mg/Ca e a temperatura controlam não só apenas a composição química dos minerais de carbonato de cálcio que se forma a partir de água do mar, mas também a morfologia das fases calcita e aragonita (Fig. 6.22). Vale resaltar que os estudos desenvolvidos em laboratórios são baseados nos princípios da termodinâmica com ênfase nos processos inorgânicos de formação de carbonáticos. Enquanto que os carbonatos biogênicos autóctones são predominantes em sedimentos marinhos modernos, principalmente ao longo da plataforma continental Nordeste Equatorial brasileira.

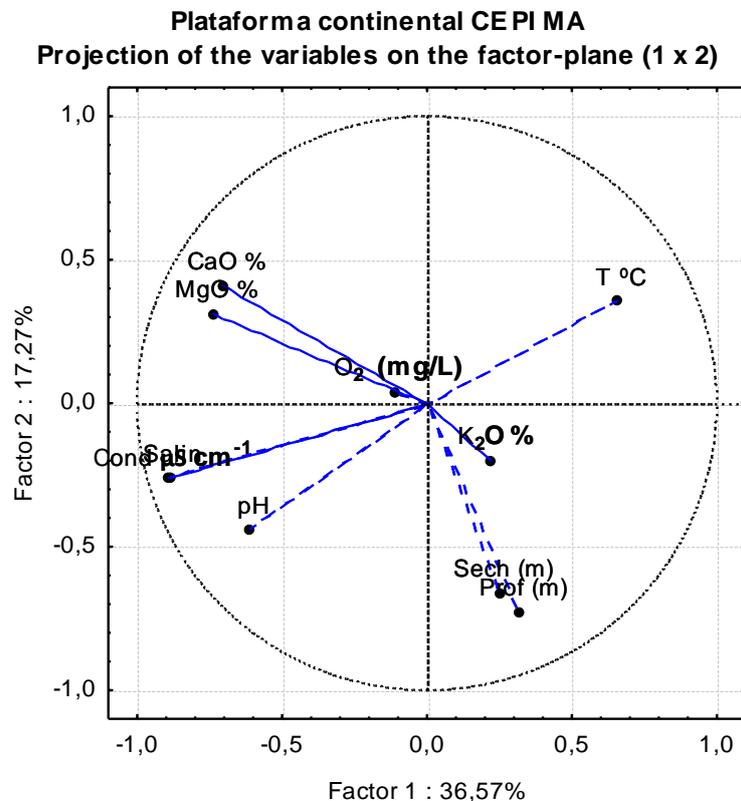
Figura 6 22. Microfotografias obtidas com Microscópio Eletrônico de Varredura de carbonato de cálcio precipitado a partir da água do mar, com razões Mg/Ca e temperaturas variáveis. (A) morfologia de aragonita em forma de agulhas em temperaturas superiores a 30 °C: (B) morfologia de aragonita em formato de "brócolis" em temperatura frias: (C) inicialmente cristal de calcita romboédrica e nucleação de agulhas de aragonita crescentes em água do mar, com baixa razão Mg/Ca e temperaturas frias: (D) esferas de aragonitas com hábito radial e fibrosas, com temperatura da água do mar variando de 15 °C a 25 °C.



Fonte: (MUCCI, 1987; MORSE *et al.* 2007)

Visando a obtenção das relações interelementares entre os parâmetros hidroquímicos: salinidade, temperatura, condutividade, oxigênio dissolvido e profundidade, com os minerais carbonáticos e siliciclásticos da (PNEB), foi aplicado à *análise de componentes principais* (PCA). A análise (PCA) permitiu a composição de dois eixos principais, responsáveis pela explicação de aproximadamente 54% da variância total (Fig. 6.23). Os resultados mostraram que os parâmetros hidroquímicos se mantiveram separadamente dos diversos minerais avaliados e não apresentaram uma relação direta entre as variáveis mensuradas na coluna d'água com o ambiente de sedimentação marinho. Marques *et al.* (2008), aplicaram a análise PCA na avaliação da mineralogia de diversas fácies sedimentares da plataforma continental Nordeste brasileira e observaram duas associações distintas. A primeira formada por CaO e MgO e, a segunda com Fe₂O₃, TiO₂ e Al₂O₃.

Figura 6 23. Análise de componentes principais PCA, aplicada aos os parâmetros hidroquímicos e aos minerais carbonáticos e siliciclásticos da plataforma continental do CE-PI-MA.



Resultados obtidos a partir da *cluster análise* (CA), em determinações elementares de alguns metais como: Al, Fe, Ba, Zn, Pb e Ca e Mg, nos sedimentos da plataforma continental do Rio Grande do Norte, foi observado fortes similaridades entre Ca e Mg, (AGUIAR *et al.*, 2012). Esses elementos químicos se mantiveram diferenciados das associações observadas por estes autores em relação com o conjunto de variáveis formadas pelos metais. Estes resultados demonstraram que as interpretações sobre os fatores que controlam a precipitação de minerais carbonáticos em laboratório, onde as condições de formação mineralógicas são rigorosamente controladas não se aplicam no ambiente de sedimentação marinha da plataforma continental Nordeste Equatorial do Brasil.

6.4.1 – Comparação entre processos de formação de minerais carbonáticos em diferentes regiões marinhas com características climáticas similares

Estudo comparativo entre as litofácies carbonáticas de idade Miocénica do Mar Mediterrâneo e a costa brasileira foi realizado segundo Carannante *et al.* (1988). Estes autores consideraram que estes dois ambientes marinhos apresentam

grande similaridade em termos de textura e composição sedimentar, idade e parâmetros ambientais como: circulação oceânica, salinidade, temperatura, profundidade, descargas fluviais, sólidos totais em suspensão e transparência. Estes autores afirmaram também que os parâmetros acima são considerados determinantes para o desenvolvimento da sedimentação carbonática marinha moderna.

A partir destas características a costa brasileira foi subdividida em zona tropical, de transição e em zona temperada. A área de estudo está localizada na região Nordeste semiárida da costa brasileira e apresenta grandes áreas de sedimentação carbonática análogas, as litofácies do Mediterrâneo. Valendo ressaltar que as águas das regiões tropicais apresentam temperaturas superiores às de regiões de clima subtropical ou temperado, como por exemplo, as que banham a costa do Mediterrâneo. Neste estudo foi identificado em alguns setores da plataforma continental, estruturas formadas de aragonitas com hábito similar as aragonitas encontradas nas litofácies carbonáticas da costa do Mediterrâneo e na costa Abu Dhabi, no golfo persico, (Fig. 6.24 e 6.25) descritas segundo (CANGEMI *et al.*, 2010; BATHURST, 1976).

Figura 6 24. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Notar, cluster de filamentos acircular de aragonita nas estruturas carbonáticas à direita.

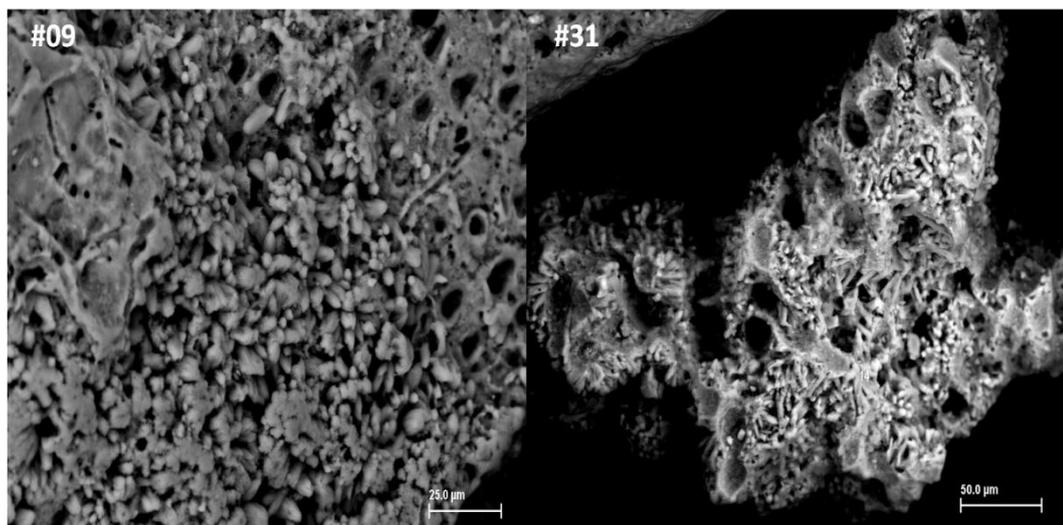
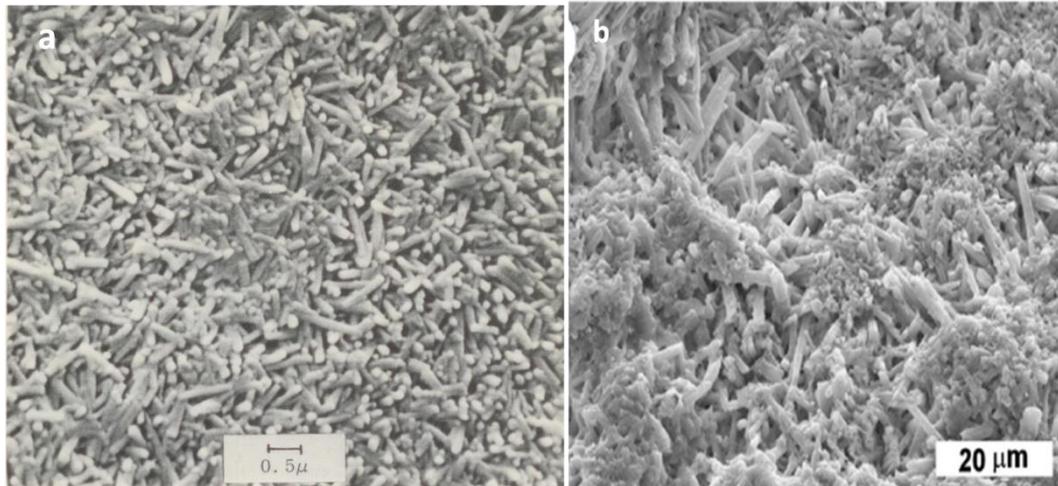


Figura 6 25. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV). (a) Cluster de filamentos acircular de aragonita á direita (Golfo pérsico); (b) estruturas formadas de aragonitas com hábito radial divergente em carbonatos da costa do Mediterrâneo.



Fonte: (BATHURST, 1976; CANGEMI *et al.*, 2010)

Estes resultados demonstraram que os minerais carbonáticos de regiões áridas ou semiáridas formados a milhares de quilômetros de distâncias apresentam semelhanças não só na morfologia, mas também na composição química e que as águas da costa Nordeste Equatorial do Brasil, apresentam as mesmas características ambientais como: salinidade, temperatura, aporte fluviais e transparência das regiões citadas acima.

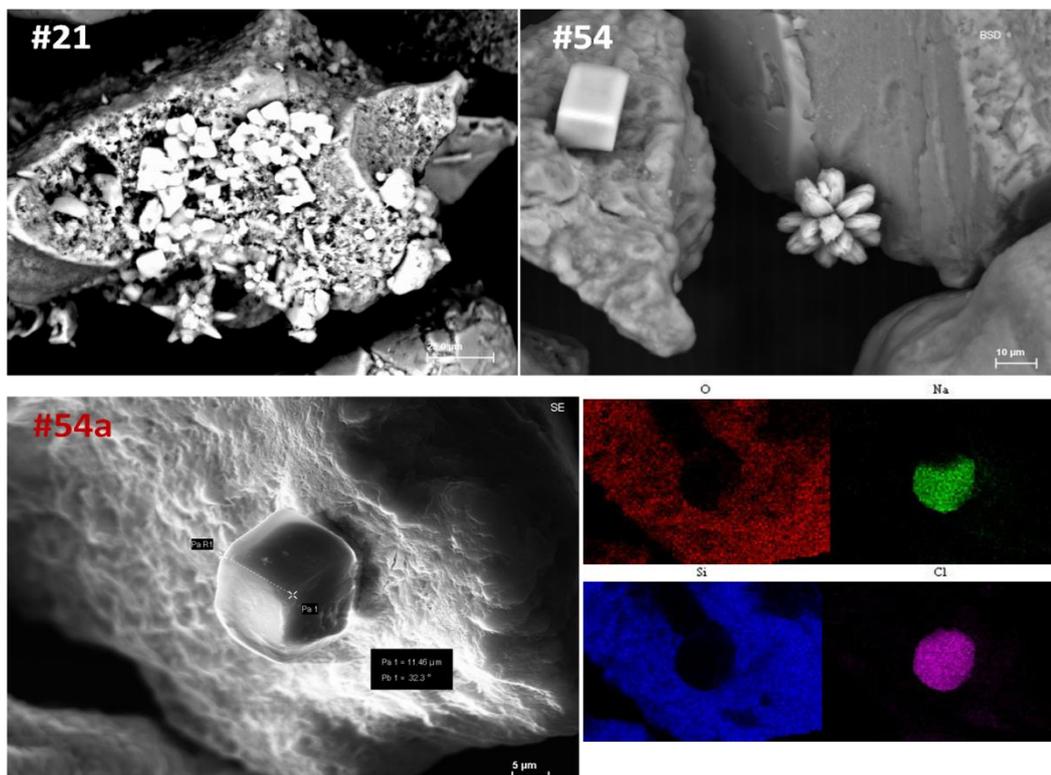
6.5 – Minerais autigênicos, sulfatos, haloides e sulfetos nos sedimentos da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (CE-PI-MA)

Os minerais autigênicos ou de precipitação química identificados através da microanálise de raios X foram halita (NaCl), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), barita (BaSO_4) e sulfeto de ferro formados pelas piritas framboidais (FeS_2). Halita, gipsita e barita são minerais constituintes de um grupo de rochas denominadas de evaporitos, existentes nas margens oceânicas, formadas a partir da evaporação e precipitação química inorgânica da água do mar. São formadas em regiões de clima árido, com pequeno aporte fluvial ou onde as conexões com o mar aberto são restritas (PRESS *et al.*, 2006). Esses minerais se cristalizam em uma serie sequencial observada em diferentes regiões do mundo inteiro, formada pela calcita CaCO_3 , Magnesita MgCO_3 , dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, gipsita $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, halita NaCl, silvita KCl e bichovita $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (JONES; DEOCAMPO, 2003). A descoberta desta sequencia de

precipitação destes minerais nas diversas regiões do mundo foi um dos importantes parâmetros para o entendimento de que a salinidade e composição química das águas dos oceanos são constantes por longos períodos da história evolutiva da terra (PRESS *et al.*, 2006). Diversos depósitos sedimentares evaporíticos modernos foram identificados ao longo da costa Leste brasileira (CAVALCANTI, 2011).

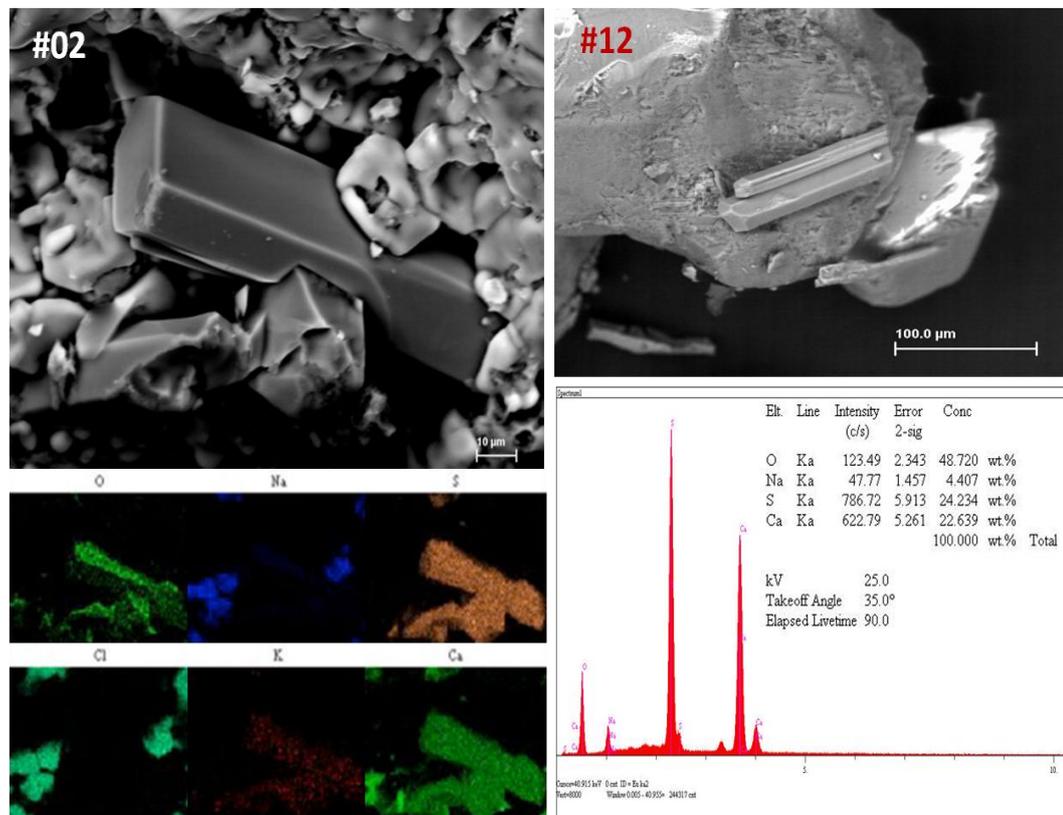
Cristais de halita foram identificados em diversos locais ao longo da costa do Ceará e Piauí, depositados sobre cristalitos de quartzo e/ou carbonatos. Alguns exemplares foram observados na plataforma do Ceará e Leste do Maranhão nas estações #21 e #54 respectivamente. Nos sedimentos da plataforma Setentrional da Ceará, cristais de halita subédrico foram encontrados aderidos a estruturas constituídas de carbonatos de cálcio a profundidade de 58m. Na costa Leste do Maranhão, estação #54 próxima a linha de costa, foram identificados cristais de halita com hábito cúbico. O espectro pontual revelou as proporções para Na: de 39 wt% e Cl: 61wt% neste cristal e o mapa de composição elementar demonstra a cristalização da halita sobreposta ao cristalito de quartzo (Fig. 6.26).

Figura 6 26. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEImagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Cristais de halita e aragonita sobre bioclasto carbonático acima á esquerda, Estação #21. Halita com hábito euédrico, abaixo á esquerda, Estação #54, na plataforma continental Leste do Maranhão. Os mapas de distribuição elementares mostram sobreposição da halita sobre o cristalito de quartzo.



A ocorrência de gipsita nos sedimentos da PNEB (CE-PI-MA) é mais restrita e foi identificada na costa Leste do Ceará na estação #02, na profundidade de 18m. Cristais com hábito subédricos foram identificados associados a outros cristalitos cuja composição química majoritária é formada de O, Na, S, Cl, K, e Ca. C Al e Mg apresentam-se difuso no agregado de cristais. O mapa químico evidencia claramente o O, S e Ca como constituintes principais do sulfato de cálcio. Na estação #12 com 08m de profundidade foram observados cristais prismáticos e alongados com hábito euédricos medindo 121 micrometros em seu eixo maior aderidos em cristalitos de quartzo. O espectro pontual identificou os elementos químicos O, Na, S e Ca como constituintes químicos principais e o mapa de distribuição elementar permitiu individualizar a gipsita do silicato (Fig. 6.27).

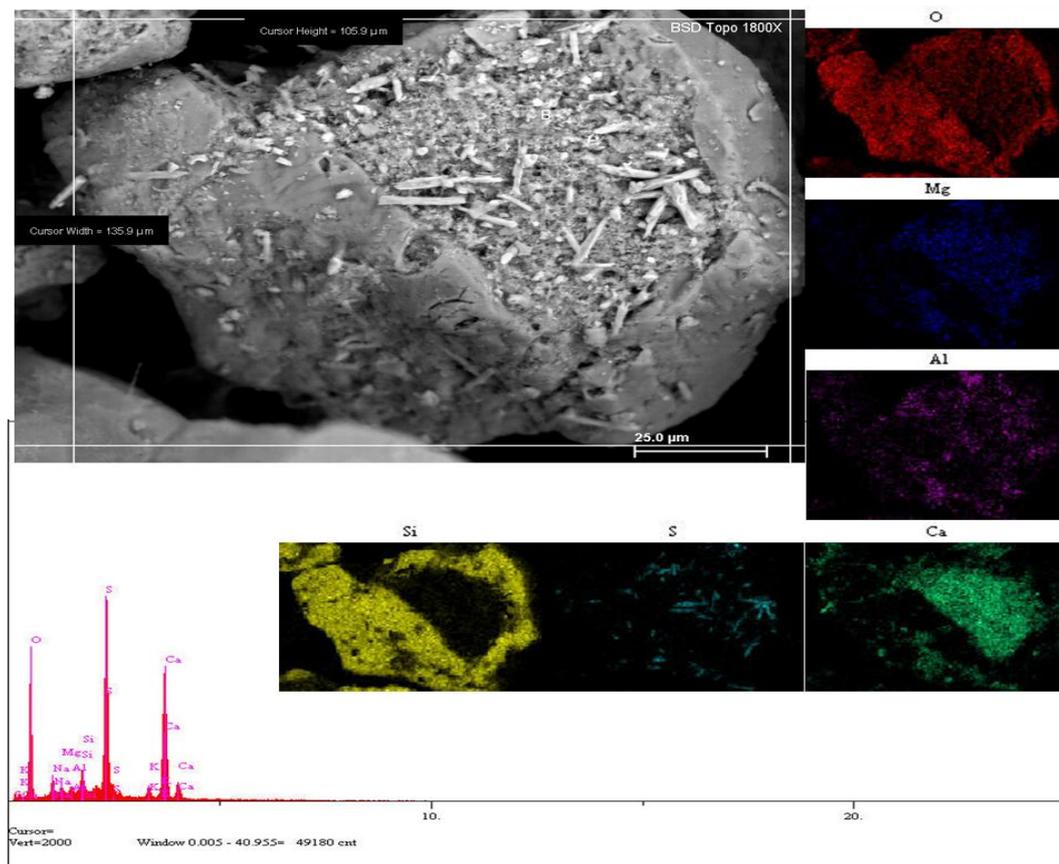
Figura 6 27. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEImagem) nos sedimentos na plataforma continental do Ceará. Cristais de gipsita associados com halita acima à esquerda, Estação #02. Os mapas de distribuição elementares mostram O, S, e Ca como constituintes majoritários e o K distribuído de forma difusa. Na Estação #12, acima à direita, o espectro pontual de energia dispersiva identificou O, Al, Si, S e o Ca como constituintes químicos majoritários.



Na costa Leste do Maranhão, na estação #52 com profundidade de 45m, cristalitos alongados de gipsita foram identificados distribuídos sobre um material de

preenchimento da cavidade do quartzo. O espectro de raios X juntamente com o mapa de sobreposição dos elementos químicos demonstrou que o Na, Mg, S, e Ca formam os componentes químicos do material de preenchimento depositado a pós a formação do cristalito de quartzo, enquanto que o O, Al, Si, e K correspondem aos constituintes naturais do silicato (Fig. 6.28). Estes resultados sugerem que os níveis do mar desta região já estiveram abaixo dos níveis atuais e o substrato sedimentar atualmente submerso, foi exposto ao intenso processo de evaporação favorecendo desse modo a formação destes minerais.

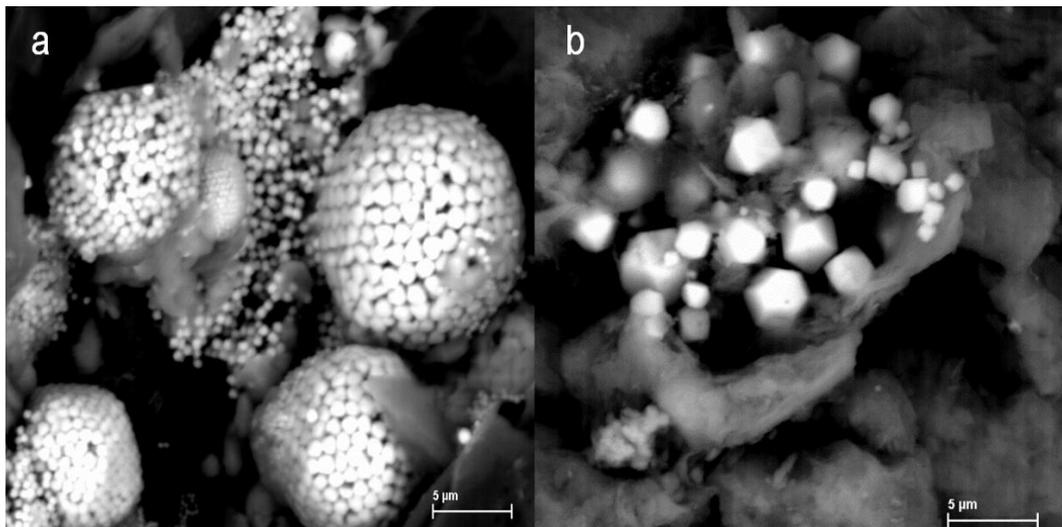
Figura 6 28. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEImagem) nos sedimentos na plataforma continental Leste do Maranhão. Cristalitos de gipsita como material de preenchimento acima á direita, Estação #52. Os espectros de energia dispersiva abaixo à esquerda identificarão O, Na, Mg, Al, Si, S, K e Ca como elementos químicos majoritários. Os mapas de distribuição elementares abaixo á direita, permitiram a individualização da gipsita e dos outros constituintes químicos da estrutura do silicato.



Sulfetos de ferro neoformados foram identificados em sedimentos superficiais da plataforma continental interna, em profundidade de 08 metros, nas proximidades do delta do rio Parnaíba, zona costeira do estado do Piauí. A morfologia das piritas observadas foram cristais com hábito cúbicos euédricos

isolados e na forma de framboídes, ambos envolvidos numa matriz de argilominerais cuja composição é constituída de Al, Si, Ca, Mg, K, C, Na e Cl (Fig. 6. 29). Framboídes são agregados esferoidais, equigranulares, de tamanho micrométrico formada de Fe e S. Esta morfologia de piratas é uma das formas mais comuns de minerais autigênicos normalmente encontrados em sedimentos marinhos e estuarinos enriquecidos em matéria orgânica Goldhaber (2003). Piratas framboídais foram identificadas recentemente em sedimentos estuarinos do rio Jaguaribe Ceará Nordeste brasileiro (MIGUENS *et al.*, 2011). Outro exemplo destes minerais em sedimentos da costa brasileira com as mesmas características morfológicas observadas neste estudo foram encontrados no estuário do rio Marapanim na costa do Pará região Norte do Brasil (VILHENA *et al.*, 2010).

Figura 6 29. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimage) nos sedimentos na plataforma continental do Piauí, Estação #49. (a) Framboídes de piratas á esquerda, (b) cristal com hábito euédrico á direita, ambos envolvidos em uma matriz formada por (Al, Si, Ca, Mg, K, C, Na e Cl).

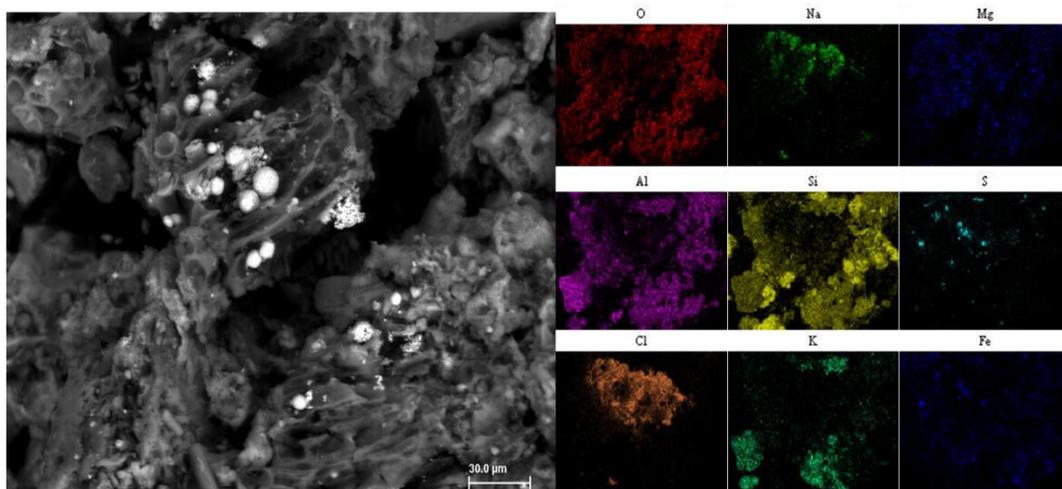


A imagem obtida através da microscopia MEV associada com os mapas de distribuição elementar demonstra que os elementos químicos O, Al, Si e K são os constituintes majoritários da matriz e o Na, Mg e Cl como minoritários. S e Fe estão distribuídos ao longo da amostra seguindo os sítios de formação dos framboídes (Fig. 6.30).

Os mecanismos de formação de piratas em sedimentos são relativamente complexos e envolve uma série de parâmetros que vão desde fatores considerados como condicionantes ambientais, além dos parâmetros limitantes aos processos

diagenéticos relacionados à gênese dos cristais de piratas. Salinidade, temperatura, potencial hidrogeniônico (pH) e a sulfato redução bacteriana (SRB) são exemplos de fatores condicionantes. Por outro lado, a disponibilidade do sulfeto de hidrogênio H_2S , a fração de ferro reativo e a matéria orgânica são os fatores limitantes a formação de piratas (GOLDHABER, 2003). Uma descrição detalhada sobre os mecanismos de formação de piratas podem ser observados nos estudos realizados por (OTERO *et al.*, 2003; NEUMANN *et al.*, 2005 e KU *et al.*, 2008).

Figura 6 30. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Piauí, Estação #49. Framboides de piratas disseminados na matriz de argilominerais á esquerda. Os mapas de distribuição elementares á direita, permitiram distinção da matriz argilosa, S e Fe seguem os sítios de formação dos framboides.

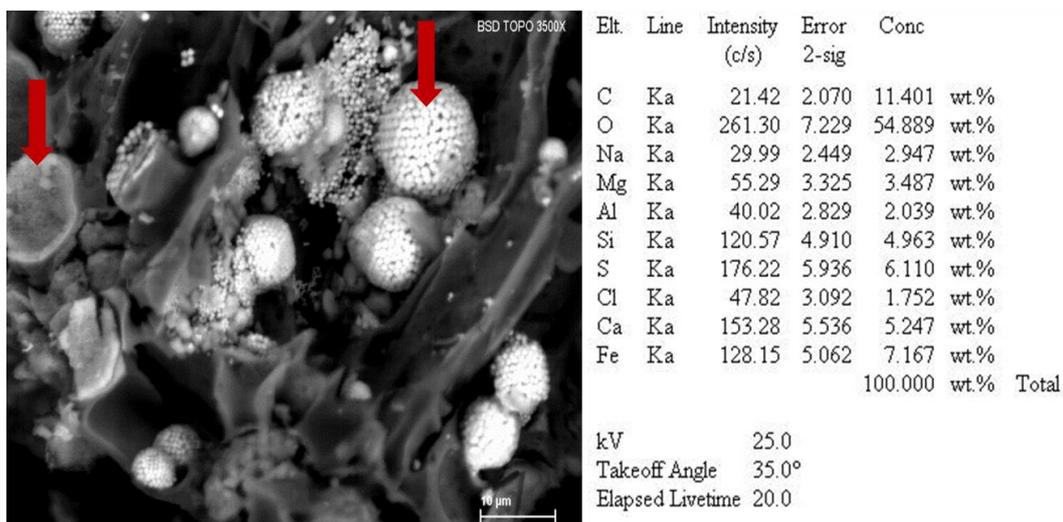


Estudos experimentais indicam que cristais de piratas com faces bem desenvolvidas não são formadas de maneira direta. Além da pirita, existem dois adicionais sulfetos de ferro, mackinawita e greigita, geralmente encontrados em sedimentos antigos e recentes. Estas fases foram denominadas sulfetos de ferro metaestáveis, porque elas são termodinamicamente instáveis com respeito à transformação em pirita. A mackinawita (FeS), seria o precipitado inicial formado durante a mistura rápida de H_2S e o Fe reativo. É um mono sulfeto de ferro amorfo que se transforma rapidamente para um agregado de microcristais subédricos na forma de greigita (Fe_3S_4). Segundo Dekkers e Schoonen (1996), as greigitas sintetizadas em laboratório ou naturais, apresentam propriedades magnéticas semelhantes com a magnetita. Essa propriedade pode ser considerada como uma das explicações mais convincentes para existência mais comum de sulfetos de ferro com a morfologia frambooidal, observada em diferentes ambientes sedimentares

marinhos e estuarinos. Na sequência estes agregados esferoidais vão evoluir para cristais euédricos de pirita (FeS_2), considerada a forma mais estável destes minerais autigênicos em sedimentos (GOLDHABER, 2003; NEUMANN *et al.*, 2005).

A morfologia e a composição química dos sulfetos de ferro obtidos neste estudo representam provavelmente os estágios de formação da pirita autigênica conforme discutido acima. Na (Fig. 6.31), a seta à esquerda observa-se uma estrutura semelhante ao geodo, preenchida com material amorfo formado quimicamente de C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca e Fe, cujos percentuais em peso obtidos pelo espectro pontual, encontram-se listados a esquerda. É notório ausência de K nessa estrutura, o acréscimo dos teores de C: 11,4 wt% e o decréscimo do S: 6 wt% e Fe: 7,2 wt%. Os teores de S e Fe foram inferiores aos níveis obtidos através da microanálise de raios X nos framboides greigitas, à direita, cujos teores são para o S: 46,8 wt% e Fe: 19,5 wt% respectivamente. Essa estrutura, pseudo geodo, seria o início do processo de formação das piritas o que corresponde à fase metaestável denominada de mackinawita.

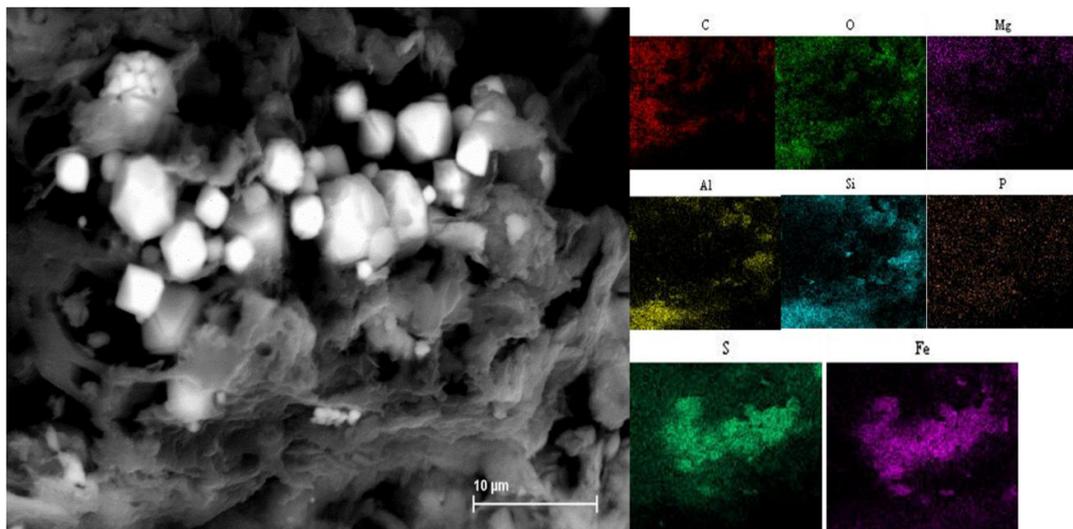
Figura 6 31. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEimagem) nos sedimentos na plataforma continental do Piauí, Estação #49. (a) seta á esquerda mostrando uma estrutura amorfa cuja composição química sugere o início da formação de pirita associada aos framboides seta, à direita.



Um grupo de cristal octaédrico observados na (Fig. 6.32) seta à esquerda, representando dessa forma, a fase mais estável de sulfetos de ferro neoformado que corresponde à pirita propriamente dita, segundo o processo de formação sugerido por (GOLDHABER, 2003; NEUMANN *et al.*, 2005). Os mapas de distribuição

elementar evidenciam a composição dos cristais de piratas neoformados, imersos na matriz de argilominerais formada de carbono, oxigênio, magnésio, silício e alumínio. Os resultados demonstrados neste estudo indicam a evolução de formação de diferentes gerações de cristais de piratas nos sedimentos da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil. Estudos que permitam a determinação da disponibilidade do sulfeto de hidrogênio H_2S , fração de ferro reativo, teores de matéria orgânica e do potencial de formação de piratas em sedimentos que pode ser estimado pelo (DOP) *degree of pyritization*, poderão dessa forma, proporcionar o maior entendimento sobre dos processos diagenéticos na formação de sulfetos de ferro neoformados e, das diversas formas de cristais observadas neste estudo.

Figura 6 32. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (BSEImagem) nos sedimentos na plataforma continental do Piauí, Estação #49. Cristais de piratas bem desenvolvidos que podem representar à fase final mais estável dos processos diagenéticos na formação de sulfetos de ferro neoformados.



6.6 – Distribuição espacial dos minerais predominantes nos sedimentos da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil (CE-PI-MA)

A base de dados usados para elaboração dos mapas de distribuição espacial dos minerais ao longo da plataforma continental dos estados do (CE-PI-MA), são apresentados no (Apêndice C; Tabela 3). A variabilidade mineralógica e granulométrica das partículas terrígenas que são fornecidas ao meio marinho é extremamente elevada. Porém, como muitos dos minerais siliciclásticos se alteram ou se desgastam rapidamente, os tipos de partículas mais frequentes nos sedimentos marinhos são relativamente simples em termos composição

mineralógica. É notória a predominância do quartzo em relação aos demais minerais existentes nas rochas, em razão da sua dureza e estabilidade mineralógica em relação ao intemperismo.

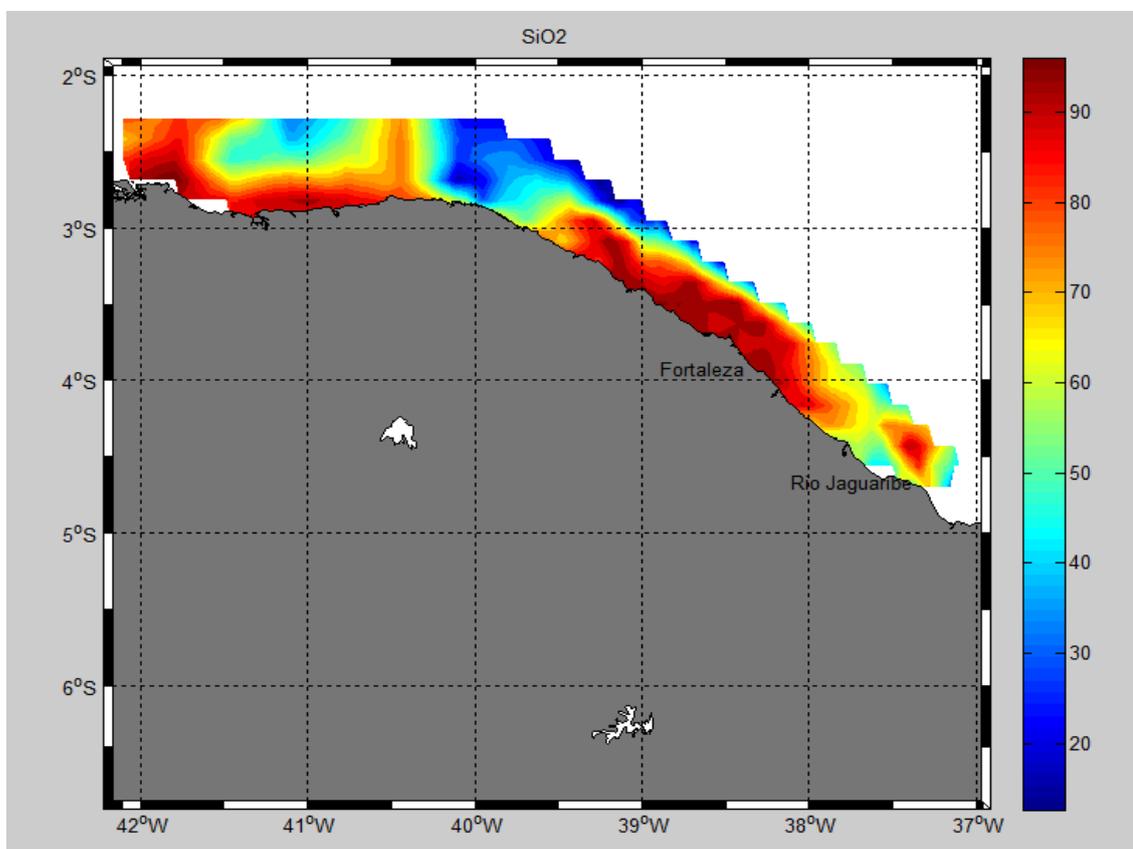
A distribuição espacial de minerais siliciclásticos ao longo da plataforma continental dos estados do (CE-PI-MA), estão concentrados próximos à zona litorânea (Fig. 6.33). Esta deposição em águas rasas pode estar relacionada a dois processos principais. O primeiro é o reduzido aporte fluvial em razão do clima semiárido predominante na região e as mudanças relativas do nível do mar. Estudos anteriores demonstraram que a pluma de dispersão dos principais rios da região não ultrapassa a distância de 10 km da linha de costa (FREIRE *et al.*, 2004). Estudo realizado por Dias (2007), determinou as descargas de material particulado em suspensão (MPS), da ordem de $4,6 \times 10^4$ (ton. Ano⁻¹) em 2006, período em que ocorreu grande aporte fluvial do Rio Jaguaribe. Associada às descargas de MPS foram medidas descargas de $1,0 \times 10^3$ (ton. ano⁻¹) para ferro, além de outros metais como alumínio e manganês.

Em segundo lugar estão as mudanças do nível do mar, que se encontrava a cerca de 120 m abaixo do nível atual, no período de máxima glaciação ocorrida, entre 14 e 22 mil anos atrás. Através da datação do ¹⁴C e das razões Ti/Ca e Fe/Ca em perfis sedimentares Arz *et al.* (1999), observaram o aumento do aporte terrígeno-siliciclástico para a plataforma continental dos estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Paraíba, relacionado neste estudo com períodos mais úmidos e conseqüentemente o acréscimo das precipitações pluviométricas nas áreas continentais adjacentes. A predominância de quartzo nas áreas mais distantes da costa está certamente associada às descargas fluviais dos rios Jaguaribe, Acaraú e Coreaú, localizados litoral Leste e Oeste do Ceará respectivamente, e do rio Parnaíba na zona costeira do Piauí. Estes resultados corroboram com os estudos realizados anteriormente para a plataforma continental do Ceará, onde foi identificado através de imagens de satélites, os antigos canais submersos dos rios Jaguaribe, Curú, Acarú e Coreaú (MONTEIRO, 2011).

A distribuição espacial dos aluminossilicatos na região em estudo segue o mesmo padrão de distribuição do quartzo, conforme pode ser visualizado na (Fig. 6.34). A presença do alumínio em sedimentos marinhos é geralmente oriunda da alteração dos feldspatos, que são minerais bastante comuns nas rochas ígneas e metamórficas que formam a geologia da região emersa adjacente. No entanto,

raramente ocorrem como minerais essenciais em sedimentos marinhos. A redução de feldspatos nos sedimentos oceânicos deve-se em geral, à relativa facilidade de alteração e desgaste destes minerais no percurso entre a área fonte e o ambiente de sedimentação marinha (DIAS, 2004; PRESS *et al.*, 2006). Os processos de modificação dos principais minerais considerados como fonte primária para os aluminossilicatos observados neste estudo contribuem com a intensa redução destes minerais, em comparação com a distribuição predominante do quartzo nos sedimentos da (PNEB).

Figura 6 33. Distribuição espacial dos minerais silicicláticos ao longo da plataforma continental dos estados do (CE-PI-MA). (Mapa elaborado através do software MAT-Lab; Versão 2012)



A distribuição espacial de minerais ferruginosos na forma de óxido de ferro e titânio na região em estudo segue o mesmo padrão de distribuição dos aluminossilicatos conforme pode ser visualizado na (Fig. 6.35). A distribuição destes minerais ocorre nas proximidades de Fortaleza, na porção central da costa do Ceará, e na plataforma continental do Piauí. A redução destes minerais em sedimentos marinhos ocorre geralmente em consequência da retenção física das partículas nas planícies fluviomarinhas pelos manguezais, ou pela alteração de

minerais primários e posteriormente redepositados na forma de pirritas framboidais, conforme foi observado neste estudo e em outros trabalhos já realizados nas áreas estuarinas do Nordeste Equatorial brasileiro.

Figura 6 34. Distribuição espacial de aluminossilicatos ao longo da plataforma continental dos estados do (CE-PI-MA). (Mapa elaborado através do software MAT-Lab; Versão 2012)

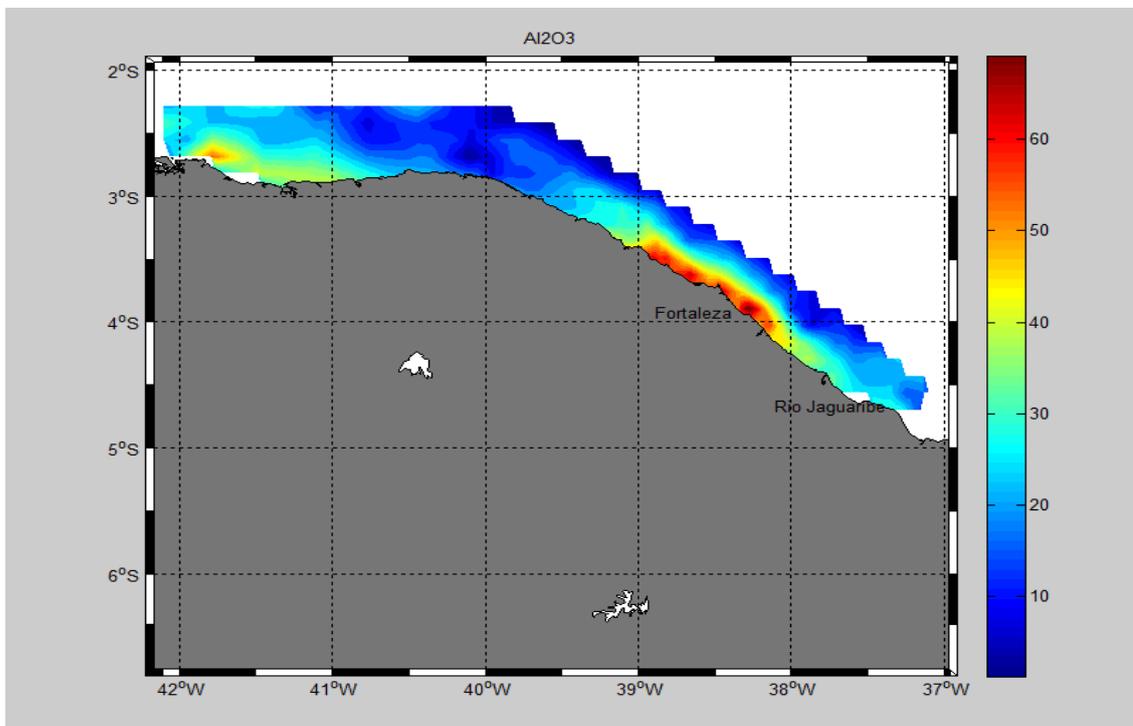
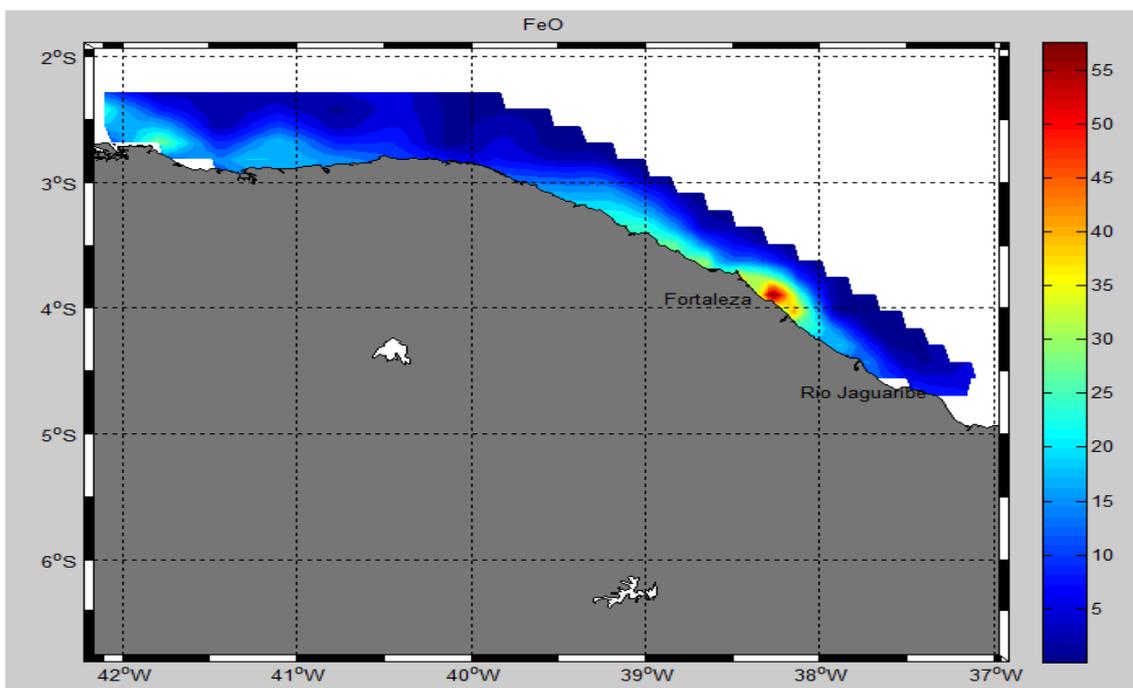


Figura 6 35. Distribuição espacial de óxidos de ferro ao longo da plataforma continental dos estados do (CE-PI-MA). (Mapa elaborado através do software MAT-Lab; Versão 2012)



Na plataforma continental do Ceará ao largo de Fortaleza a distribuição dos minerais siliciclásticos demonstrou assinatura da geologia da porção emersa na sedimentação marinha, como apresentado no (Capítulo IV). A mineralogia presente nas rochas cristalinas e sedimentares dessa região é formada principalmente por quartzo, feldspatos, micas, andaluzita, granada, turmalina, anfibólio, zircão, estauroлита, ilmenita, magnetita, apatita, rútilo, silimanita, wolframita, monasita e cromita (Freire e Cavalcanti (1998). Grande parte dos minerais descritos por estes autores foram identificados neste estudo cuja, morfometria e composição química estão descritas no (Item 6.3).

Outro aspecto relevante que deve ser considerado para este setor da costa do Ceará é o acelerado processo de urbanização da Região Metropolitana de Fortaleza (RMF), como fator adicional ao aporte de sedimentos para a plataforma continental. A população da cidade de Fortaleza, por exemplo, passou de 1.3 milhões de habitantes em 1980 para 2.5 milhões de habitantes em 2013 (INSTITUTO, 2013). Associado ao crescimento da população urbana ocorre geralmente à ocupação desordenada de morros, campos de dunas e planícies de inundação dos principais rios que drenam as áreas urbanas, conforme mostrou o estudo realizado por Brandão (1998), sobre os principais problemas de ocupação do meio físico da (RMF). O aumento da produção de sedimentos em consequência da urbanização é significativo, devido às construções, limpeza de terrenos para novos loteamentos, pavimentação de ruas, avenidas, construção de túneis, viadutos e a instalação de parques industriais. Estudos realizados em algumas cidades da Europa e nos Estados Unidos, estimam que as construções residenciais em áreas urbanas podem produzir até $8.400 \text{ ton} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{Ano}^{-1}$ (TUCCI; GENZ, 1995).

Este padrão de distribuição em que foi observado um decréscimo dos silicatos de alumínio, óxidos de ferro em direção as áreas mais profundas da plataforma continental, corroboram com estudos de distribuição química elementar de metais realizados anteriormente na costa Nordeste em particular na plataforma continental dos estados do Ceará e Rio Grande do Norte (AGUIAR *et al.*, 2007); (LACERDA; MARINS, 2006); (AGUIAR *et al.*, 2014), conforme discutido no (Capítulo II item 6.3.5), deste estudo.

Na porção Oeste da região estudada onde foi observada a intensificação da deposição siliciclástica nas estações #44, #47 e #52, foram identificadas através de filmagens com Veículo de Operação Remota diversas feições sedimentares. Por

exemplo, na plataforma continental Oeste do Ceará, foi identificado um campo de dunas, recoberto por algas marinhas da espécie *Halophila decipiens* a profundidade de 31m (Fig. 6.36). Ambientes marinhos formado com morfologia semelhante e com as mesmas espécies de algas marinhas identificadas neste setor da margem continental brasileira foram observados na costa da Austrália e nas Bermudas. Outra espécie de alga marinha vermelha ainda desconhecida na literatura foi também observada nessa região a 23,4m de profundidade (Fig. 6.37).

Figura 6 36. Feição sedimentar submersa a 31m de profundidade, recoberta por algas da espécie *Halophila*, semelhante ao campo de dunas, obtidas através do ROV na plataforma continental Oeste do estado do Ceará.

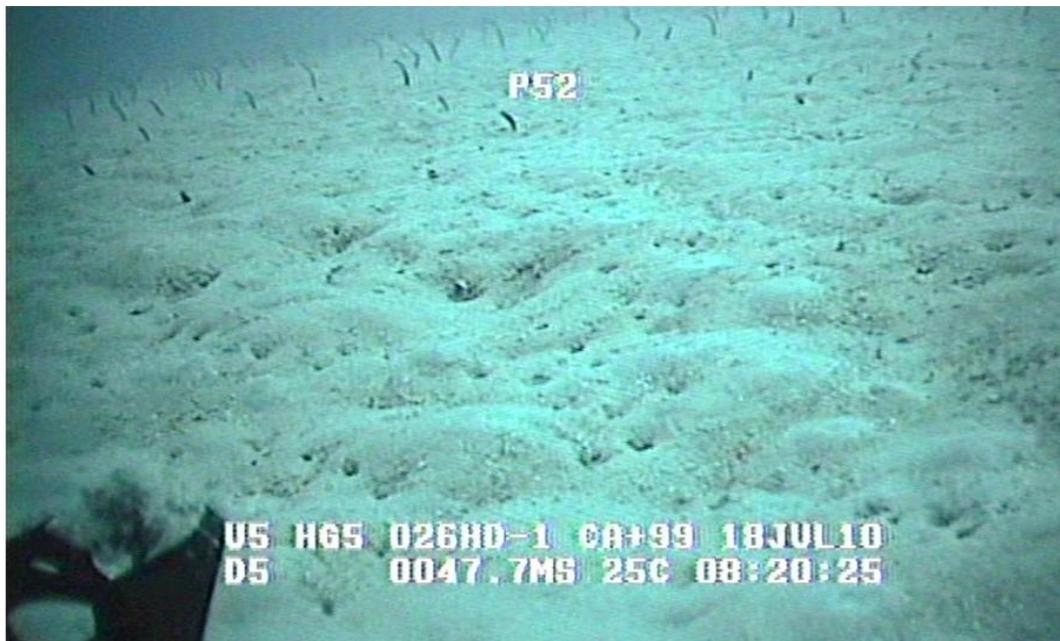


Figura 6 37. Imagem obtida através do ROV de espécie de algas vermelhas ainda desconhecidas, recobrendo os depósitos sedimentares arenosos na zona de transição correspondente com a plataforma continental dos estados do (CE e PI).



Durante os trabalhos de filmagem com o ROV, foi identificada uma planície de areias totalmente isenta de qualquer espécie de alga marinha. Nesta planície foi observada uma espécie de peixe conhecida por enguia, na divisa do Estado do Ceará e Piauí, a profundidades de 48 metros. Esses organismos vivem soterrados em áreas marinhas específicas, principalmente em sedimentos arenosos inconsolidados (Fig. 6.38). Estudo realizado na plataforma continental do Rio Grande do Norte Vital *et al.* (2010), observaram também, áreas formadas com diferentes morfologia de fundo e cobertura sedimentar, conforme foi observado neste estudo.

Figura 6 38. Planície submersa onde foi observada uma espécie de peixe conhecida por (enguia), na plataforma continental Leste do estado do Maranhão.



A distribuição de carbonatos na margem continental dos estados do (CE-PI-MA), ao contrário dos silicatos de alumínio e óxidos de ferro, ocorrem principalmente nas áreas marinhas mais afastadas da linha de costa em razão das descargas fluviais, com exceção da região Leste e Setentrional da plataforma continental do Ceará (Fig. 6.39). Na costa Leste do Ceará, a distribuição dos carbonatos encontra-se próximas a zona costeira. Neste setor da plataforma a cobertura carbonática é formada pelas algas calcárias do gênero *Halimeda incrassata*, conforme apresentado no (Capítulo. IV). O desenvolvimento desses bancos de algas calcárias cada vez, próximo da linha de costa, deve esta relacionado com a redução progressiva do aporte fluvial do rio Jaguaribe, conforme

vem sendo discutido nos estudos realizados por (DIAS *et al.*, 2011; LACERDA *et al.*, 2012a).

Na plataforma continental do Ceará a Oeste de Fortaleza, os carbonatos estão distribuídos desde a linha de costa até águas mais profundas próximas as isobatas de 70 metros. Os resultados obtidos pela microscopia analítica SEM/EDS, demonstraram uma grande diversidade de fragmentos biológicos com diferentes morfologias formados por agregados policristalinos, estruturas alongadas e empilhadas, associadas com aragonitas com habito acircular. Estruturas carbonáticas com morfologia e composição química semelhantes com as observadas no mar Mediterrâneo e no Golfo Pérsico complementam a cobertura carbonática dessa região.

Por outro lado, o distanciamento de carbonatos da zona costeira observado na região Oeste ocorre em consequência do aporte fluvial para a plataforma continental pelos rios Acaraú no Ceará e Parnaíba na costa do Piauí. O aumento do aporte fluvial naturalmente vai produzir uma maior turbidez das águas marinhas em razão do acréscimo dos teores de materiais particulado em suspensão (MPS), que tem como consequência a redução da penetração de luz na zona fótica. Na sequência ocorre à redução dos processos fotossintéticos realizados pelos organismos e algas marinhas que secretam o CO₂ das águas oceânicas, para formação de suas estruturas esqueléticas e de outras formas de precipitados carbonáticos em regiões de plataforma marinho rasa (CARANNANTE *et al.*, 1988; MORSE, 2003).

A distribuição de carbonatos magnesianos segue o mesmo padrão dos carbonatos em geral, principalmente associados com fragmentos biogênicos (Fig. 6.40). As proporções de magnésio observadas foram da ordem de cinco (5,0 - wt.%) nas diferentes estruturas avaliadas, ou seja, em seguimentos de algas marinhas ou em outros bioclastos presentes no substrato sedimentar. A proporção de magnésio se manteve constante em relação com a profundidade. As razões CaO/MgO obtidas neste estudo foram da ordem de até 5 vezes, (Apêndice – C; Tabela 3). Estudos realizados em sedimentos da plataforma continental Nordeste, foi observado que CaO encontra-se até 18 vezes superior ao MgO (MARQUES *et al.*, 2008). Estes resultados demonstraram que organismos calcificadores marinhos podem, assim, ser capaz de realizar o crescimento de suas estruturas esqueléticas em soluções de

água do mar, a partir dos mesmos processos em diferentes profundidades nas plataformas marinhas Equatoriais.

Os parâmetros que controlam a sedimentação carbonática de áreas marinhas rasas por ordem de importância são: circulação oceânica, salinidade, temperatura, profundidade, descargas fluviais, sólidos totais em suspensão e transparência (CARANNANTE *et al.*, 1988; MORSE *et al.*, 2007). Neste estudo foram mensurados alguns dos parâmetros citados acima como: salinidade, temperatura, transparência e profundidade. Estes parâmetros quando avaliados através da análise estatística multivariada PCA, não demonstraram influência direta sobre a precipitação dos minerais carbonatos identificados nos sedimentos marinhos da região estudada. Entretanto, estudos que relacionem os parâmetros hidroquímicos das águas marinhas com a formação das diferentes fases de minerais carbonáticos neste setor da costa Nordeste brasileira, são ainda inexistentes na literatura, não permitindo dessa forma fazer maiores considerações sobre a distribuição dessa complexa mistura de carbonatos existentes nesta região da plataforma continental.

Figura 6 39. Distribuição espacial de minerais carbonáticos ao longo da plataforma continental dos estados do (CE-PI-MA). (Mapa elaborado através do software MAT-Lab; Versão 2012)

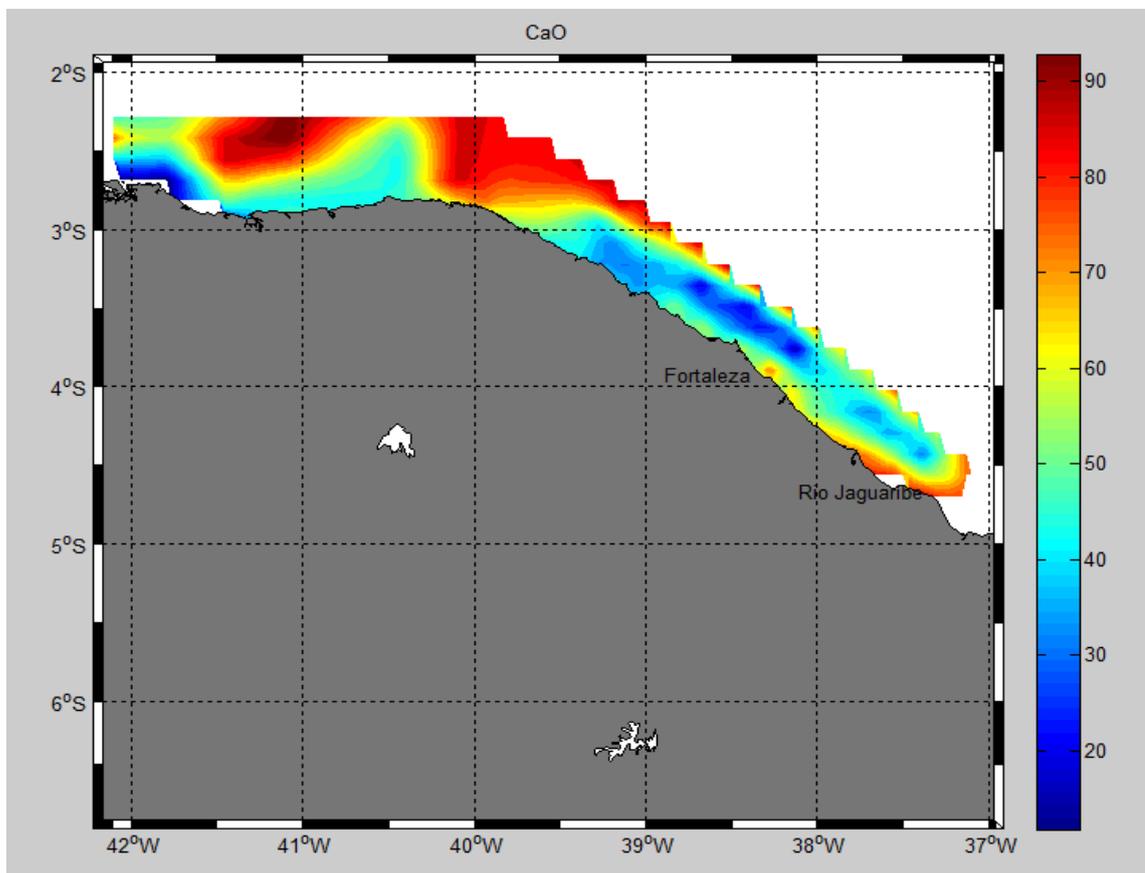
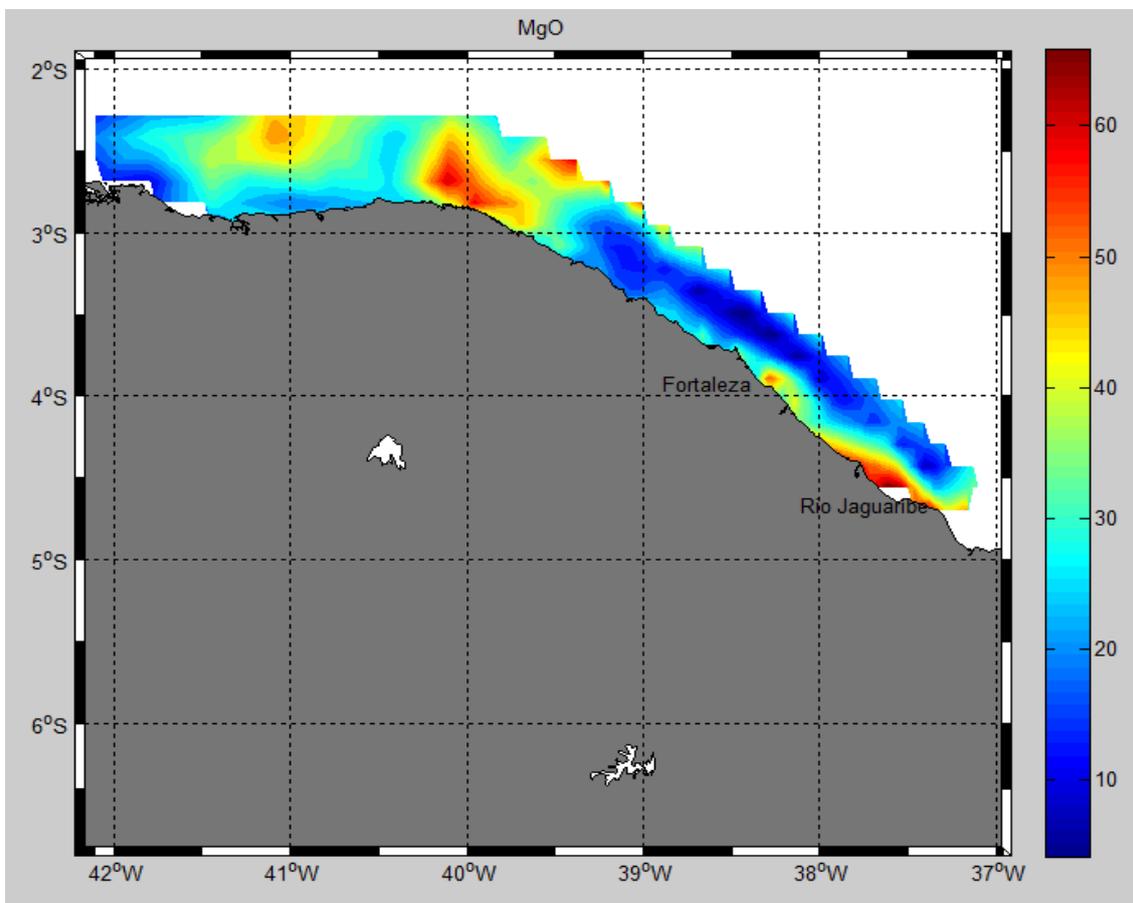


Figura 6 40. Distribuição espacial de carbonatos magnesianos ao longo da plataforma continental dos estados do (CE-PI-MA). (Mapa elaborado através do software MAT-Lab; Versão 2012)



7 – CONCLUSÃO

A microscopia eletrônica de varredura SEM/EDS permitiu a caracterização geoquímica e mineralógica da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil. Essa caracterização possibilitou a identificação de três setores marinhos com características morfológicas e sedimentológicas bastante distintas. No setor Leste situado a partir da divisa do Rio Grande do Norte até as proximidades de Fortaleza, a cobertura sedimentar do fundo marinho é formada pelas areia e cascalhos originados das algas calcárias *Halimeda*. No segundo setor localizado na porção setentrional da costa do Ceará, predomina um fundo marinho rochoso, formado pelo prolongamento das rochas cristalinas presentes na região emersa adjacente a margem continental. O terceiro setor da região estudada, na transição entre o Ceará Piauí e Maranhão, é formado por planície arenosa e extensos campos de dunas recobertos pelas algas marinhas da espécie *Alophila decipiens*.

Estes resultados demonstraram efetivamente que a plataforma continental Nordeste Equatorial Semiárida brasileira, constitui-se de um mosaico de feições sedimentares diferenciadas que devem ser considerados em estudos futuros de monitoramento ambiental marinho. Poderão também subsidiar de maneira prática a localização geográfica e delimitação de áreas de preservação ambiental, exploração de recursos minerais marinhos, ao longo da margem continental Nordeste do Brasil.

Os minerais terrígeno ou siliciclásticos são constituídos majoritariamente pelo quartzo, seguido pela zirconita e a cianita. Estes minerais foram identificados na região setentrional na costa cearense. Os óxidos: Ilmenita, rutilo e terras raras monazitas, foram encontrados frequentemente nas áreas mais próximas da costa e tem como fonte as rochas cristalinas predominantes na geologia da região emersa.

Já os minerais carbonáticos identificados neste estudo foram calcita, calcita magnesiana e aragonita, além de fragmentos bioclastos e agregados amorfos com pequenas concentrações de magnésio presentes na sua estrutura. A ausência de estrutura formada por ooids e as baixas concentrações de magnésio nos minerais carbonatos, sugerem para este setor da costa brasileira, uma sedimentação carbonática moderna autóctone e biogênica.

A formação de aragonitas associadas às algas calcárias marinhas, demonstra ser um mecanismo eficiente de sequestro de CO₂ em excesso nas águas oceânicas, seja oriundo de processos naturais ou a partir do incremento

antropogênico. As generalizações sobre a predominância de sedimentação carbonática biogênicas para costa Nordeste Equatorial brasileira (CE-PI-MA) devem ser revistas, em função da existência de carbonatos autigênicos observados neste estudo. A semelhança entre estruturas carbonáticas observadas neste estudo com as encontradas no Mar Mediterrâneo e no Golfo Pérsico na forma de cristais de aragonita com extremidades finas e hábito radial divergente, são evidências de que o regime climático das regiões adjacentes à zona costeira pode influenciar na sedimentação carbonática das áreas de transição principalmente em plataforma continental marinha rasa, como observado neste estudo.

Os sulfatos, gipsita e barita identificada pela microanálise SEM/EDS sugerem que os sedimentos da região estudada, foram submetidos ao intenso processo de evaporação semelhante a outras regiões costeiras adjacentes a áreas de clima semiárido. Estas condições favoreceram ao processo de formação destes minerais nos sedimentos submersos pelas águas do Atlântico Equatorial Nordeste brasileiro.

Framboídes de piratas foram identificados apenas nas proximidades da foz do rio Parnaíba PI, provavelmente como material de arraste originado na região estuarina, transportado pelo aporte fluvial e depositado posteriormente na plataforma continental. Estes resultados são evidências de que na zona costeira do Nordeste brasileiro a disponibilidade de sulfeto de (H_2S), matéria orgânica (MO) e ferro reativo encontraram as condições favoráveis para formação de pirita conforme anteriormente observado no estuário do rio Jaguaribe.

A distribuição espacial de minerais siliciclásticos e carbonáticos nos sedimentos de plataforma marinha rasa, demonstraram as áreas da costa do Ceará onde ocorre a redução progressiva do aporte fluvial e a influência de grandes áreas estuarinas, bem como as regiões marinhas mais áridas, que são susceptíveis a intenso processo de evaporação.

7.1 – SUGESTÕES PARA NOVOS ESTUDOS

- Realizar estudos sobre a evolução cronológica das algas calcárias *Halimeda*, que recobrem extensas áreas do fundo marinho ao longo da plataforma continental Leste do Ceará, seja, para fins de preservação ambiental ou exploração desse substrato algálico como recursos minerais marinhos.
- Implementar projetos de pesquisa que permitam realizar amostragens de sedimentos em áreas marinhas profundas (talude continental) para ampliar o conhecimento da geoquímica sedimentar siliciclástica/carbonática na transição das regiões marinhas rasas e áreas profundas.
- Ampliar estudos consistentes sobre marcadores cronológicos do regime de sedimentação, incluindo a datação de radioisótopo ^{210}Pb e ^{14}C em perfis sedimentares, possibilitando assim, a integração dos resultados quantitativos sobre a geoquímica sedimentar com a evolução cronológica da sedimentação moderna da Plataforma Nordeste Equatorial do Brasil.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, J. E.; LACERDA, L. D.; MIGUENS, F. C.; MARINS, R. V. The geostatistics of the metal concentrations in sediments from the eastern Brazilian continental shelf in areas of gas and oil production. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 51, p. 91-104, abr. 2014.

AGUIAR, J. E. **Comparação de metodologias para caracterização da geoquímica de metais-traço em sedimentos da plataforma continental do Ceará**. 2007. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais). Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; LACERDA, L. D. Geoquímica sedimentaria de la plataforma continental oriental brasileña. *In* II RAGSU - REUNIÓN ARGENTINA DE GEOQUÍMICA DE LA SUPERFICIE. 2., 2012. Bahía Blanca, Argentina, **Anais...Argentina**, 2012.

AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geoquímica Brasiliensis**. Rio de Janeiro, v. 21, n. 3, p. 304-323, 2007.

AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; MIGUENS, F. C. Mineralogia de sedimentos marinhos da costa nordeste semiárida brasileira. *In*: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE CIENCIAS DEL MAR. 15., 2013, Punta Del Este, Uruguay, **Anais... Uruguay**, Alicmar, 2013.

AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D. Correlações geoquímicas de Ti, Fe, Mn, Ni e CaCO₃ com as fácies sedimentares da plataforma continental do Ceará. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA. 3., 2008 Fortaleza, Ceará, **Anais... Fortaleza**, Aoceano, 2008, 3p.

ALMEIDA, F. F. M.; BRITO NEVES, B. B.; CARNEIRO, C. D. R. The origin and evolution of the South American Platform. **Earth Science Reviews**, 50:77–111. 2000.

ALMEIDA, F. F. M.; HASUI Y.; BRITO NEVES, B. B.; FUCK, H. A. Brazilian structural provinces: an introduction. **Earth Science Reviews**, 17:1–29. 1981.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Sistema de monitoramento hidrológico. Disponível em: <www.ana.gov.br>. Acesso em: jun. de 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E COMBUSTÍVEL. Levantamento geológico e geofísico da bacia do Ceará. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: dez. de 2013.

ARTHAUD, M. H. **Evolução neoproterozóica do grupo ceará (Domínio Ceará Central, NE Brasil)**: da sedimentação a colisão continental brasileira. 2007. 170 f. TESE (Doutorado em Geociências). Universidade de Brasília, Brasília. 2007.

ARZ, H. W.; PATZOLD G. & WEFER, G. Climatic changes during the last glaciation recorded in sediment cores from the northeastern Brazilian Continental Margin. **Geo-Marine Lett**, 19: 209-218. 1999.

AYRES, A.; BAPTISTA NETO, J. A., 2004. Métodos Diretos e Indiretos de Investigação do Fundo Oceânico. *In*: BAPTISTA NETO, J. A.; PONZI, V. R. A.; SICHEL, S. E. (eds), **Introdução à Geologia Marinha**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004. cap. 6:127-151.

BAPTISTA NETO, J. A.; PONZI, V. R. A. & SICHEL, S. E. **Introdução à Geologia Marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. 180p.

BAPTISTA NETO, J. A.; SILVA, C. G. Morfologia do Fundo Oceânico. *In*: BAPTISTA NETO, J. A.; PONZI, V. R. A.; SICHEL, S. E. (eds), **Introdução à Geologia Marinha**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004. cap. 3:31-51.

BATHURST, R. G. C. **Carbonate sediments and their diagenesis**. Amsterdam Oxford, New York. 1976. 658p.

BRANDÃO, R. L. Sistema de Informações para Gestão e Administração Territorial da Região Metropolitana de Fortaleza – Projeto SINFOR: **Diagnóstico Geoambiental e os Principais Problemas de Ocupação do Meio Físico da Região Metropolitana de Fortaleza**. Fortaleza: CPRM, 1998. 105p.

BELTRAMI, C. V.; ALVES, L. E. M.; FEIJÓ, F. J. Bacia do Ceará. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, Rio de Janeiro, 8 (1):117-125. 1994.

BELTRAMI, C. V.; CALDEIRA, J. L.; FREITAS, R. W. Análise sismoestratigráfica dos sedimentos oligo/miocênicos da Bacia do Ceará águas profundas. *In*: Petrobrás, I Seminário de Interpretação Exploratória, 1, Rio de Janeiro, **Anais...** 75-85. 1989.

BEZERRA, L. J. C.; MAIA, L. P. Caracterização sedimentológica dos tabuleiros pré-litorâneos do estado do ceará. **Arquivos de Ciências do Mar**, v. 45, n. 1, p. 47-55, 2012.

BEZERRA, M. F.; MARINS, R. V.; MOREIRA, M. O. P.; PERES, T. F. Avaliação do fitoplâncton do estuário do rio Jaguaribe para Indicação da qualidade ambiental *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA. 3., 2008 Fortaleza, Ceará, **Anais...** Fortaleza, Aoceano, 2008, 3p.

BLEICHER, L; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios-x em cristais. Disponível em: www.física.ufc.br/raiosx.. Acesso em: abr. de 2013.

BLEICHER, L; SASAKI, J. M; PAIVA-SANTOS, C. O. **Journal. Applied. Crystallography**. 33, 1189, 2000.

BOGNER, A.; JOUNEAU, P.H.; THOLLET, G.; BASSET, D.; GAUTHIER, C. A. history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. **Micron**. 38: 390–401. 2007.

CADERNO DA REGIÃO HIDROGRÁFICA ATLÂNTICO NORDESTE ORIENTAL. Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Recursos Hídricos. – Brasília. MMA, 2006. 104 p. Disponível em: pnrh@mma.gov.br. Acesso em: ago. de 2012.

CANGEMI, M.; DI LEONARDO, R.; BELLANCA, A.; CUNDY, A.; NERI, R.; & ANGELONE, M. Geochemistry and mineralogy of sediments and authigenic carbonates from the Malta Plateau, Strait of Sicily (Central Mediterranean): Relationships with mud/fluid release from a mud volcano system. **Chemical Geology**, v. 276, n. 3-4, p. 294-308, set. 2010.

CARNEIRO, P. B. M. **Aspectos ecológicos de *Halimeda opuntia* (L.) J.V. Lamour. (Chlorophyta, Bryopsidales) em trecho recifal da praia de Pirangi, Rio Grande do Norte.** 2011. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais). Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

CAVALCANTI, V. M. M. **Plataforma Continental: a última fronteira da mineração brasileira - Brasília:** DNPM. 1. ed. Brasília: DNPM, 2011. 104 p.

CAVALCANTI, V. M. M.; FREIRE, G. S. S.; GOMES, D. F. Depósitos de minerais pesados de interesse econômico na plataforma continental interna leste do Estado do Ceará. **Revista de Geologia**. v.6. p. 75-91. 1993.

CARANNANTE, G.; ESTEBAN, M.; MILLIMAN, J.D. & SIMONE, L. Carbonate lithofacies as paleolatitude indicators: problems and limitations. **Sedimentary Geology**, 60:333-346, 1988.

CARVALHO, A. C. O.; LEFÈVRE, N.; MARINS, R. V.; TORRES, R. F. Variability of the parameters of the CO₂ system in the continental shelf of Ceará. *In*: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE CIÊNCIAS DEL MAR. 15., 2013 Punta Del Este, Uruguay, **Anais...** Uruguay, Alicmar, 2013.

CARVALHO, I. G. **Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos.** Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, Salvador: 1995. 239p.

CARVALHO, C.E.V.; LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E. & ABRÃO, J.J. Titanium and Calcium as tracers for continental and oceanic materials in the Brazilian continental

platform. *In*: An. III Simp. Ecossistemas da Costa Brasileira, Serra Negra, **Academia de. Ciência** do Estado de. São Paulo, SP. v. 2, p. 248-255. 1993.

CHESTER, R. **Marine Geochemistry**. Chapman & Hall. London. 698p. 1990.

COUTINHO P. N. C. **Levantamento do estado da arte da pesquisa dos recursos vivos marinhos do Brasil**: Oceanografia Geológica. Programa REVIZEE. [s.d.]. 75p.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura** :aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre : EDIPUCRS. 2007.

DEMASTER, D. The diagenesis of biogenic silica: chemical transformations occurring in the water column, seabed, and crust. **Treatise on Geochemistry**, v. 7, p. 87-98, 2003.

DEKKERS, M. J. and SCHOONEN, M. A. A. Magnetic properties of hydrothermally synthesized greigite (F (sub 3) S (sub 4)): I. Rock magnetic parameters at room temperature. **Geophys. J. Int.** 126 (2), 360–368. 1996.

DIAS, F. J.; LACERDA, L. D.; MARINS, R. V.; DE PAULA, F. C. F. Comparative analysis of rating curve and ADP estimates of instantaneous water discharge through estuaries in two contrasting Brazilian rivers. **Hydrological Processes**, v. 25, n. 14, p. 2188-2201, 1 jul. 2011.

DIAS, F. J. S. **Hidrodinâmica das descargas fluviais para o estuário do Rio Jaguaribe (CE)**. 2007. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais). Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

DIAS, G. T. M.; FIGREREDO JR, A. G. Aspectos históricos da exploração científica dos oceanos. *In*: BAPTISTA NETO, J. A.; PONZI, V. R. A.; SICHEL, S. E. (eds),

Introdução à Geologia Marinha. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004. cap. 1: 01-10.

DIAS, J. A. **A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos, (Introdução à Oceanografia Geológica).** Universidade do Algarve Faro, Portugal. 2004.

DIAS, G. T. M. Granulados bioclásticos – algas calcárias. **Revista Brasileira de Geofísica**, 18 (3): 307-318, 2000.

DYMOND, J. et al. Ferromanganese nodules from MANOP sites H, S and R-control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes. **Geochimica Cosmochimica Acta**. 48, 931– 949. 1984.

EGERTON, R. F. **Physical Principles of Electron Microscopy.** An Introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer. 2005

EKAU, W. & KNOPPERS, B. An introduction to the pelagic system of the North-East and East Brazilian shelf. **Arch. Fish. Mar. Res.** 47 (2/3):113-132. 1999.

EWING, R. C.; WEBER, W. J.; LIAN, J. Nuclear waste disposal-pyrochlore (A(2)B(2)O(7)): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. **Journal of Applied Physics**, 95:5.449-71. 2004.

FERREIRA, V .P.; SIAL, A. N. & JARDIM DE SÁ, E. F. Geochemical and isotopic signatures of Proterozoic granitoids in terranes of the Borborema structural province, northeastern Brazil. **Journal South American Earth Sciences**. 11, 5, 439-455. 1998.

FETTER, A.; VAN SCHMUS, W. R.; DOS SANTOS, T. J. S.; ARTHAUD, M. & NOGUEIRA NETO, J. A. Geocronologia e estrutura do Estado do Ceará : NW da província Borborema, NE Brasil. XVII Simp. Geol. do Nordeste Fortaleza, **Anais...** p. 32-33. 1999.

FREIRE, G.S.S.; GOMES, D.F.; LIMA, S.F.; MAIA, L.P. & LACERDA, L.D. Geochemistry of continental shelf sediments of the Ceará Coast, North-Eastern Brazil. *In*: LACERDA, L. D.; SANTELLI, R. E.; DUURSMA, E.; ABRÃO, J. J. **Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments**. 26, 365-377. 2004.

FREIRE G, S. S. & CAVALCANTI, V. M. M. **A cobertura quaternária da plataforma continental do Estado do Ceará**. Departamento Nacional de Produção Mineral, Fortaleza, 1998. 42p.

GIANNINI, P. C. F. Depósitos e rochas sedimentares. *In*: TEIXEIRA, W; TOLEDO, M. C. M; FAIRCHILD, T. R; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Ed. USP, 2000. Cap. 9. p. 167-190.

GIANNINI, P. C. F; RICCOMINI, C. Sedimentos e processos sedimentares. *In*: TEIXEIRA, W; TOLEDO, M. C. M; FAIRCHILD, T. R; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Ed. USP, 2000. Cap. 9. p. 167-190.

GOLDHABER, M. Sulfur-rich sediments. **Treatise on Geochemistry**, v. 7, p. 357-288, 2003.

GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.; JOY, D.; LYMAN, C.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L. and MICHAEL, J. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. New York, Springer Science + Business Media, Inc. 2003.

GOLDSTEIN, J; NEWBURY, D. E. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. A text for biologist, Materials Scientist and Geologists. Plenum Press, New York, 2nd ed., 1992.

GONNEEA, M. E. & PAYTAN, A. Phase associations of barium in marine sediments. **Marine Chemistry**, 100 (1-2), 124–135. 2006.

GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; BEANLAND, R.; **Electron Microscopy and Analysis**, 3rd ed., Taylor & Francis: London, 2001.

HALEY S. M.; TAPPIN A. D.; BOND P. R.; FITZSIMONS M. F. A comparasion of SEM/EDS with ICP-AES for the quantitative elemental determination of estuarine particles. **Environ Chem Lett**, v. 4, p. 235-238. 2006.

HARDIE, L. A. Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. **Geology**, v. 24, n. 3, p. 279-283, 1996.

HORTELLANI, M. A; SARKIS, J. E. S; ABESSA, D. M. S; SOUSA, E. C. P. M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos-São Vicente. **Química Nova**, v. 31, p.10-19, 2008.

HOVER, V. C.; WALTER, L. M.; PEACOR, D. R. Early marine diagenesis of biogenic aragonite and Mg-calcite: new constraints from high-resolution STEM and AEM analyses of modern platform carbonates. **Chemical Geology**, v. 175, n. 3-4, p. 221-248, jun. 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Censo demográfico 2010. Disponível em: www.ibge.gov.br/ Acesso em: dez. de 2013.

INSTITUTO DE PESQUISA E ESTRATÉGIA ECONÔMICA DO CEARÁ. Anuário Estatístico do Ceará. Disponível em: www.ipece.ce.gov.br. Acesso em: set. de 2013.

INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE. (BDEC/ICSD). Disponível em: <[www.portaldapesquisa.com.br/ database](http://www.portaldapesquisa.com.br/database)>. Acesso em: mar. de 2013.

JAMES, D. D. **Manual de Mineralogia**. LTC, Rio de Janeiro, 1976. 642p.

JEOL. Disponível em: www.jeolusa.com/PRODUCTS/. Acesso em: nov. de 2013.

JONES, B. F.; DEOCAMPO, D. M. Geochemistry of Saline Lakes. **Treatise on Geochemistry**. v. 5, p. 393-424, 2003.

KESTENBAC, H.J.; BOTA FILHO W.J. **Microscopia eletrônica transmissão e varredura**. São Paulo: ABM, 1994.

KLEIN, C; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 716p.

KNOPPERS, B.; EKAU, W.; FIGUEIREDO, A.G. The coast and shelf of east and northeast Brazil and material transport. **Geo-Marine Letters**, v. 19, p. 171-178. 1999.

KU, T. C. W.; KAY, J.; BROWNE, E.; MARTINI, A. M.; PETERS, S. C.; CHEN, M. D. Pyritization of iron in tropical coastal sediments: Implications for the development of iron, sulfur, and carbon diagenetic properties, Saint Lucia, Lesser Antilles. **Marine Geology**, v. 249, n. 3-4, p. 184-205, mar. 2008.

LACERDA, L. D.; CAMPOS, R. C.; SANTELLI, R. E. Metals in water, sediments, and biota of an offshore oil exploration area in the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, 2012.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V.; DIAS, F. J. S. & SOARES, T. M. O Paradoxo Ártico: Impacto das Mudanças Climáticas Sobre Rios Árticos e do Semiárido Aumentam a Exportação de Mercúrio para o Oceano. **Revista Virtual de Química**. 4(4), 456–463. 2012a.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 20, p. 123-135. 2006.

LANDIM, P. M. B. **Análise estatística de dados geológicos multivariados**. Departamento de Geologia Aplicada. Instituto de Geociência e ciências exatas (UNESP), Campos de Rio Claro, São Paulo - SP. P, 23-47, 2000.

LEA, D. BOYLE, E. Barium content of benthic foraminifera controlled by bottom-water composition. **Nature** 338 (6218), 751-753. 1989.

LI, Y.-H.; SCHOONMAKER, J. E. Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments. In Holland, H. D.; Turekian, K. K. **Treatise on Geochemistry**. v. 7, p. 1-35. 2003.

MAIA, L. P. **Procesos costeros y balance sedimentário a lo largo de Fortaleza (NE-Brasil)**: Implicaciones para uma gestão adequada de la zona litoral. Programa Doctorado de Ciencias del Mar. Doutorado. 269p. 1998.

MAIA, L. P.; JIMENÉZ, J. A.; RAVENTOS, J. S. Influencia de los Processos Costeiros en las Características Granulométricas de los Sedimentos. **Arquivos de Ciência do Mar**, v. 35, p. 11-22, 2002.

MACINTYRE, I. G.; REID, R. P. Crystal alteration in living calcareous alga (*Halimeda*): implications for studies in skeletal diagenesis. **Journal. Sedimentology. Research**. v, 65, 143–153. 1995.

MANNHEIMER W. A.; SCHMIDT P. F.; VANDER VOORT G. F.; WILLIAMS D. B; **Microscopia dos Materiais**: Uma Introdução. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Microscopia, 221p. 2002.

MARQUES, W. S.; SIAL, A. N.; ALBUQUERQUE. M, E.; FERREIRA, V. P.; FREIRE, G. S. S.; ALBUQUERQUE, M. L. E.; AMARAL, V. M. V. Principal component analysis (PCA) and mineral associations of litoraneous facies of continental shelf carbonates from northeastern Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 28, n. 20, p. 2709-2717, dez. 2008.

MATOS, R. M .D. Tectonic evolution of the equatorial South Atlantic. In: Mohriak, W. U.; Talwani, M. (eds.). Atlantic rifts and continental margins, AGU. **Geophysical Monograph**. 115:331-354. 2000.

MENDONÇA, M. L. T. G. **Metodologia para determinação de metais em sedimento utilizando microondas com frasco fechado e análise estatística multivariada das concentrações de metais em sedimentos da Bacia de**

Campos. 2006. 181 f. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2006.

MIGUENS, F. C.; OLIVEIRA, M. L.; MARINS, R. V.; LACERDA, L. D. A new protocol to detect light elements in estuarine sediments by X-ray microanalysis (SEM/EDS). **Journal of Electron Microscopy**, v. 59, n. 5, p. 437-46, jan. 2010.

MIGUENS, F. C. Microscopia eletrônica de varredura e ambiental. (Desenvolvimento de material didático institucional). 2011.

MIGUENS, F. C.; OLIVEIRA, M. L.; MARINS, R. V.; LACERDA, L. D. Microscopia analítica como ferramenta no estudo de sedimentos. **Revista Virtual de Química**. v. 3, n. 2, p. 60-67, 2011.

MOHRIAK, W. U. Bacias Sedimentares da Margem Continental Brasileira. *In*: BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H. (eds), **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**. Brasília: CPRM, 2003. cap. 3:87-94.

MONTEIRO, L. H. U. **Feições superficiais da plataforma continental cearense entre o litoral de Fortaleza e Icapuí**. 2011. 188 f. TESE (Doutorado em Geociências). Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2011.

MONTEIRO, L. H. U.; MAIA, L. P. Uso de veículos remotos no estudo do fundo do mar. **Ciências Hoje**. Vol, 46. 38 - 43, 2010.

MORSE, J. Formation and diagenesis of carbonate sediments. **Treatise on geochemistry**, v. 7, p. 67-85, 2003.

MORSE, J. W.; ARVIDSON, R. S. AND LÜTTGE, A. Calcium carbonate formation and dissolution. **Chem. Rev.** 107: 342–381. 2007.

MUCCI, A. Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater. **Geochimica Cosmochimica Acta**, 51, 1977–1984. 1987.

MUEHE, D. Erosão e progradação do litoral brasileiro. Programa de geologia e geofísica marinha. Disponível em: www.mma.gov.br/publicações. Acesso em: nov. de 2013.

MULLER G., IRION G., MORAIS J.O. & TINTELNOT M. Heavy metal concentrations in fine grained sediments in the lower course of Brazilian rivers between the state of Piauí and Espírito Santo. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY: TROPICAL COUNTRIES*, 3, 1999, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: UFF, 1999, p. 1-4.

NEUMANN, T.; RAUSCH, N.; LEIPE, T.; DELLWIG, O.; BERNER, Z.; BÖTTCHER, M. E. Intense pyrite formation under low-sulfate conditions in the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 14, p. 3619-3630, jul. 2005.

OTERO, X. L.; HUERTA-DIAZ, M. A.; MACÍAS, F. Influence of a turbidite deposit on the extent of pyritization of iron, manganese and trace metals in sediments from the Guaymas Basin, Gulf of California (Mexico). **Applied Geochemistry**, v. 18, n. 8, p. 1149-1163, ago. 2003.

PETSCH, S. The global oxygen cycle. **Treatise on geochemistry**, v. 8, p. 515- 555, 2003.

PONZI, V. R. A. Sedimentação Marinha. *In: BAPTISTA NETO, J. A.; PONZI, V. R. A.; SICHEL, S. E. (eds), Introdução à Geologia Marinha*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004. cap. 9: 219-241.

PREDA, M.; COX, M. E. Chemical and mineralogical composition of marine sediments, and relation to their source and transport, Gulf of Carpentaria, Northern Australia. **Journal of Marine Systems**, v. 53, n. 1-4, p. 169-186, jan. 2005.

PRESS, F.; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T. H. **Para Entender a Terra** 4ª. Ed. Porto Alegre: Bookmam, 2006. 656p.

REED, S. J. B. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**, New York, Cambridge University Press. 2005. 189p.

ROCHA, C.A.; MARTINS, I. X. Estudo da macrofauna bentônica na plataforma continental do litoral oeste do estado do Ceará, Brasil. **Arquivos de Ciências do Mar, Fortaleza**, v. 31, p. 65-72. 1998.

SÁ, J. M.; HACKSPACHER, P. C.; HADLER NETO, J. C.; IUNES, P. J.; SAENZ, C. A. T.; BEZERRA, F. H .R.; LIMA FILHO, F. P.; NOBREGA, M. A. & FERREIRA, T. S. História térmica por traços de fissão e as reativações na zona de cisalhamento Portalegre, Nordeste do Brasil. XLI Congr. Bras. Geol., João Pessoa, **Anais...** p. 507. 2002.

SANTOS, M.; HASUI, Y.; MORALES, N.; BORGES, M. S.; GARCIA, M. J. A Bacia Terciária de Aiuroca. *In*: Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos, 7, 1999, Lençóis, **Anais...** Salvador: SBG/BA-SE, p. 73-74. 1999.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (CPRM). **Atlas de Geologia e Recursos Minerais do Estado do Ceará**. Fortaleza. 2003. 1 mapa, color., Escala 1: 500.000.

SCHIFF, K.C.; WEISBERG, S.B. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. **Marine Environmental Research**, v. 48, p. 161-176. 1999.

SÍGOLO, J. B. Processos eólicos a ação dos ventos. *In*: TEIXEIRA, W; TOLEDO, M. C. M; FAIRCHILD, T. R; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Ed. USP, 2000. cap. 12. p.247-260.

SILVA, A. J. P.; LOPES, R. C.; VASCONCELOS, A. M.; BAHIA, R. B. C. Bacias Sedimentares Paleozóicas e Meso-Cenozóicas Interiores. *In*: BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H. (eds), **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**. Brasília: CPRM, 2003. cap. 2: 55-85.

SILVA, C. G.; COSTA, M. P. A.; MELLO, S. L. M. Recursos Minerais Marinhos. *In*: BAPTISTA NETO, J. A.; PONZI, V. R. A.; SICHEL, S. E. (eds), **Introdução à Geologia Marinha**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004. cap. 9: 219-241.

SILVA E SILVA, L. H.; SENRA, M. C. E.; FARUOLO, T. C. L. M.; CARVALHAL, S. B. V.; ALVES, S. A. P. M. N.; DAMAZIO, C. M.; SHIMIZU, V. T.; SANTOS, R. C.; IESPA, A. A. C. 2004. Composição paleobiológica e tipos morfológicos das construções estromatolíticas da Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brasil. **Revista Brasileira de Paleontologia**, 7 (2): 193-198. 2004.

SKINNER, H. C. W. The Earth, Source of Health and Hazards: An Introduction to Medical Geology. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 35, n. 1, p. 177-213, maio. 2007.

SOUZA, K.G. O futuro da exploração mineral em águas brasileiras e internacionais. Ciências do Mar. **Revista da sociedade brasileira para o progresso da ciência (SBPC)**, 2010.

STANLEY, S.; HARDIE, L. Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry. **Palaeogeography, Palaeoclimatology**, v. 144, p. 3-19, 1998.

SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE DO CEARÁ. SEMACE. **Zoneamento ecológico econômico do Ceará - Zona Costeira**. Instituto de Ciências do Mar. Fortaleza, CEMACE, 2006. 147p.

SUGUIO, K. **Geologia sedimentar**. Editora Blucher, São Paulo, 2003. 400p.

TABELA INTERNACIONAL DE CRISTALOGRAFIA. Disponível em: <http://www.cryst.ehu.es/>. Acesso em out de 2013.

TESSLER, M. G.; MAHIQUES, M. M. Processos oceânicos e a fisiografia dos fundos marinhos. *In*: TEIXEIRA, W; TOLEDO, M. C. M; FAIRCHILD, T. R; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Ed. USP, 2000. cap. 12. p. 247-260.

TUCCI, C. E. M.; GENZ, F. Controle do impacto da urbanização In: Tucci, C. E. M.; Porto, R. L. L.; Barros, M. T. **Drenagem urbana**. ABRH 428 p. 1995.

VASCONCELOS, C.; WARTHMAN, R.; MCKENZIE, J. A.; VISSCHER, P. T.; BITTERMANN, A. G.; LITH, Y. V. Lithifying microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: Modern Precambrian relics? **Sedimentary Geology**, v. 185, n. 3-4, p. 175-183, mar. 2006.

VEIZER, J.; MACKENZIE, F. Evolution of sedimentary rocks. **Treatise on geochemistry**, v. 7, p. 369–407, 2003.

VILHENA, M. D. P. S. P.; COSTA, M. L. DA; BERRÊDO, J. F. Continental and marine contributions to formation of mangrove sediments in an Eastern Amazonian mudplain: The case of the Marapanim Estuary. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 29, n. 2, p. 427-438, mar. 2010.

VILLWOCK, J. A.; LESSA, G. C.; SUGUIO, K.; ANGULO, R. J.; DILLENBURG, S. R. Geologia de regiões costeiras. In: SOUZA, C. R. G.; SUGUIO, K.; OLIVEIRA, A. M. S.; OLIVEIRA, P. E. **Quaternário do Brasil**. São Paulo: Holos, 2005. cap. 5. p.102-106.

VITAL, H.; ESTEVES, L. S.; ARAÚJO, T. C. M. PATCHINEELAM, S.M. Oceanografia geológica e geofísica da plataforma continental brasileira. In: SOUZA, C. R. G.; SUGUIO, K.; OLIVEIRA, A. M. S.; OLIVEIRA, P.E. **Quaternário do Brasil**. São Paulo: Holos, 2005. cap. 5. p.102-106.

VITAL, H.; GOMES, M. P.; TABOSA, W. F.; FRAZÃO, E. P.; SANTOS, C. L. A.; PLÁCIDO JUNIOR, J. S. Characterization of the brazilian continental shelf adjacent to Rio Grande do Norte state, NE Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**. 58, (526): 43–54. 2010.

9 – APÊNDICES

APÊNDICE (A): Tabela 1- Coordenadas, profundidade e parâmetros hidroquímicos da plataforma continental do CE-PI-MA

Estação	Latitude (S)	Longitude (W)	Prof. (m)	O ₂ (mg/L)	Salinidade	T °C	Cond $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH	Secchi (m)
#01	-4,801181	-37,235127	9,2	6,38	33,10	26,80	50,30	8,14	6,00
#02	-4,675223	-37,130162	18,0	5,98	33,25	27,50	50,50	8,12	9,00
#03	-4,549265	-37,014700	32,0	6,68	32,90	28,00	50,13	8,10	18,50
#04	-4,300848	-37,249121	38,0	6,79	32,27	28,07	49,20	8,13	0,00
#05	-4,458295	-37,382077	15,0	6,65	33,10	27,53	50,30	8,12	8,00
#06	-4,605246	-37,515032	8,5	6,74	33,20	27,60	50,40	8,20	4,00
#07	-4,363827	-37,752953	8,0	6,78	33,60	27,95	51,00	8,13	5,00
#08	-4,213377	-37,626996	17,5	6,78	32,93	28,10	50,10	8,15	0,00
#09	-4,059429	-37,490540	44,0	6,60	32,60	27,77	49,50	8,12	22,00
#10	-3,832005	-37,738958	42,0	6,41	32,87	27,80	50,00	8,14	25,40
#11	-3,999950	-37,896405	17,0	4,44	33,03	27,90	50,20	8,14	0,00
#12	-4,160895	-38,036358	8,0	4,29	33,40	27,60	50,70	8,16	5,00
#13	-3,908979	-38,263781	11,5	4,12	33,65	27,90	50,95	8,17	3,50
#14	-3,762029	-38,123829	18,0	5,01	32,90	28,00	50,07	8,16	9,00
#15	-3,608081	-37,987375	42,0	4,57	32,80	27,90	49,97	8,18	5,00
#16	-3,373659	-38,232292	54,0	4,76	32,80	27,77	49,90	8,17	22,00
#17	-3,524108	-38,375745	32,0	4,49	32,87	28,00	50,03	8,18	0,00

AGUIAR, J. E. 2014. Mineralogia de sedimentos marinhos da plataforma continental Nordeste Equatorial do Brasil

Estação	Latitude (S)	Longitude (W)	Prof. (m)	O ₂ (mg/L)	Salinidade	T °C	Cond $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH	Secchi (m)
#18	-3,681556	-38,508700	6,0	3,73	33,50	27,70	50,70	8,20	2,00
#19	-3,517111	-38,806100	19,0	4,76	33,35	27,85	50,70	8,18	7,00
#20	-3,363163	-38,673145	30,0	4,65	33,00	27,80	50,20	8,19	0,00
#21	-3,205715	-38,529693	58,0	4,51	32,87	27,93	50,00	8,18	0,00
#22	-3,027274	-38,820096	60,0	4,46	32,83	27,97	50,03	8,18	22,00
#23	-3,174226	-38,953051	28,0	4,71	33,10	27,70	50,30	8,16	13,00
#24	-3,328174	-39,086007	9,5	4,81	33,45	27,85	50,80	8,17	0,00
#25	-3,128741	-39,358915	10,0	4,88	35,55	27,40	53,70	8,20	1,00
#26	-2,992287	-39,236457	27,0	4,73	35,27	27,17	53,27	8,24	3,00
#27	-2,852333	-39,107000	46,0	5,13	35,03	27,23	53,03	8,26	0,00
#28	-2,537439	-39,358915	70,0	4,90	35,03	27,30	53,10	8,25	17,00
#29	-2,761363	-39,488372	26,0	4,85	35,40	27,23	53,50	8,19	5,00
#30	-2,978291	-39,610831	7,5	4,95	35,70	28,05	53,80	8,36	1,50
#31	-2,845336	-39,862747	6,0	4,15	35,65	27,70	53,75	8,16	2,00
#32	-2,593420	-39,775276	25,0	4,70	35,30	27,30	53,43	8,18	9,00
#33	-2,317012	-39,684306	45,0	4,45	34,83	27,63	52,77	8,21	0,00
#34	-2,212047	-40,079674	50,0	4,81	34,80	27,77	52,70	8,24	16,00
#35	-2,488455	-40,097168	18,0	4,50	35,23	27,30	53,23	8,23	0,00
#36	-2,778858	-40,111163	8,0	4,49	35,60	27,85	53,80	8,19	0,00

AGUIAR, J. E. 2014. Mineralogia de sedimentos marinhos da plataforma continental Nordeste Equatorial do Brasil

Estação	Latitude (S)	Longitude (W)	Prof. (m)	O ₂ (mg/L)	Salinidade	T °C	Cond $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH	Secchi (m)
#37	-2,761363	-40,433056	6,0	4,67	36,00	27,80	54,25	8,18	2,00
#38	-2,470961	-40,433056	25,0	4,60	35,10	27,43	53,00	8,20	11,00
#39	-2,201551	-40,436554	48,0	4,89	34,50	28,00	52,30	8,24	20,00
#40	-2,198053	-40,768943	48,0	4,56	31,37	27,77	48,00	8,16	0,00
#41	-2,470961	-40,765444	23,0	4,31	31,67	27,93	48,37	8,16	9,00
#42	-2,775359	-40,765444	9,0	4,27	32,20	28,10	49,15	8,16	5,00
#43	-2,789355	-41,101332	6,0	4,33	32,45	28,70	49,50	8,15	0,00
#44	-2,467462	-41,104831	30,0	4,24	31,60	28,10	48,33	8,17	9,00
#45	-2,180558	-41,104831	50,0	4,36	31,47	27,80	48,07	8,16	15,00
#46	-2,236539	-41,444217	54,0	4,65	31,47	27,90	48,07	8,13	0,00
#47	-2,505950	-41,444217	22,0	4,25	31,70	28,37	48,40	8,16	0,00
#48	-2,841837	-41,444217	7,0	3,82	32,45	28,60	49,30	8,11	4,00
#49	-2,691387	-41,780104	8,0	4,48	32,10	28,20	48,95	8,12	0,00
#50	-2,442971	-41,780104	26,0	4,54	31,87	28,10	48,50	8,12	11,00
#51	-2,219045	-41,783603	55,0	4,37	31,47	27,97	48,03	8,14	15,00
#52	-2,201551	-42,119491	45,0	4,31	31,40	28,13	47,97	8,17	13,00
#53	-2,418479	-42,115992	33,0	4,67	32,00	28,20	48,80	8,13	0,00
#54	-2,666895	-42,115992	8,0	4,30	31,40	28,20	48,05	8,15	0,00

APÊNDICE (B): Tabela 2 - Caracterização granulométrica dos sedimentos da plataforma continental do CE-PI-MA

Estação	% Cascalho	% Areia	% Silte	Média	Classificação	Mediana	Seleção	Classificação	Assimetria	Classificação	Curtose	Classificação
#01A	2,64	97,00	0,00	1,07	Areia média	1,01	0,92	Moderadamente selecionado	0,08	Aproximadamente simétrica	1,10	Mesocúrtica
#01B	2,62	97,24	0,14	1,07	Areia média	1,01	0,92	Moderadamente selecionado	0,08	Aproximadamente simétrica	1,10	Mesocúrtica
#02A	8,94	91,06	0,00	0,86	Areia grossa	0,97	0,97	Moderadamente selecionado	-0,26	Negativa	1,14	Leptocúrtica
#02B	21,15	78,85	0,00	0,38	Areia grossa	0,80	1,24	Pobrememente selecionado	-0,15	Negativa	0,53	Muito platicúrtica
#03A	16,75	83,25	0,00	1,08	Areia média	1,28	1,71	Pobrememente selecionado	-0,05	Aproximadamente simétrica	0,64	Muito platicúrtica
#03B	32,86	67,14	0,00	0,19	Areia grossa	-0,20	1,49	Pobrememente selecionado	0,57	Muito positiva	0,62	Muito platicúrtica
#04A	2,82	97,18	0,00	1,24	Areia média	1,36	1,00	Moderadamente selecionado	-0,18	Negativa	1,06	Mesocúrtica
#04B	2,75	97,25	0,00	1,33	Areia média	1,45	1,01	Pobrememente selecionado	-0,20	Negativa	1,09	Mesocúrtica
#05A	10,17	89,83	0,00	1,39	Areia média	1,71	1,04	Pobrememente selecionado	-0,57	Muito negativa	2,11	Muito leptocúrtica
#05B	13,51	86,49	0,00	1,15	Areia média	1,75	1,24	Pobrememente selecionado	-0,64	Muito negativa	2,04	Muito leptocúrtica
#06A	0,68	99,32	0,00	1,71	Areia média	1,75	0,73	Moderadamente selecionado	-0,09	Aproximadamente simétrica	0,99	Mesocúrtica
#06B	0,71	99,29	0,00	1,69	Areia média	1,74	0,72	Moderadamente selecionado	-0,12	Negativa	1,04	Mesocúrtica
#08A	44,44	55,56	0,00	-0,64	Areia muito grossa	-0,87	0,81	Moderadamente selecionado	0,65	Muito positiva	0,96	Mesocúrtica
#08B	10,34	89,66	0,00	0,52	Areia grossa	0,62	0,93	Moderadamente selecionado	-0,22	Negativa	1,19	Leptocúrtica
#09A	15,77	84,23	0,00	0,55	Areia grossa	0,63	1,36	Pobrememente selecionado	0,03	Aproximadamente simétrica	0,83	Platicúrtica
#09B	8,95	91,05	0,00	1,15	Areia média	1,21	1,42	Pobrememente selecionado	-0,10	Negativa	0,96	Mesocúrtica
#10A	7,19	92,81	0,00	1,24	Areia média	1,33	1,34	Pobrememente selecionado	-0,13	Negativa	1,04	Mesocúrtica

AGUIAR, J. E. 2014. Mineralogia de sedimentos marinhos da plataforma continental Nordeste Equatorial do Brasil

Estação	% Cascalho	% Areia	% Silte	Média	Classificação	Mediana	Seleção	Classificação	Assimetria	Classificação	Curtose	Classificação
#10B	5,36	94,64	0,00	1,34	Areia média	1,48	1,23	Pobrememente selecionado	-0,18	Negativa	1,13	Leptocúrtica
#11A	10,95	89,05	0,00	0,98	Areia grossa	1,25	1,12	Pobrememente selecionado	-0,39	Muito negativa	1,31	Leptocúrtica
#11B	12,46	87,54	0,00	1,15	Areia média	1,73	1,32	Pobrememente selecionado	-0,61	Muito negativa	1,48	Leptocúrtica
#12A	0,65	99,35	0,00	1,68	Areia média	1,68	0,66	Moderadamente selecionado	-0,02	Aproximadamente simétrica	1,02	Mesocúrtica
#12B	0,39	99,61	0,00	1,87	Areia média	1,86	0,74	Moderadamente selecionado	0,01	Aproximadamente simétrica	1,05	Mesocúrtica
#13A	9,31	90,69	0,00	1,81	Areia média	2,20	1,58	Pobrememente selecionado	-0,39	Muito negativa	1,06	Mesocúrtica
#13B	9,80	90,20	0,00	1,62	Areia média	1,48	1,25	Pobrememente selecionado	0,01	Aproximadamente simétrica	1,35	Leptocúrtica
#14A	0,00	100,00	0,00	1,67	Areia média	1,71	0,56	Moderadamente selecionado	-0,15	Negativa	1,12	Leptocúrtica
#14B	0,00	100,00	0,00	1,60	Areia média	1,64	0,57	Moderadamente selecionado	-0,12	Negativa	1,02	Mesocúrtica
#15A	16,12	83,88	0,00	0,98	Areia grossa	1,46	1,43	Pobrememente selecionado	-0,28	Negativa	0,76	Platicúrtica
#17A	0,28	99,72	0,00	1,04	Areia média	1,08	0,86	Moderadamente selecionado	-0,05	Aproximadamente simétrica	0,91	Mesocúrtica
#17B	0,16	99,84	0,00	1,21	Areia média	1,27	0,80	Moderadamente selecionado	-0,11	Negativa	0,93	Mesocúrtica
#18A	0,22	99,78	0,00	3,37	Areia muito fina	3,49	0,56	Moderadamente selecionado	-0,43	Muito negativa	1,16	Leptocúrtica
#18B	0,22	99,78	0,00	3,45	Areia muito fina	3,53	0,54	Moderadamente selecionado	-0,43	Muito negativa	1,39	Leptocúrtica
#19A	1,82	98,18	0,00	2,55	Areia fina	2,91	1,09	Pobrememente selecionado	-0,54	Muito negativa	1,21	Leptocúrtica
#19B	1,33	98,67	0,00	2,60	Areia fina	2,96	1,05	Pobrememente selecionado	-0,56	Muito negativa	1,25	Leptocúrtica
#20A	0,23	99,77	0,00	1,58	Areia média	1,63	0,86	Moderadamente selecionado	-0,11	Negativa	1,10	Mesocúrtica
#20B	0,34	99,66	0,00	1,86	Areia média	1,93	0,81	Moderadamente selecionado	-0,19	Negativa	1,11	Mesocúrtica

AGUIAR, J. E. 2014. Mineralogia de sedimentos marinhos da plataforma continental Nordeste Equatorial do Brasil

Estação	% Cascalho	% Areia	% Silte	Média	Classificação	Mediana	Seleção	Classificação	Assimetria	Classificação	Curtose	Classificação
#21A	3,02	96,99	0,00	2,77	Areia fina	3,12	1,19	Pobrememente selecionado	-0,56	Muito negativa	1,36	Leptocúrtica
#21B	6,27	93,73	0,00	2,36	Areia fina	3,02	1,59	Pobrememente selecionado	-0,63	Muito negativa	1,06	Mesocúrtica
#22A	1,82	98,18	0,00	1,78	Areia média	1,82	1,09	Pobrememente selecionado	-0,10	Negativa	1,18	Leptocúrtica
#22B	3,32	96,68	0,00	1,89	Areia média	1,99	1,19	Pobrememente selecionado	-0,18	Negativa	1,16	Leptocúrtica
#23A	0,98	99,02	0,00	1,80	Areia média	1,80	0,69	Moderadamente selecionado	-0,06	Aproximadamente simétrica	1,48	Leptocúrtica
#23B	0,32	99,68	0,00	2,35	Areia fina	2,35	0,61	Moderadamente selecionado	-0,05	Aproximadamente simétrica	1,37	Leptocúrtica
#24A	33,71	66,29	0,00	0,49	Areia grossa	0,52	1,07	Pobrememente selecionado	0,20	Positiva	0,40	Muito platicúrtica
#24B	5,39	94,61	0,00	2,00	Areia fina	2,23	1,25	Pobrememente selecionado	-0,39	Muito negativa	1,29	Leptocúrtica
#26A	2,59	97,41	0,00	1,32	Areia média	1,35	0,98	Moderadamente selecionado	-0,08	Aproximadamente simétrica	1,11	Leptocúrtica
#26B	3,41	96,59	0,00	1,62	Areia média	1,68	1,11	Pobrememente selecionado	-0,16	Negativa	1,01	Mesocúrtica
#27A	26,42	73,58	0,00	0,06	Areia grossa	0,08	1,19	Pobrememente selecionado	0,29	Positiva	0,64	Muito platicúrtica
#28A	4,54	95,46	0,00	0,93	Areia grossa	0,94	0,83	Moderadamente selecionado	-0,14	Negativa	1,18	Leptocúrtica
#28B	6,49	93,51	0,00	1,03	Areia média	1,11	0,98	Moderadamente selecionado	-0,24	Negativa	1,24	Leptocúrtica
#29A	10,56	89,44	0,00	1,02	Areia média	1,28	1,27	Pobrememente selecionado	-0,30	Negativa	1,08	Mesocúrtica
#29B	11,74	88,26	0,00	1,06	Areia média	1,36	1,25	Pobrememente selecionado	-0,29	Negativa	1,02	Mesocúrtica
#30A	27,80	72,20	0,00	0,31	Areia grossa	0,32	1,24	Pobrememente selecionado	0,26	Positiva	0,46	Muito platicúrtica
#31A	8,17	91,83	0,00	1,25	Areia média	1,62	1,12	Pobrememente selecionado	-0,53	Muito negativa	1,13	Leptocúrtica
#31B	8,43	91,57	0,00	1,18	Areia média	1,54	1,21	Pobrememente selecionado	-0,46	Muito negativa	1,08	Mesocúrtica
#32A	12,99	87,01	0,00	1,05	Areia média	1,14	1,59	Pobrememente selecionado	-0,03	Aproximadamente simétrica	0,89	Platicúrtica
#32B	25,20	74,81	0,00	0,49	Areia grossa	0,63	1,46	Pobrememente selecionado	0,17	Positiva	0,57	Muito platicúrtica
#33A	36,44	63,56	0,00	0,40	Areia grossa	0,08	1,16	Pobrememente selecionado	0,58	Muito positiva	0,49	Muito platicúrtica
#33B	40,78	59,22	0,00	0,21	Areia grossa	-0,26	1,02	Pobrememente selecionado	0,81	Muito positiva	0,53	Muito platicúrtica
#34A	1,91	98,09	0,00	2,59	Areia fina	2,95	1,26	Pobrememente selecionado	-0,48	Muito negativa	0,96	Mesocúrtica

AGUIAR, J. E. 2014. Mineralogia de sedimentos marinhos da plataforma continental Nordeste Equatorial do Brasil

Estação	% Cascalho	% Areia	% Silte	Média	Classificação	Mediana	Seleção	Classificação	Assimetria	Classificação	Curtose	Classificação
#34B	2,30	97,70	0,00	2,37	Areia fina	2,60	1,30	Pobrememente selecionado	-0,33	Muito negativa	0,94	Mesocúrtica
#35A	43,11	56,89	0,00	-0,56	Areia muito grossa	-0,75	0,84	Moderadamente selecionado	0,42	Muito positiva	0,93	Mesocúrtica
#35B	44,03	55,97	0,00	-0,34	Areia muito grossa	-0,74	0,73	Moderadamente selecionado	1,07	Muito positiva	0,48	Muito platicúrtica
#36A	9,58	90,42	0,00	1,26	Areia média	1,67	1,14	Pobrememente selecionado	-0,54	Muito negativa	1,18	Leptocúrtica
#36B	6,88	93,12	0,00	1,20	Areia média	1,60	1,14	Pobrememente selecionado	-0,53	Muito negativa	1,00	Mesocúrtica
#37A	0,10	99,90	0,00	2,50	Areia fina	2,55	0,53	Moderadamente selecionado	-0,20	Negativa	1,20	Leptocúrtica
#37B	0,08	99,92	0,00	2,56	Areia fina	2,61	0,47	Bem selecionado	-0,15	Negativa	1,15	Leptocúrtica
#38A	3,79	96,21	0,00	1,22	Areia média	1,35	0,90	Moderadamente selecionado	-0,28	Negativa	1,10	Mesocúrtica
#38B	8,01	92,00	0,00	0,92	Areia grossa	1,08	1,12	Pobrememente selecionado	-0,27	Negativa	1,05	Mesocúrtica
#39A	1,99	98,01	0,00	2,00	Areia fina	1,82	1,24	Pobrememente selecionado	0,09	Aproximadamente simétrica	1,00	Mesocúrtica
#39B	1,15	98,85	0,00	2,06	Areia fina	1,84	1,05	Pobrememente selecionado	0,21	Positiva	1,01	Mesocúrtica
#40A	5,28	94,72	0,00	1,71	Areia média	1,81	1,29	Pobrememente selecionado	-0,18	Negativa	1,32	Leptocúrtica
#40B	28,92	71,08	0,00	0,35	Areia grossa	0,25	1,30	Pobrememente selecionado	0,37	Muito positiva	0,53	Muito platicúrtica
#41A	6,36	93,64	0,00	0,90	Areia grossa	1,00	1,04	Pobrememente selecionado	-0,19	Negativa	1,07	Mesocúrtica
#41B	11,78	88,22	0,00	0,76	Areia grossa	0,97	1,18	Pobrememente selecionado	-0,25	Negativa	0,91	Mesocúrtica
#42A	32,31	67,69	0,00	0,91	Areia grossa	0,98	1,37	Pobrememente selecionado	0,10	Aproximadamente simétrica	0,41	Muito platicúrtica
#42B	11,99	88,01	0,00	1,32	Areia média	1,60	1,37	Pobrememente selecionado	-0,27	Negativa	0,74	Platicúrtica
#43A	7,64	92,36	0,00	2,08	Areia fina	2,26	1,15	Pobrememente selecionado	-0,44	Muito negativa	1,79	Muito leptocúrtica
#43B	12,95	87,05	0,00	1,51	Areia média	2,05	1,50	Pobrememente selecionado	-0,40	Muito negativa	0,79	Platicúrtica
#44A	3,62	96,38	0,00	1,91	Areia média	2,06	1,21	Pobrememente selecionado	-0,22	Negativa	1,48	Leptocúrtica
#44B	4,94	95,06	0,00	2,04	Areia fina	2,20	1,36	Pobrememente selecionado	-0,26	Negativa	1,49	Leptocúrtica
#45A	5,32	94,68	0,00	1,46	Areia média	1,52	1,27	Pobrememente selecionado	-0,12	Negativa	1,17	Leptocúrtica
#45B	18,51	81,49	0,00	0,57	Areia grossa	0,48	1,54	Pobrememente selecionado	0,26	Positiva	0,78	Platicúrtica

AGUIAR, J. E. 2014. Mineralogia de sedimentos marinhos da plataforma continental Nordeste Equatorial do Brasil

Estação	% Cascalho	% Areia	% Silte	Média	Classificação	Mediana	Seleção	Classificação	Assimetria	Classificação	Curtose	Classificação
#46A	7,10	92,90	0,00	2,38	Areia fina	3,14	1,63	Pobrememente selecionado	-0,70	Muito negativa	1,16	Leptocúrtica
#46B	14,49	85,51	0,00	1,98	Areia média	3,04	1,81	Pobrememente selecionado	-0,68	Muito negativa	0,60	Muito platicúrtica
#47A	14,12	85,88	0,00	0,44	Areia grossa	0,38	1,30	Pobrememente selecionado	0,09	Aproximadamente simétrica	0,88	Platicúrtica
#47B	14,69	85,31	0,00	1,00	Areia média	1,22	1,68	Pobrememente selecionado	-0,12	Negativa	0,85	Platicúrtica
#48A	10,22	89,78	0,00	2,14	Areia fina	2,74	1,49	Pobrememente selecionado	-0,62	Muito negativa	1,40	Leptocúrtica
#48B	2,06	97,94	0,00	2,76	Areia fina	2,84	0,77	Moderadamente selecionado	-0,31	Muito negativa	1,60	Muito leptocúrtica
#49A	0,80	63,83	35,38	3,19	Areia muito fina	3,63	1,51	Pobrememente selecionado	-0,45	Muito negativa	1,03	Mesocúrtica
#49B	0,78	99,22	0,00	2,93	Areia fina	2,90	0,50	Moderadamente selecionado	0,00	Aproximadamente simétrica	1,16	Leptocúrtica
#50A	0,16	99,84	0,00	2,03	Areia fina	2,05	0,49	Bem selecionado	-0,11	Negativa	1,10	Mesocúrtica
#50B	0,80	99,20	0,00	2,05	Areia fina	2,06	0,63	Moderadamente selecionado	-0,09	Aproximadamente simétrica	1,18	Leptocúrtica
#51A	0,51	99,50	0,00	2,42	Areia fina	2,42	0,91	Moderadamente selecionado	-0,10	Aproximadamente simétrica	1,01	Mesocúrtica
#51B	0,62	99,38	0,00	2,43	Areia fina	2,49	0,89	Moderadamente selecionado	-0,19	Negativa	1,05	Mesocúrtica
#52A	0,00	100,00	0,00	2,70	Areia fina	2,72	0,63	Moderadamente selecionado	-0,19	Negativa	1,54	Muito leptocúrtica
#52B	6,35	92,01	1,64	2,35	Areia fina	2,64	1,29	Pobrememente selecionado	-0,48	Muito negativa	2,05	Muito leptocúrtica
#53A	0,44	99,56	0,00	2,47	Areia fina	2,63	0,84	Moderadamente selecionado	-0,40	Muito negativa	1,77	Muito leptocúrtica
#53B	0,59	99,41	0,00	2,54	Areia fina	2,68	0,88	Moderadamente selecionado	-0,34	Muito negativa	1,67	Muito leptocúrtica
#54A	1,28	98,72	0,00	1,64	Areia média	1,62	0,66	Moderadamente selecionado	0,09	Aproximadamente simétrica	1,44	Leptocúrtica
#54B	0,21	99,79	0,00	2,36	Areia fina	2,57	0,84	Moderadamente selec	-0,35	Muito negativa	0,76	Platicúrtica

APÊNDICE (C): Tabela 3 – Distribuição dos minerais nos sedimentos da plataforma continental do CE-PI-MA (Número médio de cristalitoss avaliados por amostra = 60)

Estação	Na ₂ O %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	S ₂ O %	Cl ₂ O %	K ₂ O %	CaO %	TiO ₂ %	MnO %	FeO %	ZrO ₂ %	La ₂ O ₃ %	Ce ₂ O ₃ %	CaO/MgO	ThO ₂ %
#01	7,14	57,14	32,14	62,50	0,00	1,79	12,50	12,50	91,07	1,79	0,00	12,50	0,00	0,00	0,00	1,59	0,00
#02	2,33	48,84	9,30	25,58	0,00	0,00	6,98	4,65	76,74	0,00	0,00	6,98	0,00	0,00	0,00	1,57	0,00
#03	1,64	37,70	21,31	39,34	0,00	0,00	3,28	4,92	88,52	3,28	1,64	4,92	0,00	0,00	0,00	2,35	0,00
#04	3,33	23,33	25,00	70,00	0,00	1,67	1,67	15,00	60,00	5,00	3,33	5,00	3,33	0,00	0,00	2,57	0,00
#05	10,17	6,78	22,03	96,61	0,00	3,39	13,56	10,17	30,51	0,00	0,00	1,69	0,00	0,00	0,00	4,50	0,00
#06	3,70	70,37	25,93	40,74	0,00	0,00	9,26	5,56	85,19	3,70	3,70	9,26	0,00	0,00	0,00	1,21	0,00
#08	6,45	16,13	19,35	67,74	0,00	3,23	9,68	19,35	25,81	3,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,60	0,00
#09	3,45	27,59	3,45	31,03	0,00	0,00	3,45	3,45	82,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,00	0,00
#10	5,88	23,53	7,84	56,86	0,00	3,92	7,84	9,80	58,82	0,00	0,00	1,96	3,92	0,00	0,00	2,50	0,00
#11	3,70	11,11	7,41	66,67	0,00	3,70	3,70	7,41	44,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,00	0,00
#12	10,42	31,25	45,83	91,67	0,00	10,42	16,67	22,92	54,17	2,08	2,08	25,00	0,00	0,00	0,00	1,73	0,00
#13	0,00	56,25	75,00	95,83	0,00	6,25	0,00	43,75	77,08	12,50	0,00	64,58	4,17	0,00	0,00	1,37	0,00
#14	5,56	5,56	19,44	91,67	0,00	2,78	5,56	13,89	13,89	11,11	11,11	11,11	2,78	0,00	0,00	2,50	0,00
#15	6,67	31,11	6,67	42,22	0,00	2,22	6,67	4,44	80,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,57	0,00
#17	12,12	3,03	24,24	96,97	0,00	0,00	12,12	21,21	12,12	3,03	0,00	6,06	0,00	0,00	0,00	4,00	0,00
#18	4,48	20,90	53,73	89,55	1,49	0,00	2,99	17,91	43,28	5,97	1,49	16,42	1,49	1,49	1,49	2,07	0,00
#19	10,17	27,12	64,41	96,61	0,00	3,39	8,47	37,29	55,93	10,17	0,00	28,81	5,08	0,00	0,00	2,06	0,00
#20	0,00	6,25	16,67	95,83	0,00	2,08	8,33	10,42	16,67	2,08	2,08	4,17	2,08	0,00	0,00	2,67	0,00
#21	2,90	30,43	7,25	17,39	0,00	2,90	4,35	2,90	92,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,05	0,00

AGUIAR, J. E. 2014. Mineralogia de sedimentos marinhos da plataforma continental Nordeste Equatorial do Brasil

Estação	Na ₂ O %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	S ₂ O %	Cl ₂ O %	K ₂ O %	CaO %	TiO ₂ %	MnO %	FeO %	ZrO ₂ %	La ₂ O ₃ %	Ce ₂ O ₃ %	CaO/MgO	ThO ₂ %
#22	8,06	40,32	11,29	35,48	0,00	1,61	6,45	6,45	79,03	0,00	0,00	1,61	0,00	0,00	0,00	1,96	0,00
#23	5,33	13,33	30,67	76,00	0,00	0,00	4,00	17,33	38,67	9,33	2,67	13,33	0,00	0,00	0,00	2,90	0,00
#24	0,00	14,67	30,67	94,67	0,00	1,33	0,00	9,33	29,33	10,67	4,00	25,33	4,00	0,00	0,00	2,00	0,00
#26	4,76	14,29	28,57	98,41	4,76	0,00	4,76	23,81	33,33	3,17	1,59	14,29	0,00	3,17	4,76	2,33	1,59
#27	3,39	23,73	5,08	10,17	0,00	0,00	3,39	5,08	93,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,93	0,00
#28	0,00	62,30	1,64	14,75	0,00	0,00	0,00	1,64	88,52	0,00	0,00	1,64	0,00	0,00	0,00	1,42	0,00
#29	0,00	37,10	16,13	50,00	0,00	1,61	0,00	6,45	79,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,13	0,00
#31	4,92	55,74	13,11	40,98	0,00	0,00	4,92	9,84	68,85	1,64	0,00	8,20	1,64	0,00	0,00	1,24	0,00
#32	1,59	34,92	19,05	38,10	0,00	3,17	1,59	6,35	84,13	1,59	0,00	4,76	0,00	0,00	0,00	2,24	0,00
#33	3,85	21,15	0,00	25,00	0,00	1,92	3,85	0,00	82,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,91	0,00
#34	1,64	34,43	9,84	21,31	0,00	0,00	0,00	4,92	88,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,57	0,00
#35	3,57	51,79	10,71	32,14	0,00	1,79	3,57	1,79	87,50	0,00	0,00	1,79	0,00	0,00	0,00	1,69	0,00
#36	3,92	66,67	0,00	9,80	0,00	0,00	1,96	0,00	90,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,35	0,00
#37	0,00	26,98	20,63	77,78	0,00	0,00	0,00	15,87	44,44	0,00	0,00	11,11	1,59	0,00	0,00	1,65	0,00
#38	1,56	23,44	12,50	78,13	0,00	1,56	1,56	6,25	42,19	3,13	1,56	6,25	1,56	0,00	0,00	1,80	0,00
#39	3,33	35,00	28,33	75,00	0,00	1,67	1,67	13,33	70,00	1,67	1,67	6,67	1,67	0,00	0,00	2,00	0,00
#40	1,82	41,82	14,55	45,45	0,00	0,00	1,82	3,64	90,91	3,64	1,82	7,27	0,00	0,00	0,00	2,17	0,00
#41	1,54	38,46	6,15	55,38	0,00	0,00	1,54	1,54	64,62	1,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,68	0,00
#42	4,69	25,00	23,44	85,94	0,00	1,56	9,38	10,94	43,75	0,00	0,00	12,50	1,56	0,00	0,00	1,75	0,00
#43	1,52	19,70	36,36	93,94	1,52	1,52	7,58	16,67	39,39	9,09	4,55	25,76	10,61	1,52	1,52	2,00	0,00
#44	0,00	51,16	20,93	39,53	0,00	0,00	9,30	6,98	97,67	0,00	0,00	6,98	0,00	0,00	0,00	1,91	0,00
#45	3,39	45,76	6,78	28,81	0,00	1,69	6,78	3,39	94,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,07	0,00

AGUIAR, J. E. 2014. Mineralogia de sedimentos marinhos da plataforma continental Nordeste Equatorial do Brasil

Estação	Na ₂ O %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	S ₂ O %	Cl ₂ O %	K ₂ O %	CaO %	TiO ₂ %	MnO %	FeO %	ZrO ₂ %	La ₂ O ₃ %	Ce ₂ O ₃ %	CaO/MgO	ThO ₂ %
#46	4,62	21,54	29,23	76,92	0,00	0,00	3,08	16,92	69,23	0,00	0,00	6,15	1,54	0,00	0,00	3,20	0,00
#47	3,03	42,42	18,18	40,91	0,00	1,52	3,03	1,52	96,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,29	0,00
#48	6,94	29,17	41,67	87,50	5,56	1,39	5,56	16,67	50,00	5,56	0,00	15,28	5,56	4,17	4,17	1,71	1,39
#49	4,17	11,11	55,56	100,00	0,00	1,39	1,39	34,72	11,11	6,94	0,00	30,56	1,39	0,00	0,00	1,00	0,00
#50	3,28	31,15	22,95	86,89	0,00	1,64	6,56	3,28	59,02	0,00	0,00	9,84	0,00	0,00	0,00	1,89	0,00
#51	1,85	20,37	22,22	81,48	0,00	1,85	1,85	9,26	48,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,36	0,00
#52	3,45	12,07	15,52	87,93	0,00	0,00	6,90	10,34	27,59	0,00	0,00	3,45	0,00	0,00	0,00	2,29	0,00
#53	4,35	19,57	32,61	69,57	0,00	4,35	4,35	10,87	78,26	4,35	0,00	26,09	2,17	0,00	0,00	4,00	0,00
#54	4,17	12,50	20,83	93,75	0,00	0,00	6,25	12,50	10,42	0,00	0,00	12,50	0,00	0,00	0,00	0,85	0,00

APÊNDICE (D): Espectros e análise semiquantitativa dos principais minerais identificados em sedimentos da plataforma continental do CE-PI-MA

