



Sebastião Guilherme Pedroso

**USO DE MICROSSONDA ELETRÔNICA PARA CARACTERIZAÇÃO
COMPOSICIONAL DE CARBONATOS DA LAGOA SALGADA,
ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

**Trabalho Final de Curso
(Geologia)**

UFRJ
Rio de Janeiro
2013



UFRJ

Sebastião Guilherme Pedroso

**USO DE MICROSSONDA ELETRÔNICA PARA CARACTERIZAÇÃO
COMPOSICIONAL DE CARBONATOS DA LAGOA SALGADA, ESTADO DO RIO
DE JANEIRO**

Trabalho Final de Curso de Graduação em Geologia do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito necessário para obtenção do grau de Geólogo.

Orientador:

Dr. Leonardo Fonseca Borghi de Almeida

Rio de Janeiro

Junho 2013

PEDROSO, Sebastião Guilherme

Uso de Microsonda Eletrônica para Caracterização Composicional de Carbonatos da Lagoa Salgada, Estado do Rio de Janeiro / Sebastião Guilherme Pedroso - - Rio de Janeiro: UFRJ / IGeo, 2013.

xiv, 53p., 30 cm

Trabalho Final de Curso (Geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia, 2013.

Orientador: Leonardo Fonseca Borghi de Almeida.

1. Geologia. 2. Paleontologia e Estratigrafia – Trabalho de Conclusão de Curso. I. Leonardo Fonseca Borghi de Almeida. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia. III. Uso de Microsonda Eletrônica para Caracterização Composicional de Estromatólitos da Lagoa Salgada, Estado do Rio de Janeiro.

Sebastião Guilherme Pedroso

**USO DE MICROSSONDA ELETRÔNICA PARA CARACTERIZAÇÃO
COMPOSICIONAL DE CARBONATOS DA LAGOA SALGADA, ESTADO DO RIO
DE JANEIRO**

Trabalho Final de Curso de Graduação em Geologia do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito necessário para obtenção do grau de Geólogo.

Orientador:

Dr. Leonardo Fonseca Borghi de Almeida

Aprovada em:

Por:

Orientador: Dr. Leonardo Fonseca Borghi de Almeida (UFRJ)

Dr. Julio Cezar Mendes (UFRJ)

Dr. Patrick Francisco Führ Dal' Bó (UFRJ)

UFRJ
Rio de Janeiro
2013

À minha esposa Michele e ao meu filho João.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Julio Cezar Mendes e Isabel Pereira Ludka por permitirem a utilização da microsonda eletrônica para a realização deste trabalho.

Às colegas do Laboratório de Microsonda Eletrônica (LABSONDA/UFRJ) pelo apoio e incentivo durante a graduação e a realização deste trabalho: Amanda Araújo Tosi, Iara Déniz Ornellas e Clarice Paixão de Souza.

Ao professor Leonardo Borghi pela orientação prestada e ensinamentos.

Às críticas e sugestões de Bernard Fernandes Teixeira.

Ao apoio de João Paulo Porto Barros, principalmente quanto à formatação do *Word*.

Ao Felipe Yuji Deguchi Hayashi pelo registro fotográfico da amostra de mão.

À professora Jane Nobre Lopes pela sua paciência e ensinamentos acerca de carbonatos.

Ao professor Narendra Kumar Srivastava pelas sugestões das regiões onde se realizaram os mapas composicionais.

À ajuda de Anderson Andrade Cavalcante Iespa na correlação das microfáceis.

Ao senhor Tarcísio Raymundo de Abreu por laminar a amostra.

A todas as pessoas que me ajudaram durante essa etapa, obrigado!

Resumo

PEDROSO, Sebastião Guilherme. Uso de Microsonda Eletrônica para Caracterização Composicional de Estromatólitos da Lagoa Salgada, Estado do Rio de Janeiro. 2013. xiv, 53 f. Trabalho Final de Curso (Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Geralmente não se usa microsonda eletrônica para analisar rochas carbonáticas, principalmente em função da expressiva ocorrência de elementos químicos voláteis. Contudo, no presente trabalho, são apresentados procedimentos analíticos que viabilizam a realização de microanálises composicionais neste tipo de material. As metodologias de análise utilizadas foram petrografia, mapas e perfil composicionais, estimativa qualitativa da composição por EDS para posterior análise quantitativa WDS. A amostra utilizada foi de estromatólito oriundo da Lagoa Salgada, constituída originalmente por duas colunas, as quais resultaram em três seções polidas. Após a realização da petrografia nas seções, decidiu-se analisar apenas duas das lâminas na microsonda eletrônica. Constatou-se que há variação na constituição química das microestruturas laminares internas do estromatólito. As concentrações dos elementos magnésio e cálcio se alternam conforme varia a micromorfologia interna das microestruturas, prevalecendo maior concentração do primeiro em camadas mais finas e de aspecto domal, enquanto que, em camadas mais espessas e de aspecto mais estratiformes, sobressai a concentração de cálcio.

Palavras-chave: Estromatólito; microsonda eletrônica; Lagoa Salgada.

Abstract

PEDROSO, Sebastião Guilherme. Electron Microprobe Used to Compositional Characterization of Stromatolites from Lagoa Salgada, State of Rio de Janeiro. 2013. xiv, 53 f. Trabalho Final de Curso (Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Electron microprobe generally is not used to analyze carbonate rocks, mainly due to the significant occurrence of volatile chemicals. However, this paper presents analytical procedures that enable microprobe's compositional microanalysis for carbonate rocks. The analysis methodology starts with petrography, maps and compositional profile, qualitative estimate of the composition by EDS and finally quantitative analysis by WDS. The sample is a stromatolite from the Lagoa Salgada pond. The sample was made up of two columns of stromatolites but which resulted in three polished sections. However it was decided to analyze only two of these blades in the microprobe after completion of petrography analyses. The blade L3 was not analyzed by electron microprobe because was not possible identify its structures of microbial mats. This column represents the stromatolite/trombolite parts with significant occurrence of terrigenous. So, the blades analyzed by electron microprobe were L1t L1b and these represents the column that where the microbial internal structures are better preserved. It was found that there is variation in the chemical composition of the internal structures of the stromatolite. The concentrations of magnesium and calcium are alternated according to the micro variations morphologic of these stromatolitic structures. The magnesium's concentration is greater for the thinner layers and/or domal structures layers but at these places the calcium's concentration is relatively lower.

Key-Words: Stromatolites; microprobe; Lagoa Salgada.

Lista de Figuras

Figura 1 - Mapa de localização da Lagoa Salgada, região norte do estado do Rio de Janeiro, com referência ao embasamento e aos sedimentos terciários e quaternários (Martin <i>et al.</i> , 1993 modificado).....	2
Figura 2 - Foto da amostra de estromatólito estudada. Observe que a marcação em vermelho delimita a região que originou as lâminas petrográficas.....	4
Figura 3 – Na ilustração o desenho em forma de “pera” expressa o volume de interação entre “amostra - feixe eletrônico”, a qual dá origem a alguns sinais úteis para identificação composicional e mineralógica da amostra (Maliska, 2005).	8
Figura 4 – 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 $M\alpha$ (Maliska, 2005).....	9
Figura 5 – Mapa da região norte do estado do Rio de Janeiro ilustrando o posicionamento da Lagoa Salgada, com referência ao embasamento e aos sedimentos terciários e quaternários (Martin <i>et al.</i> , 1993 modificado).	11
Figura 6 – Perfil estratigráfico da Lagoa Salgada (Dias, 1981).....	13
Figura 7- Estromatólitos recentes na borda oeste da Lagoa Salgada (Srivastava, 1999).....	14
Figura 8 – Fotomicrografia do estromatólito na região do topo de uma das colunas, identificada como L1t. A linha vermelha separa as porções “A” e “B”, distintas texturalmente. Observe na porção “A” o aspecto mais contínuo das laminações internas e terrígenos dispersos, enquanto que, na porção “B”, as laminações são mais delgadas e com aspecto mais domal, com porosidade mais acentuada.	19
Figura 9 – Fotomicrografia do estromatólito na região base de uma das colunas, identificada como L1b. As linhas vermelhas separam as porções “B”, “C” e “D”, distintas texturalmente. As linhas amarelas tracejadas subdividem a porção “C” em três níveis distintos de terrígenos, identificados como “C1”, “C2” e “C3”. Observe as porções “C” e “D” apresentam maior porosidade e estruturas internas menos definidas em função de processo de dissolução e bioerosão, com poros grandes e pequenos.....	20
Figura 10 – Fotomicrografia da coluna de estromatólito que originou a lâmina L3. Observe que há expressiva ocorrência de dissolução e terrígenos e que não há estruturas laminares preservadas.	22
Figura 11 - Sobreposição do mapa composicional (Ca^{+2}) e da fotomicrografia da lâmina L1b, ilustrando a região na qual se confeccionou o primeiro. Note que a área analisada contém estruturas laminares da porção “B”.	23
Figura 12 – Regiões mais claras correspondem aos maiores valores de densidades.....	24
Figura 13 - Na parte superior, da esquerda para a direita, estão os mapas em função dos elementos Mg, Sr e Ca. Na parte inferior está o mapa confeccionado a partir de elétrons secundários.	25
Figura 14 – As regiões em verde claro indicam maior concentração de cálcio (Ca^{+2}) do que regiões em outras cores mais escuras. A cor preta pode ser correlacionada à ocorrência de poros e/ou às regiões sem concentrações detectáveis de cálcio.....	26
Figura 15 – As regiões em verde claro indicam maior concentração de magnésio (Mg^{+2}) do que regiões em outras cores mais escuras. A cor preta pode ser correlacionada à ocorrência de poros e/ou às regiões sem concentrações detectáveis de magnésio.....	26
Figura 16 - Sobreposição do mapa composicional (Ca^{+2}) e da fotomicrografia da lâmina L1t, ilustrando a região na qual se confeccionou o primeiro. Observe que a área delimitada pelo mapa encerra trecho das porções “A” e “B”.....	27

Figura 17 - Na parte superior, da esquerda para a direita, estão os mapas em função dos elementos Mg, Sr e Ca. Na parte inferior está o mapa confeccionado a partir de elétrons secundários.	28
Figura 18 – As regiões em verde claro indicam maior concentração de cálcio (Ca^{+2}) do que regiões em outras cores mais escuras. . A cor preta pode ser correlacionada à ocorrência de poros ou a regiões sem concentrações detectáveis de cálcio.	29
Figura 19 – As regiões em verde claro indicam maior concentração de magnésio (Mg^{+2}) do que regiões em outras cores mais escuras. A cor preta pode ser correlacionada à ocorrência de poros ou a regiões sem concentrações detectáveis de magnésio.	29
Figura 20 - Perfil composicional efetuado perpendicularmente às estruturas de crescimento do estromatólito. A análise foi realizada na mesma região de mapeamento, de baixo para cima (Figura 16).	30
Figura 21 - Fotomicrografia da lâmina L1b, as microanálises foram realizadas partindo-se de “B” para “D”, ou seja, de regiões com estruturas laminares bem definidas para regiões mais trombolíticas.	31
Figura 22 – Imagem eletrônica com marcações em vermelho para visualização dos pontos bombardeados pelo feixe eletrônico. A área analisada corresponde à porção “B” do estromatólito (Figura 21).	32
Figura 23 - Gráfico obtido através do excel a partir dos dados da tabela 2. A abscissa corresponde aos pontos bombardeados. Os valores da ordenada correspondem às concentrações dos elementos. Observe a alternância entre os valores de Ca^{+2} e Mg^{+2}	34
Figura 24 – A marcação em vermelho indica a localização do ponto bombardeado pelo feixe eletrônico, análise nº 14 da tabela 2.	35
Figura 25 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 8 da tabela 2.	35
Figura 26 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 12 da tabela 2.	36
Figura 27 - Gráfico obtido através do excel a partir dos dados da tabela 3, onde os valores da abscissa correspondem aos pontos bombardeados e os da ordenada às concentrações dos elementos. Observe dois padrões de variação presentes no gráfico: alternância predominantemente simétrica entre Ca^{+2} e Mg^{+2} e tendência de diminuição dos valores de pico referentes ao Mg^{+2} , do topo para a base do estromatólito.	37
Figura 28 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 1 da tabela 3.	38
Figura 29 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 3 da tabela 3.	38
Figura 30 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 7 da tabela 3.	39
Figura 31 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 8 da tabela 3.	39
Figura 32 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 11 da tabela 3.	40
Figura 33 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 13 da tabela 3.	40
Figura 34 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 14 da tabela 3.	41
Figura 35 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 15 da tabela 3.	41

Figura 36 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 17 da tabela 3.....	42
Figura 37 - Gráfico obtido através do excel a partir dos dados da tabela 4, onde os valores da abscissa correspondem aos pontos bombardeados e os da ordenada às concentrações dos elementos. Note que a alternância entre os elementos Ca^{+2} e Mg^{+2} está mais suavizada nessa porção mais trombolítica.	43
Figura 38 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 1 da tabela 4.....	44
Figura 39 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 3 da tabela 4.....	44
Figura 40 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 4 da tabela 4.....	45
Figura 41 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 5 da tabela 4.....	45
Figura 42 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 6 da tabela 4.....	46
Figura 43 - Fotomicrografia da lâmina L1t. Observe que as laminações de “A” encontram-se mais preservadas do que as de “B”.....	47
Figura 44 - Gráfico obtido através do excel a partir dos dados da tabela 5, onde os valores da abscissa correspondem aos pontos bombardeados e os da ordenada às concentrações dos elementos. Embora a tendência de alternância entre os elementos Ca^{+2} e Mg^{+2} seja confirmada, neste caso esta não acontece com a simetria observada nas demais porções anteriormente analisadas.....	49
Figura 45 - Gráfico obtido através do excel a partir dos dados da tabela 6, onde os valores da abscissa correspondem aos pontos bombardeados e os da ordenada às concentrações dos elementos. Observe que há uma predominância de alternância simétrica entre os elementos cálcio e magnésio.....	50

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VIII
RESUMO.....	IX
<i>ABSTRACT</i>	X
LISTA DE FIGURAS	XI
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Localização	2
1.2 Objetivo	3
2 MATERIAL E MÉTODO	4
2.1 Petrografia	4
2.2 Preparação e carbonização.....	5
2.3 Análises na microsonda	6
2.3.1 Metodologia.....	7
3 CONTEXTO GEOLÓGICO	11
3.1 Geologia da área do material de estudo.....	11
3.2 Estromatólitos-trombólitos da Lagoa Salgada.....	14
4 RESULTADOS	17
4.1 Petrografia	18
4.2 Resultados de mapas composicionais.....	23
4.2.1 Mapas obtidos da lâmina L1b.....	23
4.2.2 Mapas obtidos da Lâmina L1t	27
4.3 Resultados das microanálises composicionais (WDS).....	31
4.3.1 Resultados referentes à lâmina L1b.....	31
4.3.2 Resultados referentes à Lâmina L1t.....	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

1 INTRODUÇÃO

Microsonda eletrônica raramente é utilizada em análises composicionais de rochas carbonáticas. Apesar das microsondas modernas oferecerem qualidade analítica e praticidade, são sensíveis a amostras com excesso de substâncias voláteis, porque estas impregnam as paredes internas do tubo de vácuo, danificando o equipamento. As rochas carbonáticas geralmente são analisadas por petrografia, difração de raios X e via úmida. Além disso, é comum ocorrência de voláteis em sua constituição composicional.

O material utilizado neste trabalho é uma amostra de estromatólito proveniente da Lagoa Salgada, estado do Rio de Janeiro. O termo estromatólito foi utilizado pela primeira vez por Kalkoswki (1908) e refere-se a acumulações biossedimentares laminadas formadas a partir de atividades microbianas em ambientes aquáticos (Kalkowski, 1908).

O estudo composicional (químico) abre caminho para novas observações sobre a gênese desses estromatólitos. Recentemente, Iespa (2010) desenvolveu pesquisa acerca de microfácies dos estromatólitos-trombólitos oriundos da Lagoa Salgada, cuja associação microbiana fora investigada por Silva e Silva (2002). Em contexto geral, as poucas abordagens das pesquisas sobre tal registro enfatizam a relação microbiana na gênese dos estromatólitos da lagoa, com foco morfológico e taxonômico. Apenas Lemos (1995) realizou difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura na caracterização composicional, além de análises petrográficas de lâminas delgadas.

Nesse contexto, o desafio é obter a caracterização composicional das diversas microestruturas existentes na amostra sem proporcionar prejuízos à microsonda, aplicando técnicas analíticas ainda não utilizadas em estudos anteriores, a fim de analisar o comportamento do magnésio (Mg^{+2}) em relação ao cálcio (Ca^{+2}).

1.1 Localização

A Lagoa Salgada localiza-se no litoral norte do estado do Rio de Janeiro, próxima ao Cabo de São Tomé, entre os municípios de Campos dos Goytacazes e São João da Barra (Figura 1). O acesso a Lagoa partindo-se da cidade do Rio de Janeiro é pela rodovia BR-101, no sentido Campos, num percurso cuja distância aproximada é de 290 km, e posteriormente pela RJ-216, trecho entre as cidades de Campos e Cabo de São Tomé, com distância aproximada de 50 km. Deste trecho até a Lagoa Salgada restam 20 km, onde o acesso é possível atravessando as pequenas vilas de Santa Rosa e Quixaba em direção a Barra do Açu.

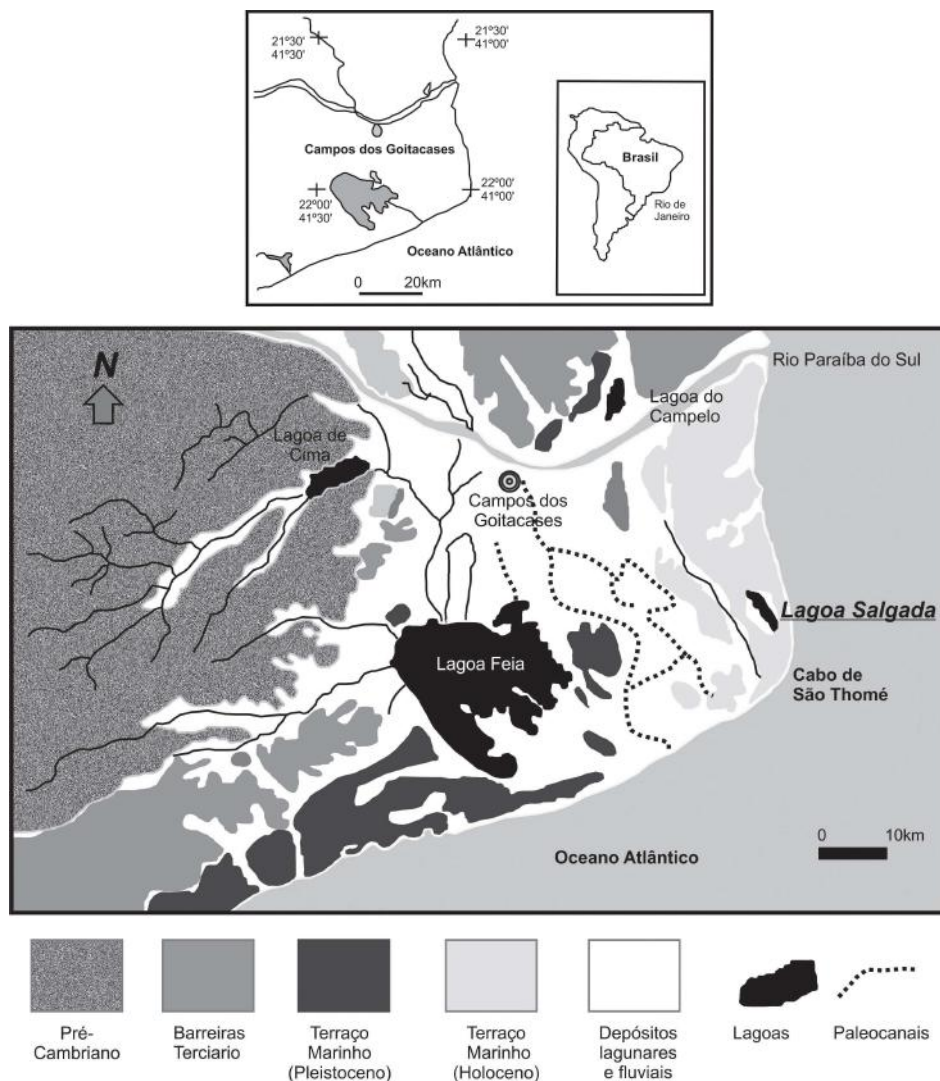


Figura 1 - Mapa de localização da Lagoa Salgada, região norte do estado do Rio de Janeiro, com referência ao embasamento e aos sedimentos terciários e quaternários (Martin *et al.*, 1993 modificado).

1.2 Objetivo

Como *objetivo geral*, busca-se o desenvolvimento de método analítico por meio de microsonda eletrônica aplicável às características das rochas carbonáticas. Em geral, estas rochas são constituídas por elementos cujos pesos atômicos são leves e, além disso, grande parte dessas moléculas é de elementos voláteis.

Como *objetivo específico*, busca-se a realização de microanálises químicas e de mapas composicionais de uma amostra de estromatólito-trombólito oriunda da Lagoa Salgada através de microsonda eletrônica, almejando melhorar o conhecimento da gênese e o desenvolvimento deste material geológico. No caso a amostra tem idade recente, é bastante friável e mal consolidada.

2 MATERIAL E MÉTODO

O presente trabalho não contempla estudos de campo ou análise macroscópica das amostras de estromatólito, limitando-se a análises petrográficas e a microanálises composicionais através de microsonda eletrônica. O procedimento adotado no trabalho é apresentado nos seguintes tópicos: *petrografia, preparação e carbonização, análises na microsonda*.

2.1 Petrografia

A amostra de estromatólito (Figura 2) foi laminada e originou três seções polidas, as quais foram identificadas como L1t, L1b e L3 (Figuras 8, 9 e 10).

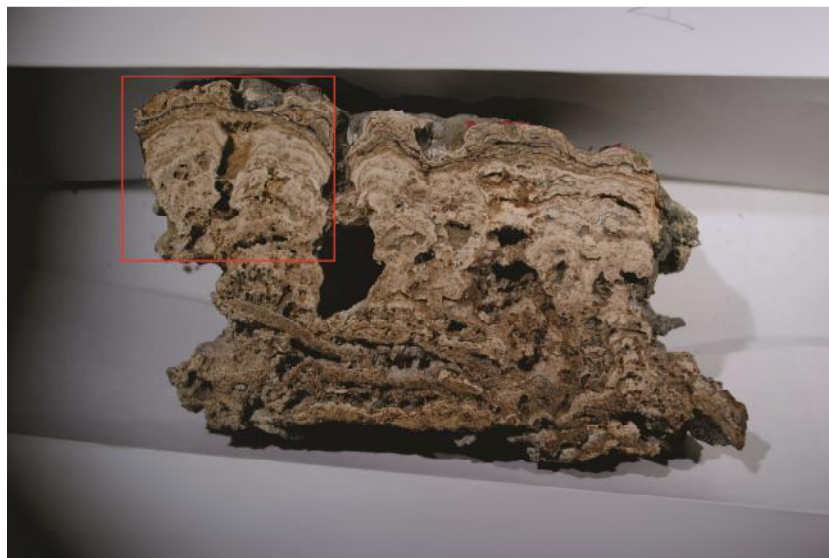


Figura 2 - Foto da amostra de estromatólito estudada. Observe que a marcação em vermelho delimita a região que originou as lâminas petrográficas

Objetivando a identificação de regiões de interesse e de estruturas internas, primeiramente foi realizada descrição básica destas lâminas por microscopia ótica, com base nos critérios de microfácies definidos na tese de doutorado de Iespa (2010).

Para descrição petrográfica, utilizou-se o microscópio Carl Zeiss modelo Axioplan do LABSONDA (IGEO/UFRJ). Entretanto, as fotomicrografias foram realizadas no microscópio do LAGESED (IGEO/UFRJ) marca Carl Zeiss, modelo Axio IMAGER.M2m, porque este último possibilita o registro fotográfico de lâminas na íntegra, de forma prática e com boa qualidade.

2.2 Preparação e carbonização

A preparação das lâminas divide-se em duas etapas: limpeza das lâminas e a carbonização. Para limpar as lâminas utiliza-se álcool isopropílico, primeiro com papel toalha umedecido e finalizando com a submissão destas ao ultrassom por no mínimo 10 minutos, garantindo desta forma a remoção de resíduos, como aqueles oriundos da manipulação das lâminas. Foi utilizado o ultrassom marca Unique, modelo USC 700.

A carbonização das lâminas (ou metalização, no caso da utilização de ouro) é necessária para possibilitar o imageamento por varredura eletrônica e análises posteriores na microsonda. Tal procedimento consiste na deposição de fina camada de carbono de maneira homogênea sobre as lâminas, no intuito de torná-las condutoras de eletricidade, propriedade necessária para viabilizar análises via microscopia eletrônica de varredura.

O equipamento utilizado foi o Vacuum evaporator JEOL modelo JEE-420, o qual trabalha tanto com metalização por ouro quanto carbonização. Resumidamente, quando o vácuo atinge pressão com valor aproximado de $4,0 \times 10^{-4}$ Pa, faz-se passar corrente elétrica de quase 50 A pelo grafite, provocando a evaporação deste, ocorrendo em seguida a deposição da camada de carbono sobre a amostra a ser analisada.

O elemento carbono não foi medido nas microanálises composicionais porque é impossível distinguir entre a emissão de raios X do carbono oriunda da amostra e/ou do grafite da carbonização.

2.3 Análises na microsonda

O modelo da microsonda utilizada é JXA-8230, fabricada pela JEOL. O procedimento analítico adotado seguiu os critérios de reconhecimento, na imagem eletrônica (MEV), das regiões e das estruturas internas avaliadas por microscopia ótica; execução de microanálise composicional preliminar por EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*); confecção de mapeamento composicional de regiões representativas da amostra; execução de microanálise composicional preliminar por EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*); execução de microanálise composicional por WDS (*Wavelength Dispersive Spectrometry*).

As microanálises por EDS são menos demoradas, porém fornecem resultados com baixa precisão. Microanálises por WDS demandam maior tempo na execução e na configuração do equipamento, contudo fornecem resultados com maior precisão. Apesar do mapeamento composicional não fornecer dados numéricos, a confecção destes mapas é a etapa que demanda o maior tempo de realização.

As condições estabelecidas para realização das análises visam sobretudo preservar o equipamento. Por isso trabalhou-se com menor energia de excitação, estabelecendo-se voltagem de aceleração em 10 kV e corrente de emissão em 5 nA. A adoção de tais precauções minimizam a emissão de voláteis decorrente da interação *feixe eletrônico* e *amostras*. Carbonatos são constituídos por elementos leves, ou seja, de baixo número atômico. Além disso, o material em questão é bastante recente, friável e com expressiva presença de água.

As condições analíticas adotadas na elaboração das análises quantitativas por WDS e dos mapas composicionais foram

- ⇒ Elétricas: aceleração do feixe eletrônico de 10 kV, com corrente elétrica de 5 nA.
- ⇒ Área de mapeamento: modo de escaneamento “*spot*”, “*stage drive*” unidirecional, resolução de 1000 por 1000 pixels, “*dwell time*” de 20 ms.
- ⇒ Radiação espectral dos elementos: As linhas de energia investigadas foram $K\alpha$ para todos os elementos químicos em questão, o cristal utilizado para o Mg e Sr foi o TAP, canal 1 e 2 respectivamente, para o Ca foi o PETJ do canal 3. Posição dos picos 107,476 mm, 74,704 mm e 107,614 mm, respectivamente.

2.3.1 Metodologia

Microanálise composicional por feixe de elétrons, ou EPMA (*Electron Probe Microanalysis*), é uma técnica empregada para se analisar a constituição química de pequena área selecionada da amostra sólida a partir do bombardeamento de um feixe de elétrons, proporcionando a excitação dos elementos químicos presentes na amostra e consequente emissão de ondas eletromagnéticas no espectro de raios X (Reed, 1996).

Essa área alvejada na amostra possui dimensão compatível ao diâmetro do feixe eletrônico, comumente ajustável entre 1 a 10 μ . Por isso se utiliza microsonda para análises de química mineral, ao contrário, por exemplo, do equipamento de fluorescência de raios X, que fornece a composição global da rocha.

Além da emissão de ondas no espectro de raios X, outros fenômenos ocorrem a partir da interação entre matéria e energia despendida do feixe. Na figura 3 estão os principais sinais gerados em decorrência dessa interação (Maliska, 2005).

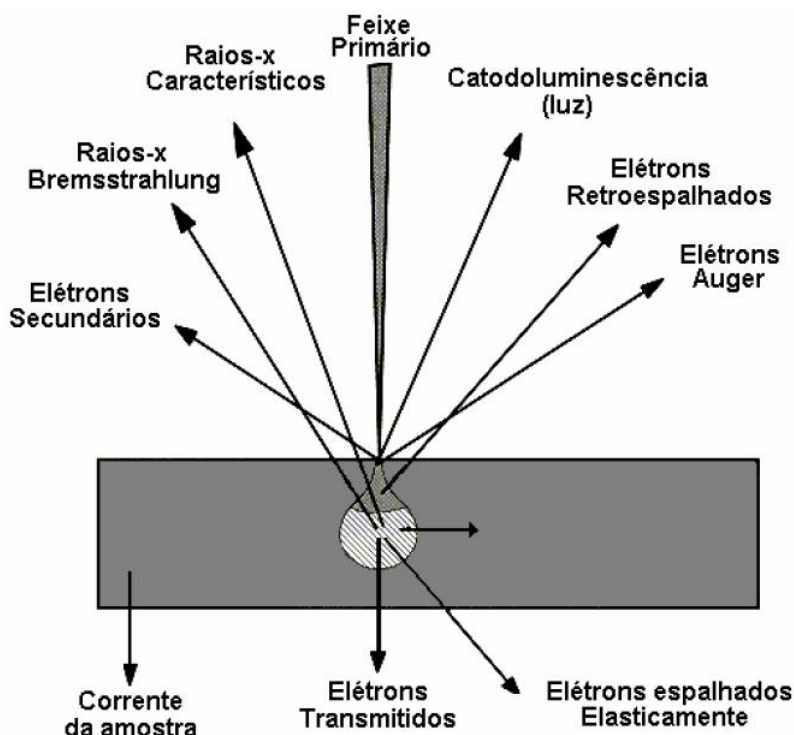


Figura 3 – Na ilustração o desenho em forma de “pera” expressa o volume de interação entre “amostra - feixe eletrônico”, a qual dá origem a alguns sinais úteis para identificação composicional e mineralógica da amostra (Maliska, 2005).

Para microscopia eletrônica de varredura, os eventos de maior interesse são a geração dos elétrons secundários e dos retroespalhados. Neste caso, o modo de detecção enfatiza ou a topografia ou contraste de densidade, respectivamente (Reed, 1996).

Para microanálises composicionais são importantes os raios X característicos, pois a identificação das suas linhas é o princípio que possibilita a determinação de quais são os elementos químicos que constituem a amostra (Reed, 1996).

Há duas possibilidades de análise desse espectro emitido pela área da amostra energizada: *Energy Dispersive Spectrometry* (EDS) e *Wavelength Dispersive Spectrometry* (WDS), que em português significam Espectrômetro de Dispersão de Energia e Espectrômetro de Dispersão de Comprimento de Onda, respectivamente (Reed, 1996).

O recurso EDS normalmente é disponível em equipamentos de *MEV*, contudo o WDS é uma facilidade presente em equipamentos mais sofisticados, como microsonda eletrônica ou microsonda iônica.

O detector de EDS é constituído por cristal combinado de silício e lítio. Ao absorver a energia de raios X característico emitida pela amostra, esse cristal torna-se condutivo (a ionização produz elétrons livres no cristal) e aparece uma corrente elétrica proporcional à energia absorvida pelo cristal. O espectro de EDS é construído ao plotar valores de intensidade de raios X contra energia. Os picos correspondem aos diferentes elementos presentes na amostra. Geralmente os picos são de fácil resolução, no entanto muitos elementos produzem múltiplos picos. Pode ocorrer a sobreposição de picos de energia, particularmente aqueles relativos a raios X de diferentes níveis de energia (K, L e M, Figura 4) de diferentes elementos. Neste caso, é preciso separar os picos com métodos de deconvolução ou simplesmente considerar o elemento coerente com a amostra (Reed,1996).

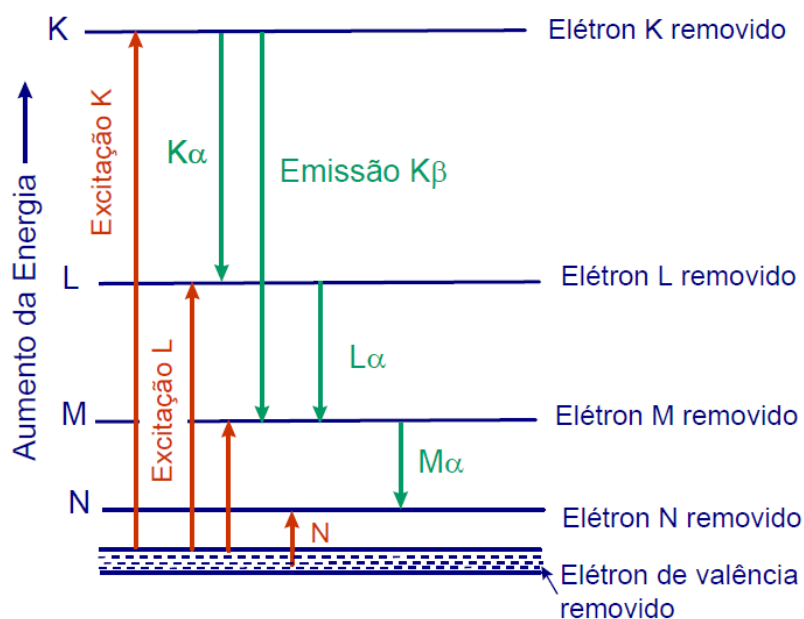


Figura 4 – Diagrama dos níveis de energia de um átomo mostrando a excitação das camadas K, L, M e N e a formação de raios X $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $M\alpha$ (Maliska, 2005).

As letras gregas α , β , γ e outras são utilizadas para designar a ordem da intensidade dos raios X provenientes de uma determinada camada excitada.

A técnica WDS está baseada nas propriedades ondulatórias dos raios X característicos e na lei de difração de Bragg. Ao incidir sobre um cristal de espaçamento interplanar conhecido, os raios X são difratados e, de acordo com o ângulo de incidência θ , o comprimento de onda de raios X característico é calculado (Reed, 1996).

As técnicas EDS e WDS são complementares. A vantagem da espectroscopia de dispersão é a rapidez para construir espectros completos dos elementos da amostra, facilitando a análise qualitativa. O WDS, por sua vez, precisa utilizar os diferentes cristais analisadores que compõem o detector para cobrir a faixa espectral dos elementos, o que demanda mais tempo. No entanto, o WDS possui melhor resolução: $0,7 \times 10^{-3}$ nm (20 eV) contra 6×10^{-3} nm (150 eV) do EDS.

Mapeamento composicional por EPMA é a técnica de obtenção de imagens digitais que fornecem a distribuição espacial da concentração do elemento químico na região delimitada (Newburey *et al*, 1990).

Apesar dos mapas não fornecerem resultados numéricos, são importantes porque possibilitam a observação da distribuição espacial de cada elemento químico, sendo realizado um mapa para cada elemento.

A distinção das concentrações nos mapas é mostrada a partir de uma escala relativa de cores. No caso, as cores mais claras se referem às maiores concentrações do elemento químico, as mais escuras às menores concentrações do mesmo. Vale ressaltar que no caso da existência de poros, estes aparecerão na cor preta nos mapas de todos os elementos, obviamente com exceção do Si, por causa do vidro da lâmina.

Além das possibilidades acima mencionadas, o equipamento utilizado possui detector de catodoluminescência. Todavia essa técnica não foi aplicada no presente trabalho.

3 CONTEXTO GEOLÓGICO

3.1 Geologia da área do material de estudo

A Lagoa Salgada faz parte do Complexo Deltaico do Rio Paraíba do Sul, situando-se na parte terrestre da bacia de Campos (Figura 5).

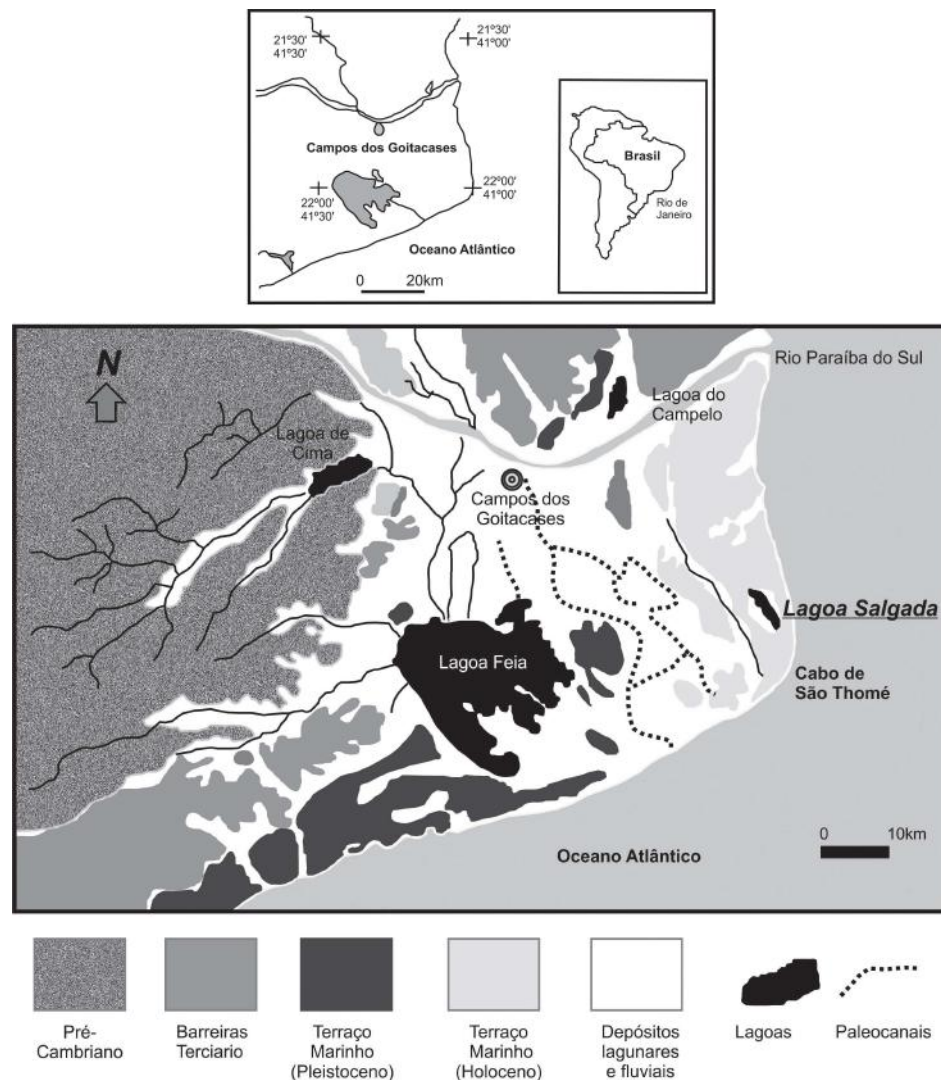


Figura 5 – Mapa da região norte do estado do Rio de Janeiro ilustrando o posicionamento da Lagoa Salgada, com referência ao embasamento e aos sedimentos terciários e quaternários (Martin *et al.*, 1993 modificado).

A origem desta bacia está associada ao rifteamento mesozoico que acarretou na quebra do Gondwana. É uma bacia típica de margem divergente, coincidindo nos seus aspectos gerais com a história evolutiva das demais bacias costeiras brasileiras da margem leste.

A bacia de Campos é limitada ao norte pelo Arco de Vitória, ao sul pelo Arco de Cabo Frio, a oeste por um sistema de falhas SW-NE, que põe os sedimentos em contato com o embasamento cristalino e a leste estende-se pelo talude elevação continental (Raja Gabaglia e Milani, 1990).

A Lagoa Salgada se encontra em uma planície arenosa formada por cristas de praias holocênicas. A região é caracterizada por apresentar evolução geológica vinculada às oscilações do nível relativo do mar durante o Quaternário e à evolução do complexo deltaico do rio Paraíba do Sul. Sua formação ocorreu após a fase de erosão costeira, estando intimamente associada à oscilação do nível do mar entre 3900 e 3600 anos A.P. (Martin *et al.*, 1993).

A influência marinha foi muito expressiva durante a formação da Lagoa Salgada, a qual passou inclusive por condições hipersalinas. Atualmente sua salinidade varia entre salobra a hipersalina.

A distribuição de sedimentos evidencia processo gradativo de assoreamento, caracterizado por duas sequências, uma marinha e outra lagunar (Lemos, 1995). A transição de ambiente marinho para lagunar foi confirmada por análise de microfauna de foraminíferos em testemunho de sondagem da referida lagoa (Rodrigues *et al.*, 1981).

A porção basal apresenta sequência marinha composta por fácies de areia média a grossa. O intervalo superior é formado por sequência lagunar, com fácies de lama plástica cinza clara com níveis de lentes calcárias, lama com grãos carbonáticos e lama orgânica (Figura 6). As prováveis razões para deposição das lentes carbonáticas são aumento da taxa de evaporação associado à redução da pluviosidade. Conchas dos sedimentos dessa sequência marinha indicaram a idade entre 3060 e 2930 anos A.P. para a Lagoa Salgada (Martin *et al.*, 1993).

Na borda da lagoa ocorrem estromatólitos domal, estratiforme, tabular, tufada e bolha. Datações realizadas a partir de C^{14} em estromatólitos do tipo domal indicam idades de 2500 A.P. na base e 300 A.P. no topo (Martin *et al.*, 1993).

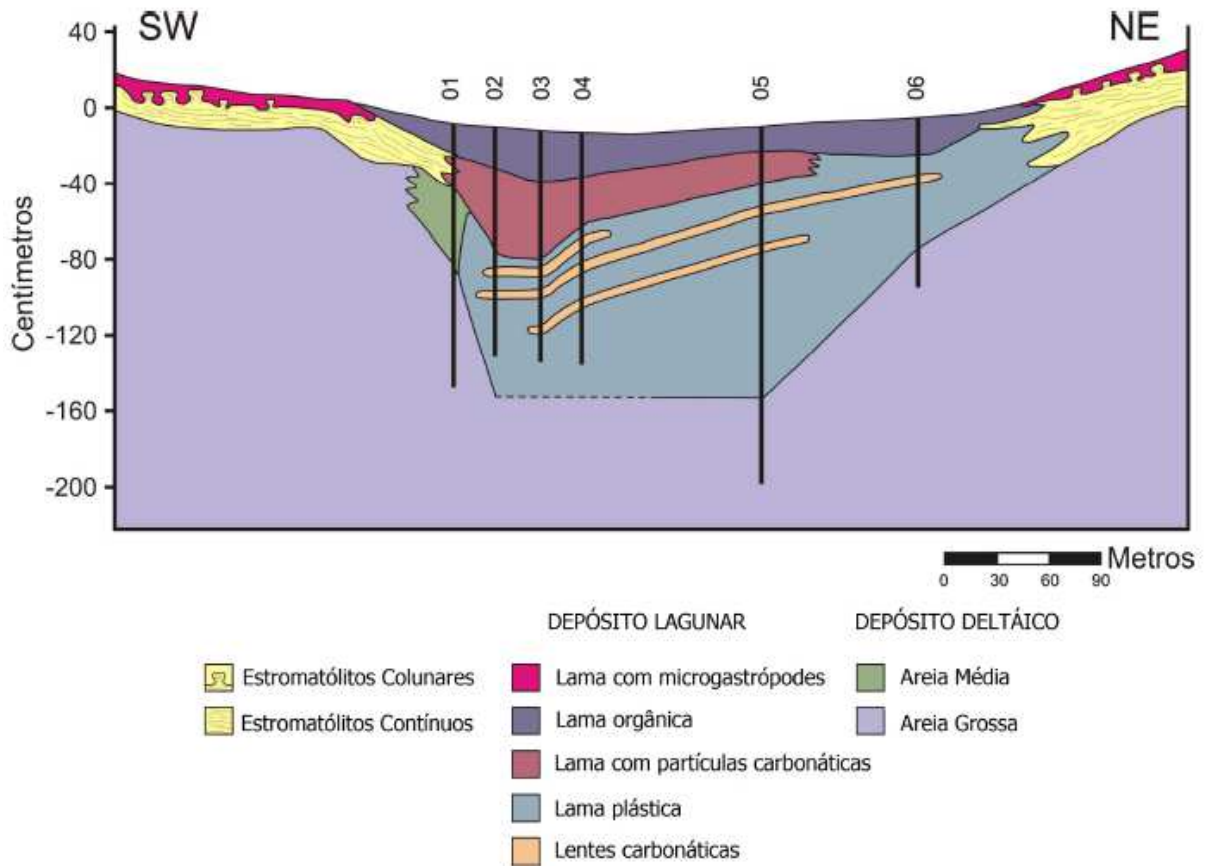


Figura 6 – Perfil estratigráfico da Lagoa Salgada (Dias, 1981).

3.2 Estromatólitos-trombólitos da Lagoa Salgada

Os estromatólitos encontrados nas bordas da lagoa (Figura 7) são geralmente recobertos por solo ou vegetação ou submersos na época de cheia, formando pequenas biohermas ou biostromas de espessuras variadas, mas raramente superior a um metro. Na Lagoa Salgada há vários tipos de estruturas microbianas, como exemplo: esteiras microbianas, estromatólitos colunares, estratiformes, oncólitos e trombólitos (Srivastava, 1999).



Figura 7- Estromatólitos recentes na borda oeste da Lagoa Salgada (Srivastava, 1999).

Esteiras microbianas são estruturas gelatinosas, escuras, compostas de uma sucessão de lâminas escuras (ricas em matéria orgânica) e cinzas, claras, carbonáticas, estratiformes a crenuladas, finamente laminadas (0,5 a 1,0 mm em espessura), ocasionalmente cobertas contendo microgastrópodos, ostracodes e palinomorfos (Srivastava, 1999).

Estromatólitos colunares são estruturas biosedimentares carbonáticas que formam pequenos biohermas e biostromas litificadas, dômicas a subesféricas, com colunas discretas

que podem se unir lateralmente em lâminas irregulares. Os biohermas são ovais a elipsoidais em planta. Apesar de o interior ser friável, a superfície externa de biohermas estromatolíticas é altamente cimentada. Geralmente há alta porosidade, com poros ocasionalmente preenchidos por microgastrópodos, matéria orgânica, tubos de vermes, bioclastos de bivalves e de material terrígeno (Srivastava, 1999).

Trombólitos são estruturas microbianas externamente semelhantes aos estromatólitos colunares e colunares-estratiformes, formando pequenas biohermas dômicas. Contudo, difere de estromatólitos porque a laminação interna é geralmente difusa: atividades parasíticas de microgastrópodos, vermes, ostracóidos e de outros organismos destroem as estruturas internas, deixando uma feição grumelosa (Srivastava, 1999).

Lamego (1955) sugeriu o primeiro modelo evolutivo para a região e considerou que os processos formadores do complexo deltaico do rio Paraíba do Sul deram origem a várias pequenas lagoas, inclusive a de Lagoa Salgada.

Dias (1981) descreveu estromatólitos calcários sobre os fragmentos de substrato biodetrítico litificado, atestando assim condições hipersalinas. Dias & Gorini (1980) realizaram um estudo morfológico detalhado dos ambientes litorâneos do Complexo Deltaico do rio Paraíba do Sul, incluindo a região que engloba a Lagoa Salgada, discriminando e caracterizando os diversos fatores relativos à progradação e erosão litorânea.

Rodrigues *et al.* (1981) estudaram a microfauna de foraminíferos em testemunhos das areias da lagoa e sugeriram um processo gradativo de colmatação, passando de um ambiente marinho para continental.

Martin *et al.* (1984, 1993) sugeriram modificações para o Modelo de Lamego e propuseram, na base de datações das conchas coletadas nos sedimentos basais da Lagoa Salgada, uma idade em torno de 3.850 anos B.P. que pode ser considerada como idade da formação desta laguna.

Lacerda *et al.* (1984) realizaram estudos físico-químicos e biológicos da coluna da água da Lagoa Salgada, determinando as concentrações de diversos íons e nutrientes. Os resultados obtidos apontaram alta concentração de clorofila em comparação com outros ecossistemas brasileiros, indicando uma alta taxa de produção primária.

Lemos (1995) realizou um estudo das fácies deposicionais e das estruturas estromatolíticas da Lagoa Salgada onde se constatou que os estromatólitos só ocorrem na borda da lagoa e variam localmente em espessura, desde as crostas laminadas até cabeças bem formadas. Ademais, a variação das estruturas internas, entre a base e o topo das cabeças estromatolíticas, está diretamente ligada às mudanças nas condições ambientais.

4 RESULTADOS

Visando facilitar a exposição dos resultados, estes estão divididos em três subitens: “4.1 petrografia, 4.2 mapas composicionais e 4.3 microanálises composicionais”.

Acerca das microanálises composicionais, o material analisado apresenta variações composicionais significativas nas suas diversas microestruturas internas. De forma sucinta, nas camadas mais finas, onde a imagem eletrônica aparece mais escurecida, prevalece o elemento magnésio e o cálcio apresenta baixa concentração. Nos intervalos mais espessos, as concentrações de magnésio são menores que as de cálcio.

A concentração do elemento estrôncio apresentou valor baixo e constante, podendo ser explicado pela incompatibilidade espacial da rede cristalina do mineral calcita em termos de tamanho do raio iônico, pois o mesmo é mais compatível com a estrutura da aragonita (Deer *et al.*, 1992). Outra hipótese plausível pode ser a ausência de estrôncio durante a formação dos estromatólitos da Lagoa Salgada, consequência, por exemplo, de uma condição mais restrita desta lagoa em relação à água do mar.

Quanto aos mapeamentos composicionais, é importante ressaltar que os poros não preenchidos aparecem sempre na cor preta para todos os elementos mapeados, pois não há material para ser medido nesta situação além do vidro da lâmina e/ou a resina utilizada na confecção desta.

4.1 Petrografia

A amostra apresenta duas colunas de estromatólitos (Figura 2) com aproximadamente 3 cm de altura, e resultou em um total de três lâminas identificadas como L1t, L1b e L3. Isto porque no momento da laminação, o topo (L1t) de uma coluna se despreendeu de sua base (L1b).

O estromatólito representado na lâmina L1t apresenta duas porções texturalmente distintas, aqui denominadas “A” e “B” (Figura 8). Na porção “A” as laminações internas são predominantemente contínuas e há presença de terrígenos dispersos (grãos e areia fina), a porosidade é baixa. A pequena ocorrência de terrígenos pode sugerir maior energia da massa d’água durante o crescimento da porção “A” do estromatólito, ou aporte por ação do vento.

Na porção “B” as laminações são em sua maioria delgadas, contínuas e onduladas, com aspecto mais domal. Além disso, há expressiva micritização que delinea algumas de suas laminações internas mais inferiores e a porosidade é mais acentuada.

Com base nos critérios adotados por Iespa (2010), a lâmina L1t representa o topo da microfácies MM3, pois nas porções “A” e “B” as laminações internas são predominantemente contínuas, delgadas e onduladas, com terrígenos dispersos, com pouca dissolução.

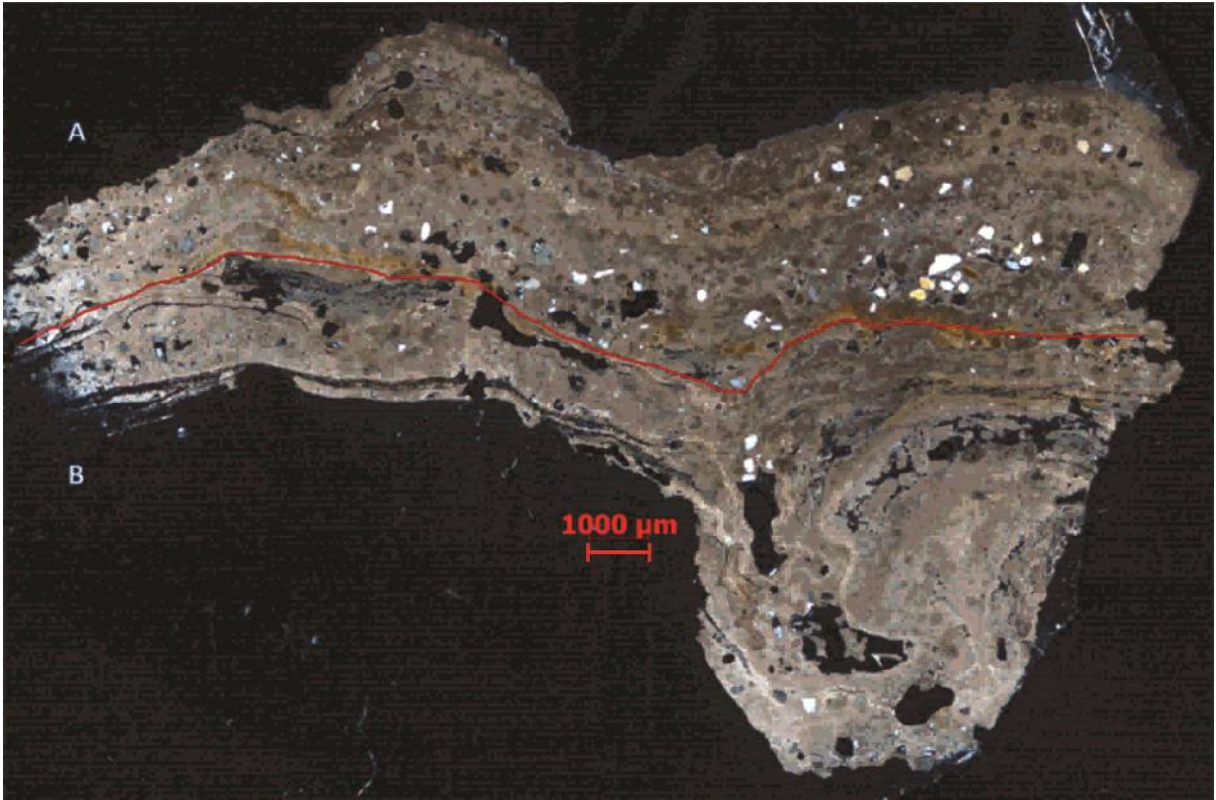


Figura 8 – Fotomicrografia do estromatólito na região do topo de uma das colunas, identificada como L1t. A linha vermelha separa as porções “A” e “B”, distintas texturalmente. Observe na porção “A” o aspecto mais contínuo das laminações internas e terrígenos dispersos, enquanto que, na porção “B”, as laminações são mais delgadas e com aspecto mais domal, com porosidade mais acentuada.

A lâmina L1b pode ser dividida em três regiões texturalmente distintas “B”, “C” e “D” (Figura 9). A descrição da região “B” é a mesma daquela realizada para L1t, onde as laminações são finas, contínuas e onduladas, com aspecto mais domal e ocorrência de micritização em algumas estruturas. Distintamente da lâmina L1t, não se observa a porção descrita em “A”.

A região “C” foi subdividida em três regiões “C1”, “C2” e “C3” delimitadas por linhas amarelas tracejadas (Figura 8). De forma geral, sofreu dissolução e posterior preenchimento por material carbonático, microfósseis e terrígenos. A parte superior, “C3”, apresenta algumas laminações internas e baixa ocorrência de terrígenos. Na parte intermediária, “C2”, destaca-se um nível de terrígenos bastante expressivo. Por fim, na parte mais inferior, “C1”, observa-se a ocorrência de gastrópodes, terrígenos mais dispersos e poros preenchidos por material lamoso.

Considerando o trabalho de Iespa (2010), esta coluna de estromatólito pode ser correlacionada à microfácies MM3: É formada por laminações finas, contínuas e onduladas (estromatólito estratiforme) no topo. Já na base, estrutura sem organização bioerodida com poros grandes e pequenos.

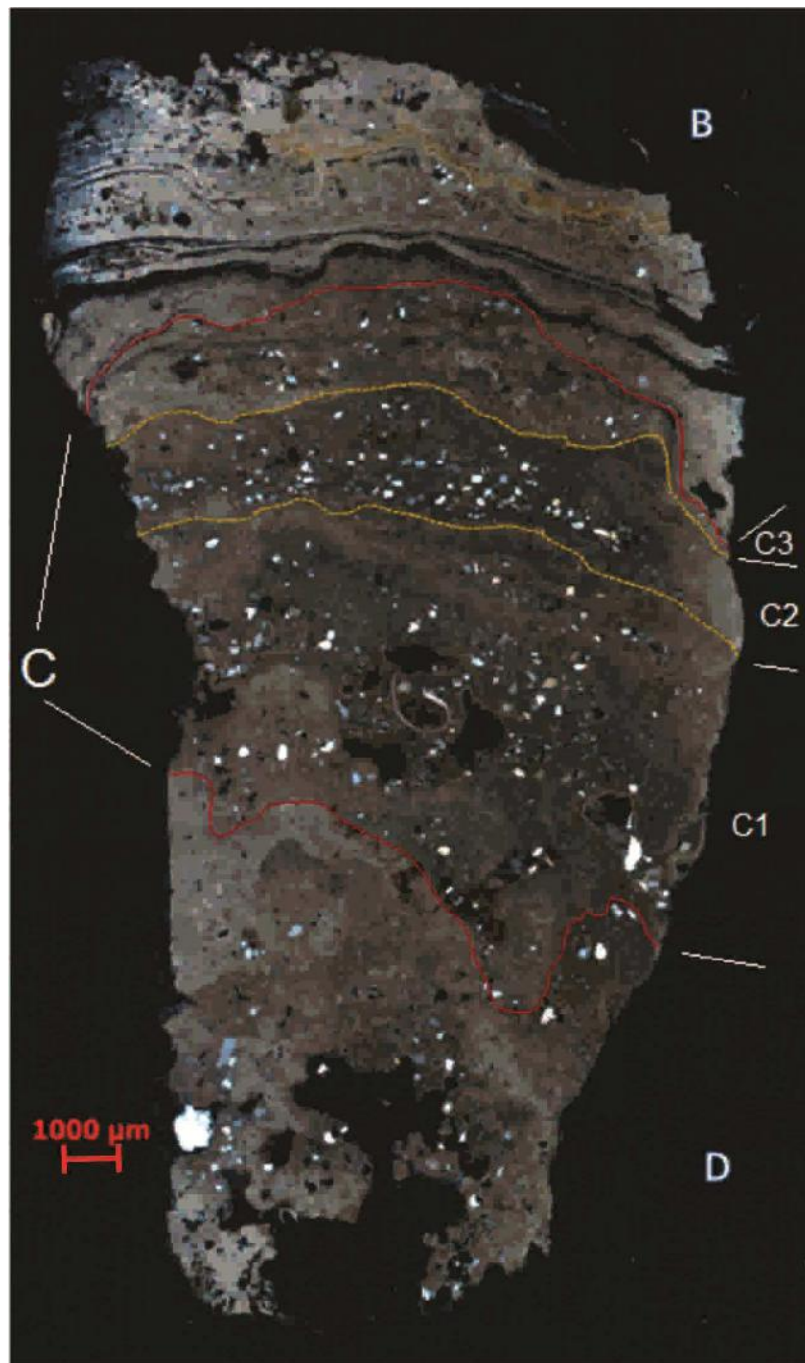


Figura 9 – Fotomicrografia do estromatólito na região base de uma das colunas, identificada como L1b. As linhas vermelhas separam as porções “B”, “C” e “D”, distintas texturalmente. As linhas amarelas tracejadas subdividem a porção “C” em três níveis distintos de terrígenos, identificados como “C1”, “C2” e “C3”. Observe as porções “C” e “D” apresentam maior porosidade e estruturas internas menos definidas em função de processo de dissolução e bioerosão, com poros grandes e pequenos.

A coluna de estromatólito que originou a lâmina L3 é classificada como trombólito, pois não apresenta estruturas indicativas de crescimento laminar (Figura 10). Há expressiva ocorrência de terrígenos, com grãos angulosos e pobremente selecionados. Além disso, esse estromatólito-trombólito pode ter sido exposto a processo de dissolução mais intenso. Pode ser inferido neste caso que a massa de água sofreu aumentos episódicos de energia. Os níveis distintos de terrígenos observados em “C” de L1b (Figura 9) corroboram com esta hipótese.

Uma explicação plausível para as marcantes diferenças entre as duas colunas de estromatólitos pode ser respaldada em função do posicionamento geométrico ou espacial destas em relação às margens da lagoa, ou melhor, da direção do fluxo hidrodinâmico eventualmente mais energético: supostamente a coluna que originou L3 poderia ter ocupado uma posição mais exposta, sofrendo maior aporte de terrígenos e intensificando a dissolução. Além disso, proporcionando a preservação da coluna estromatolítica que originou L1t e L1b, que poderia estar ocupando uma posição mais protegida em relação à primeira.

Conforme critérios adotados por Iespa (2010), esta coluna de estromatólito, referente a L3, pode ser correlacionada à microfácies MM 2: É constituída por uma estrutura sem organização bioerodida com poros grandes e pequenos.

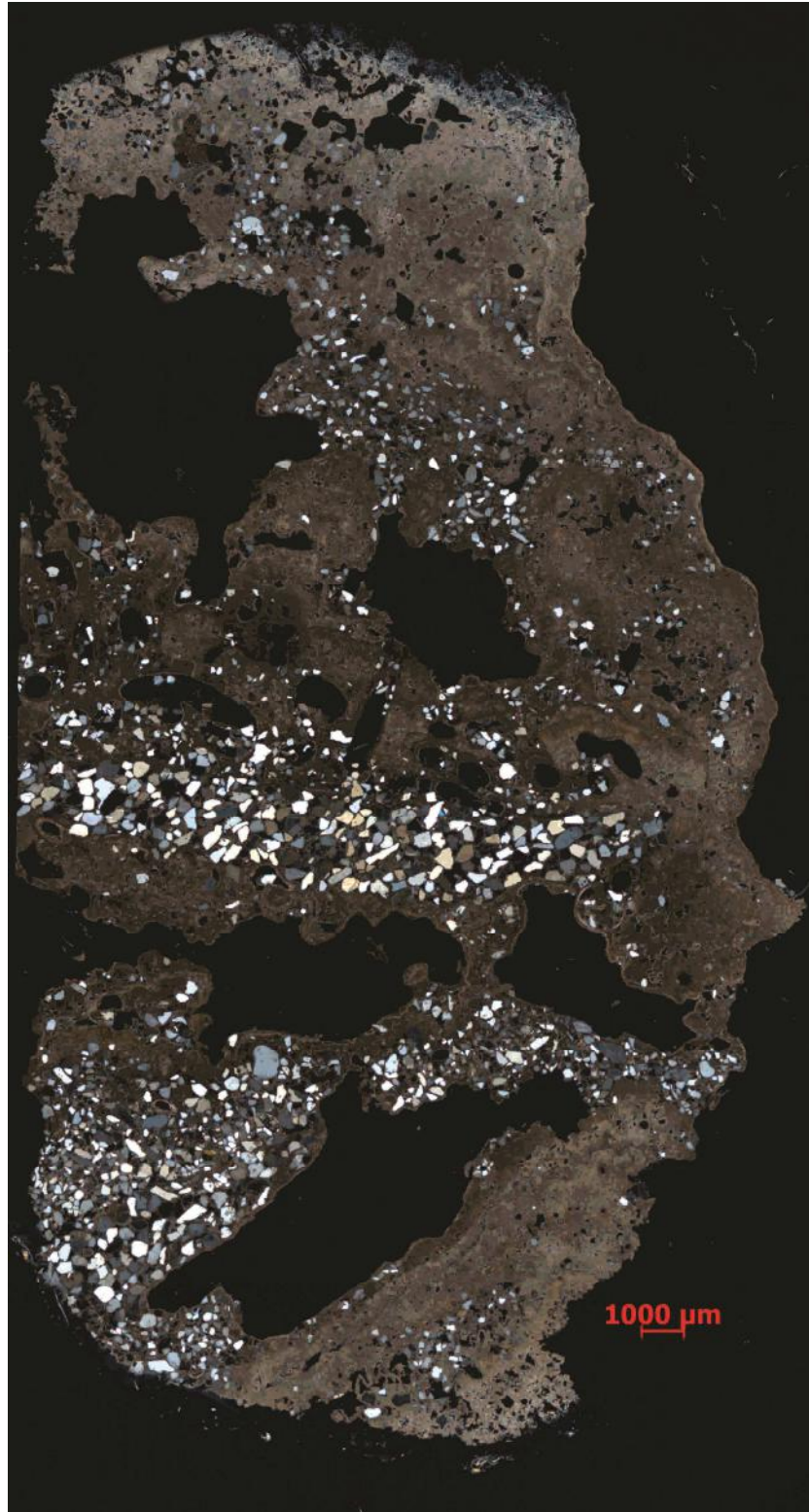


Figura 10 – Fotomicrografia da coluna de estromatólito que originou a lâmina L3. Observe que há expressiva ocorrência de dissolução e terrígenos e que não há estruturas laminares preservadas.

4.2 Resultados de mapas composicionais

Através de mapeamento composicional é possível verificar a distribuição espacial dos elementos químicos e, além disso, avaliar as relações existentes entre eles.

4.2.1 Mapas obtidos da lâmina L1b

A área destacada na figura 11 (região “B” da lâmina L1b) corresponde à região de mapeamento composicional.

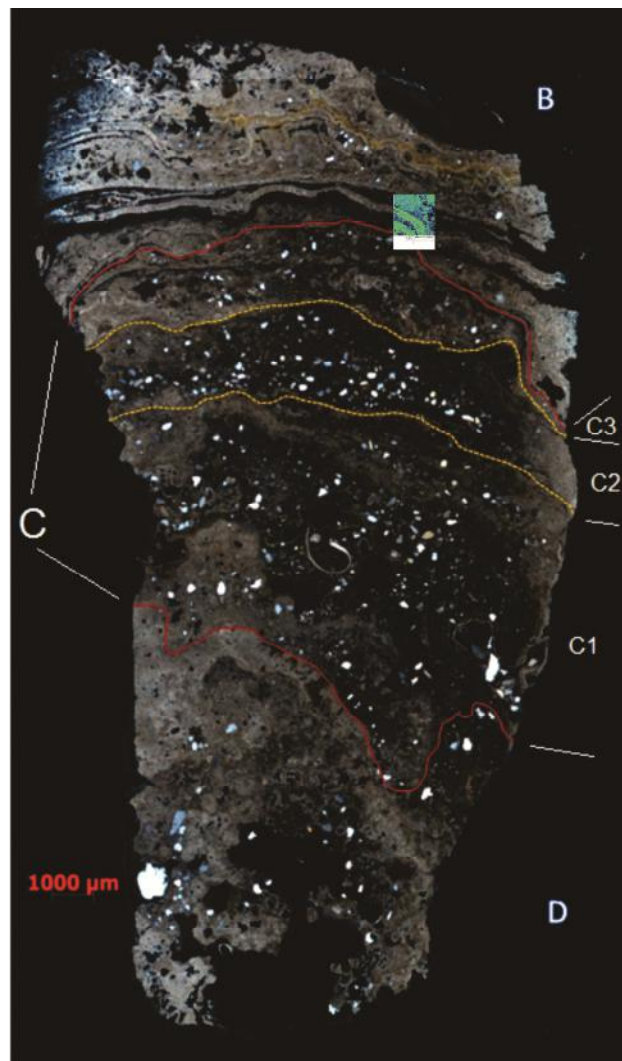


Figura 11 - Sobreposição do mapa composicional (Ca^{+2}) e da fotomicrografia da lâmina L1b, ilustrando a região na qual se confeccionou o primeiro. Note que a área analisada contém estruturas laminares da porção “B”.

A área mapeada pode ser visualizada com maiores detalhes na imagem eletrônica (Figura 12), a qual foi obtida através de elétrons retroespalhados. Este recurso realça o contraste de densidade do material analisado. A dimensão do mapa é de 0,30 por 0,22 μm , com aumento de 430 vezes. O tempo gasto na realização do mapeamento foi de 6 horas. Os elementos químicos escolhidos foram Mg, Ca e Sr (Figura 13).

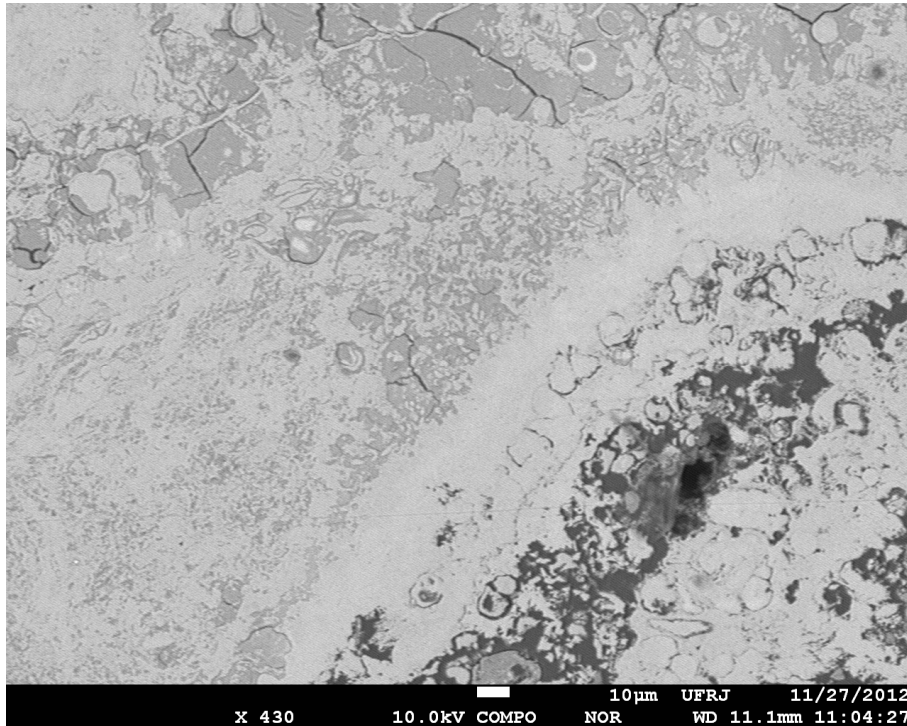


Figura 12 – Regiões mais claras correspondem aos maiores valores de densidades.

Os mapas composicionais obtidos estão simultaneamente disponibilizados na figura 13. Nas figuras 14 e 15 estão os mapas confeccionados em função de cálcio e magnésio, respectivamente.

Nos mapas, a escala de cor indica concentrações químicas relativas entre si, sendo cores mais claras correspondentes às maiores concentrações, e mais escuras às menores concentrações. No caso da figura 13, é relevante observar que onde há maiores valores de Mg^{+2} , a ocorrência de Ca^{+2} é mais baixa, e vice-versa. Outro aspecto importante é a ausência de estrôncio.

Apesar dos mapas composicionais não fornecerem as concentrações quantificadas dos elementos, são úteis principalmente para o entendimento das relações entre o magnésio e o cálcio.

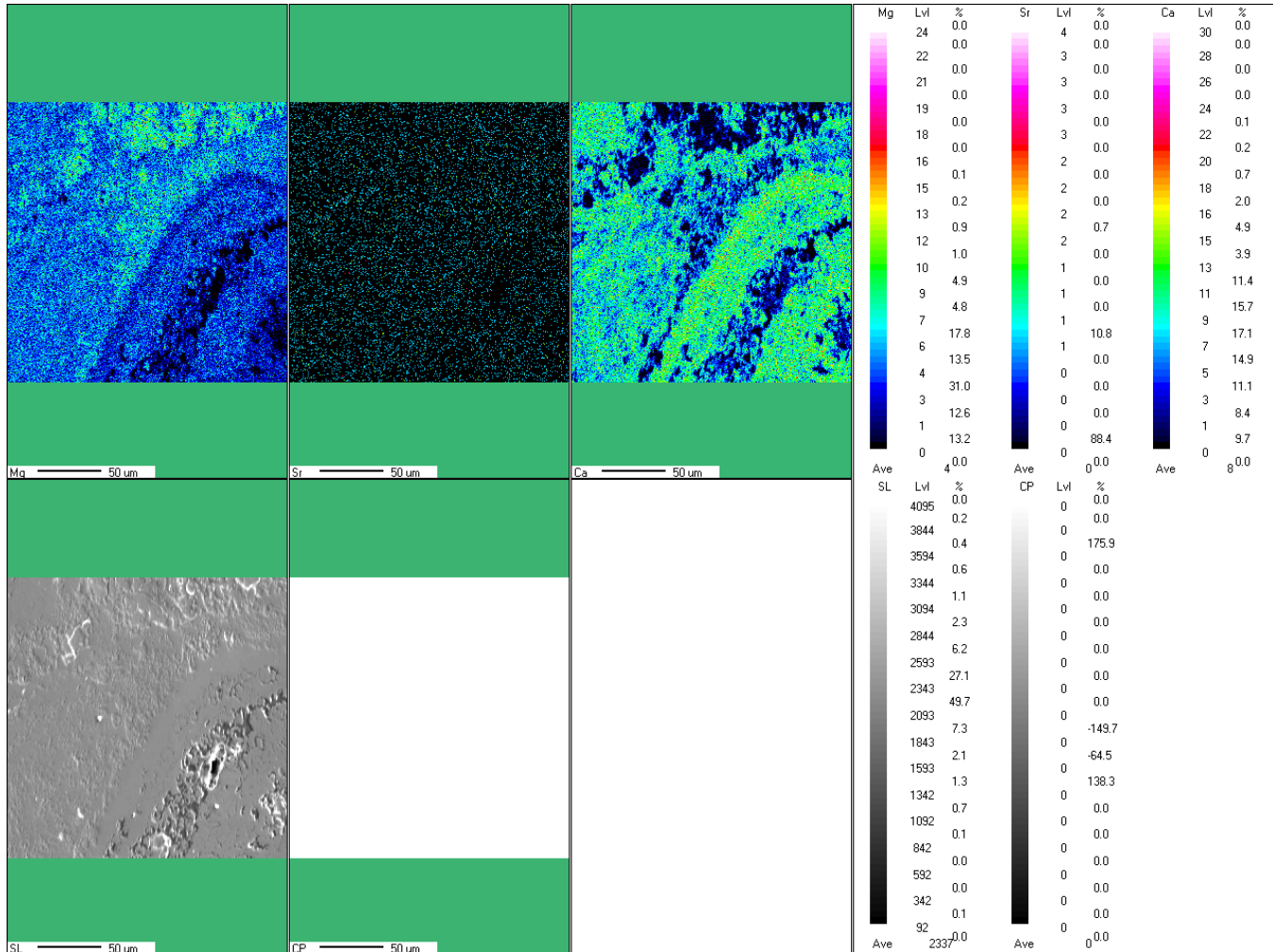


Figura 13 - Na parte superior, da esquerda para a direita, estão os mapas em função dos elementos Mg, Sr e Ca. Na parte inferior está o mapa confeccionado a partir de elétrons secundários.

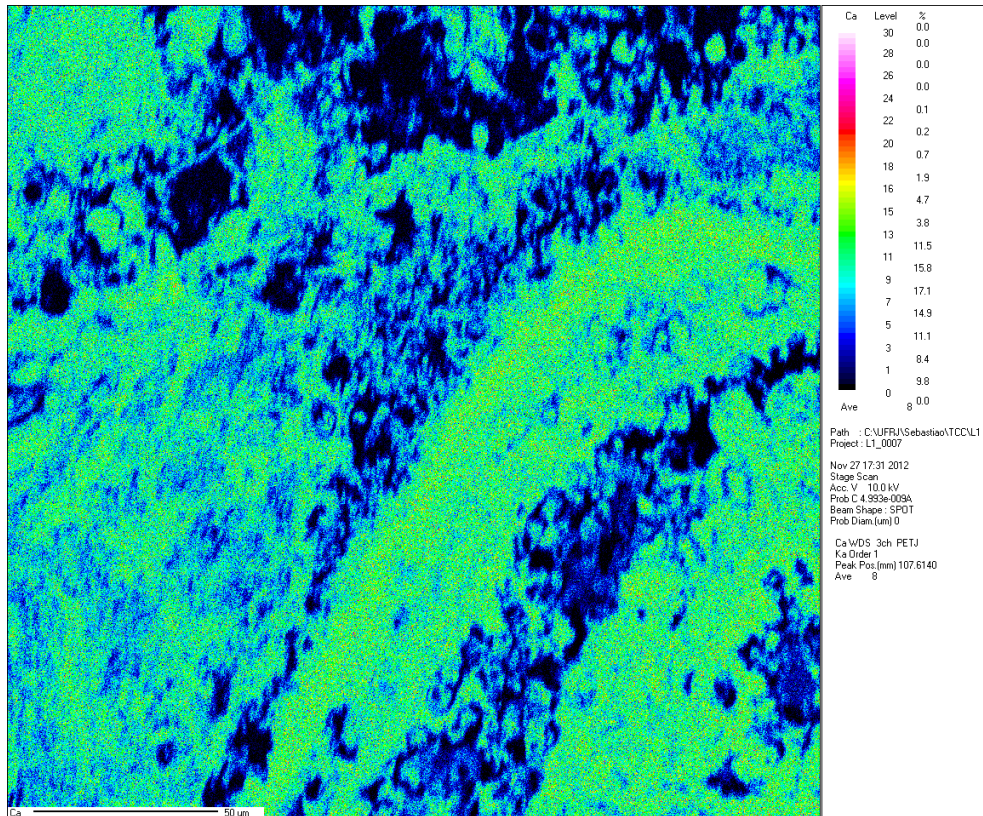


Figura 14 – As regiões em verde claro indicam maior concentração de cálcio (Ca^{+2}) do que regiões em outras cores mais escuras. A cor preta pode ser correlacionada à ocorrência de poros e/ou às regiões sem concentrações detectáveis de cálcio.

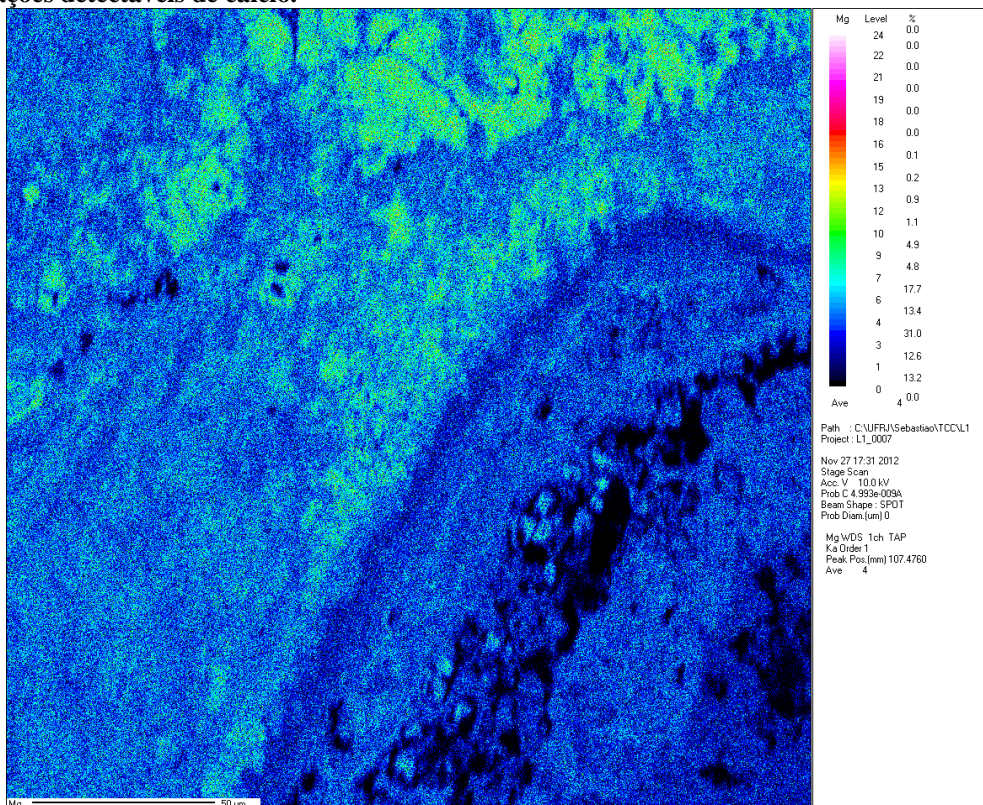


Figura 15 – As regiões em verde claro indicam maior concentração de magnésio (Mg^{+2}) do que regiões em outras cores mais escuras. A cor preta pode ser correlacionada à ocorrência de poros e/ou às regiões sem concentrações detectáveis de magnésio.

4.2.2 Mapas obtidos da Lâmina L1t

A porção do estromatólito analisada corresponde ao topo da coluna que originou a lâmina L1t (Figura 16), nas porções “A” e “B”.

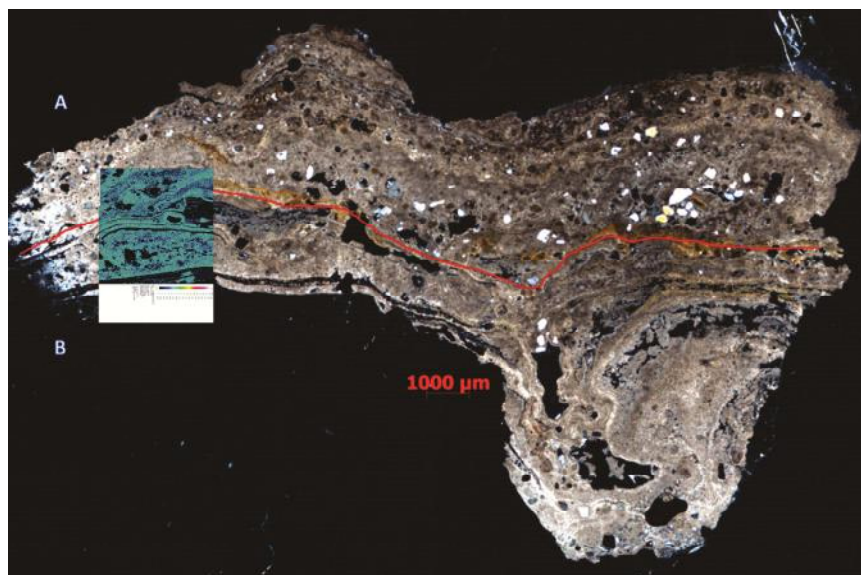


Figura 16 - Sobreposição do mapa composicional (Ca^{+2}) e da fotomicrografia da lâmina L1t, ilustrando a região na qual se confeccionou o primeiro. Observe que a área delimitada pelo mapa encerra trecho das porções “A” e “B”.

Com o objetivo de confirmar a alternância nas concentrações de Ca^{+2} e Mg^{+2} , além dos mapas, realizou-se perfil ou linha composicional na amostra. A porção analisada do estromatólito também se refere à lâmina L1t, e o perfil foi realizado da base para o seu topo, na mesma área onde se efetuou os mapas composicionais. Os resultados do perfil, disponíveis na figura 20, confirmam que as concentrações de Ca^{+2} e Mg^{+2} se alternam, enquanto que a concentração de Sr se mantém constante.

Os resultados dos mapas estão disponibilizados nas figuras 17, 18 e 19. O resultado do perfil composicional está apresentado na figura 20. As condições analíticas foram semelhantes às estabelecidas para realização dos mapas composicionais da lâmina L1b.

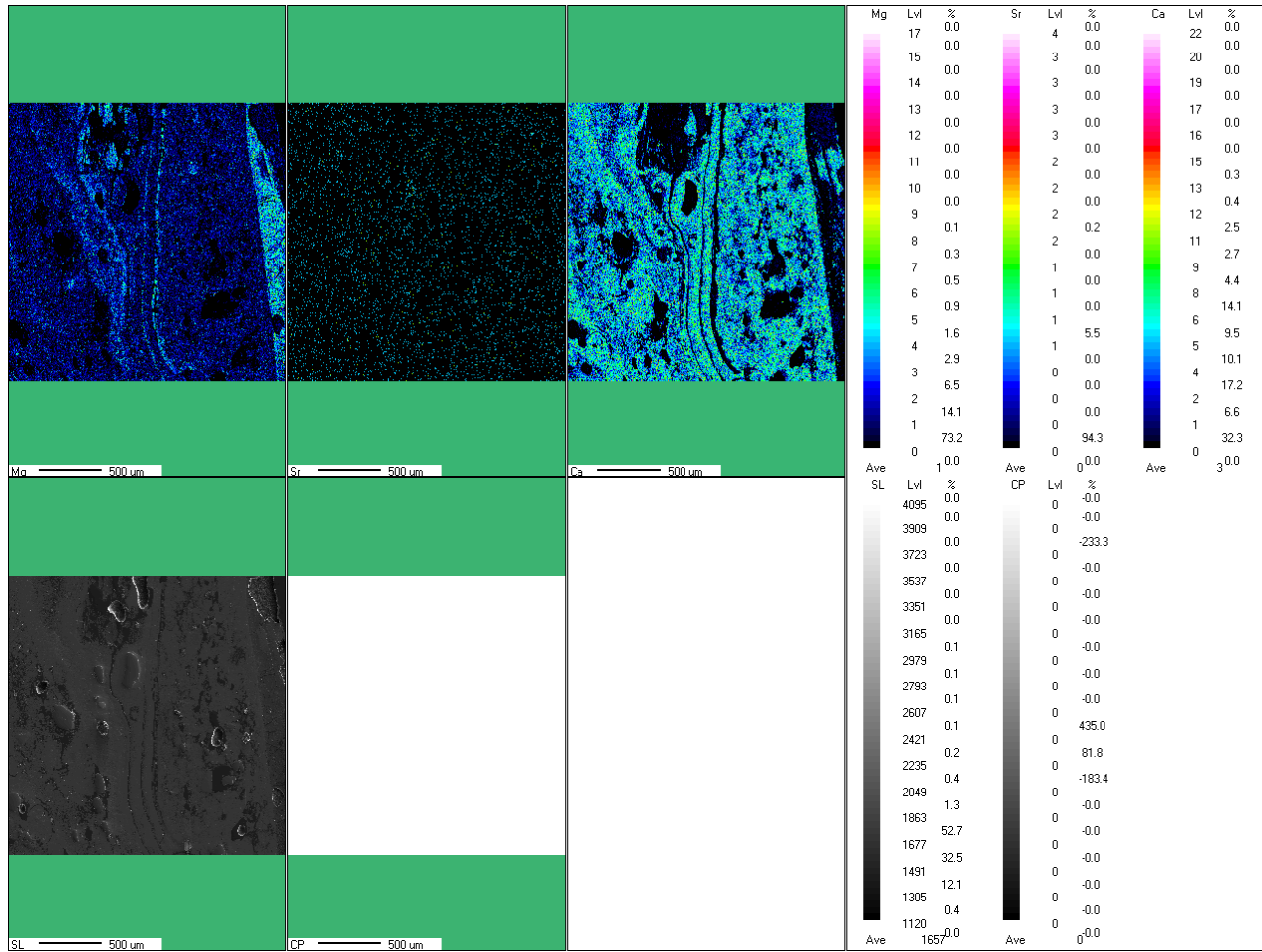


Figura 17 - Na parte superior, da esquerda para a direita, estão os mapas em função dos elementos Mg, Sr e Ca. Na parte inferior está o mapa confeccionado a partir de elétrons secundários.

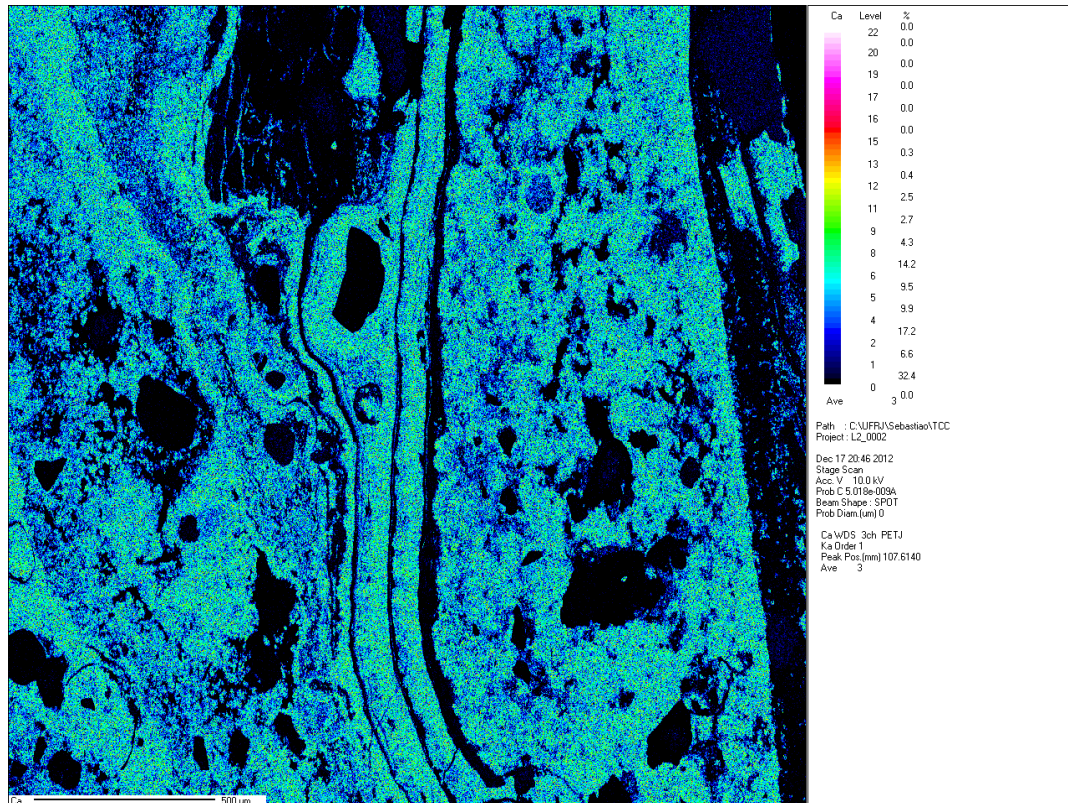


Figura 18 – As regiões em verde claro indicam maior concentração de cálcio (Ca^{+2}) do que regiões em outras cores mais escuras. . A cor preta pode ser correlacionada à ocorrência de poros ou a regiões sem concentrações detectáveis de cálcio.

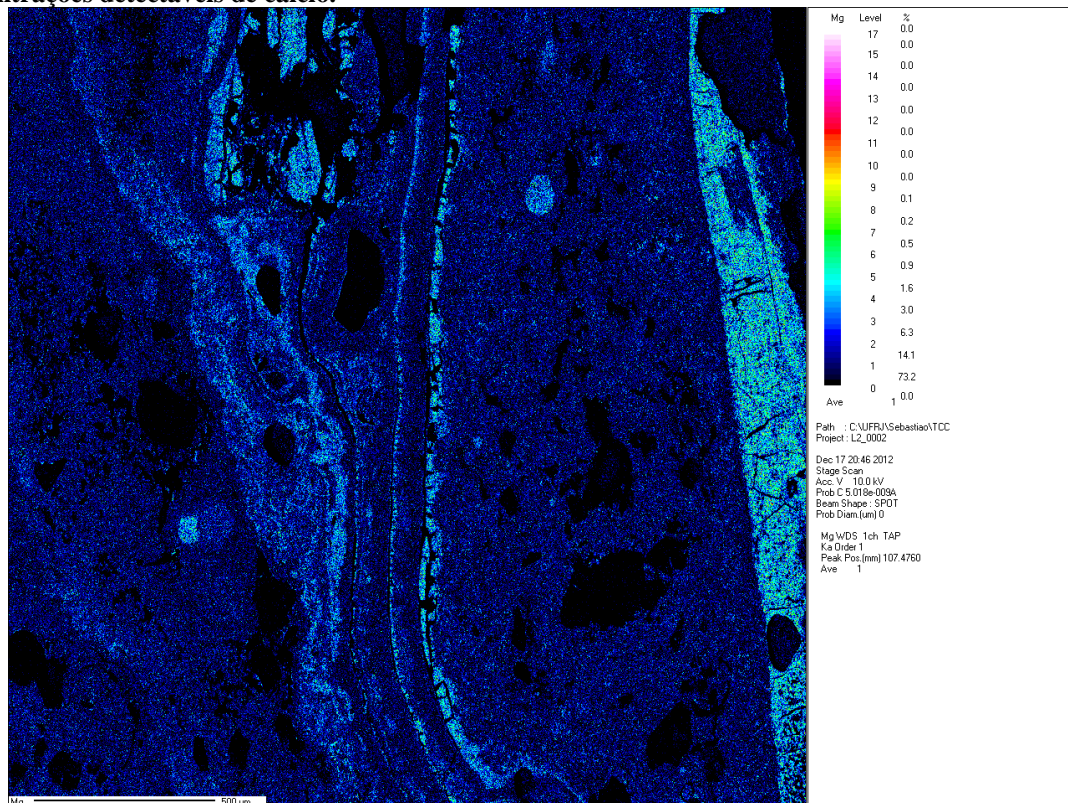


Figura 19 – As regiões em verde claro indicam maior concentração de magnésio (Mg^{+2}) do que regiões em outras cores mais escuras. A cor preta pode ser correlacionada à ocorrência de poros ou a regiões sem concentrações detectáveis de magnésio.

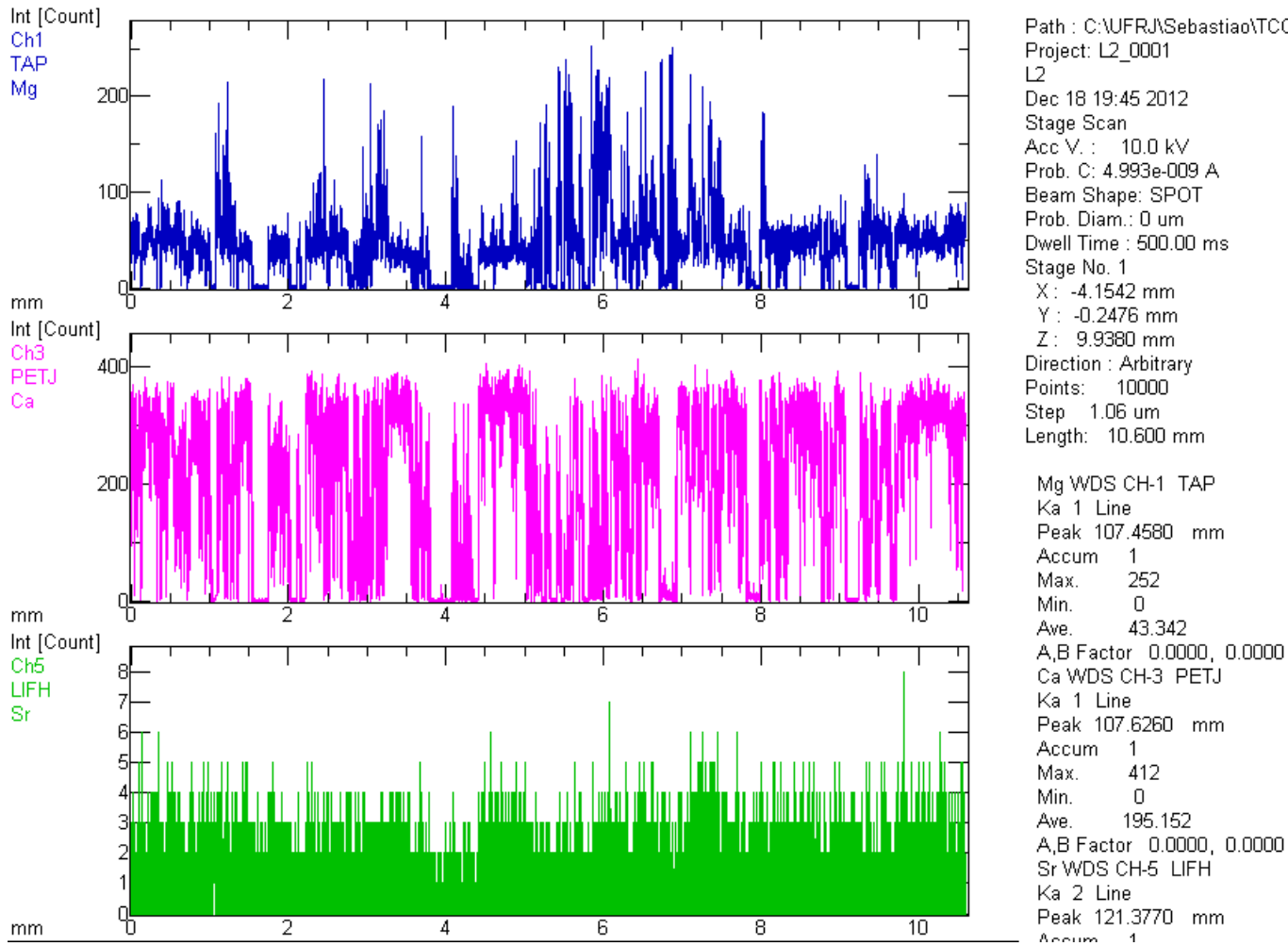


Figura 20 - Perfil composicional efetuado perpendicularmente às estruturas de crescimento do estromatólito. A análise foi realizada na mesma região de mapeamento, de baixo para cima (Figura 16).

O perfil ou linha composicional (Figura 20) confirma a alternância nas concentrações de Ca^{+2} e Mg^{+2} da amostra, enquanto que a concentração de Sr se mantém constante.

4.3 Resultados das microanálises composicionais (WDS)

Estão disponibilizados apenas os resultados numéricos referentes às microanálises por WDS, pois as microanálises por EDS foram executadas como ponto de partida para a configuração do equipamento (padronização dos elementos presentes na amostra).

A escolha dos pontos de bombardeamento baseou-se nos resultados dos mapas composicionais: os pontos foram escolhidos buscando-se as relações entre as microestruturas existentes (Figura 24 até Figura 26) e as variações de cores observadas nos mapas.

Devido às limitações práticas na medição da radiação dos átomos de carbono e de elementos voláteis, tais valores foram estimados e adicionados aos resultados. Além disso, todos os resultados numéricos estão apresentados em “óxidos” e em “percentual de massa”.

4.3.1 Resultados referentes à lâmina L1b

A lâmina L1b foi analisada a partir do topo para base (Figura 21). Os dados estão disponíveis nas tabelas 1, 2, 3 e 4. As figuras 24, 25 e 26 mostram as estruturas analisadas.

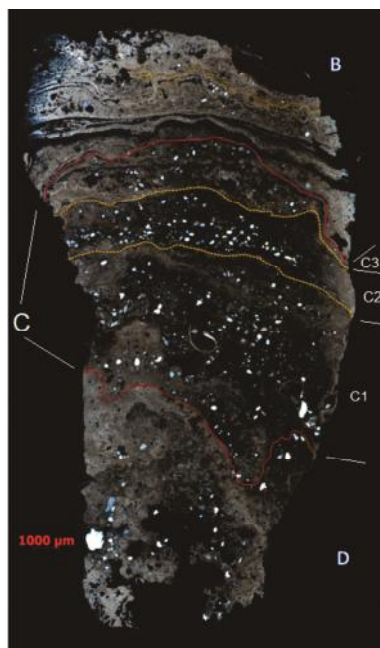


Figura 21 - Fotomicrografia da lâmina L1b, as microanálises foram realizadas partindo-se de “B” para “D”, ou seja, de regiões com estruturas laminares bem definidas para regiões mais trombolíticas.

Tabela 1 – Microanálise composicional (WDS) dos pontos destacados na figura 22. A parte analisada do estromatólito corresponde à porção “B” da lâmina L1b (Figura 21).

Pontos	MgO	SrO	CaO	P ₂ O ₅	Total	C e Voláteis (Estimativa)
1	4,052	0,095	44,042	0,025	48,214	51,786
2	3,987	0,087	47,674	0,006	51,754	48,246
Mínimo	3,987	0,087	44,042	0,006	48,214	
Máximo	4,052	0,095	47,674	0,025	51,754	
Média	4,019	0,091	45,858	0,015	49,984	
Sigma	0,046	0,006	2,568	0,013	2,503	

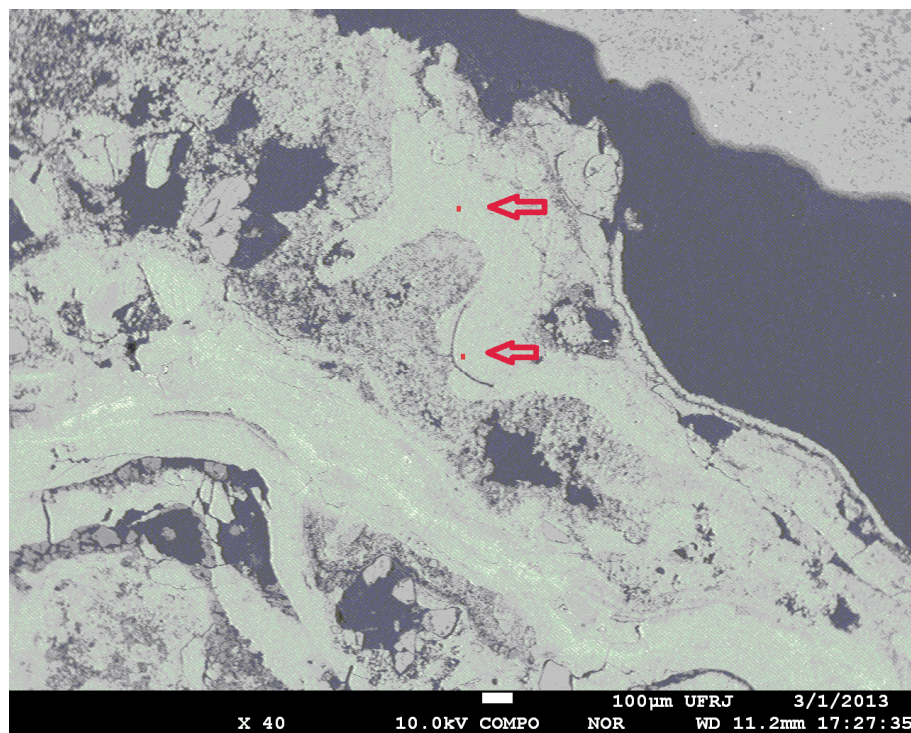


Figura 22 – Imagem eletrônica com marcações em vermelho para visualização dos pontos bombardeados pelo feixe eletrônico. A área analisada corresponde à porção “B” do estromatólito (Figura 21).

Os dois pontos apresentados na tabela 1 foram realizados de forma isolada, no início do procedimento analítico. Embora pudessem ter sido apresentados como integrantes da tabela 2, é interessante notar que ambos correspondem a uma estrutura laminar com predominância de cálcio. Na imagem eletrônica obtida por elétrons retroespalhados da figura 22 pode ser observado que a laminação em questão possui brilho mais intenso do que a matriz que a encerra, ou seja, a densidade da laminação é maior do que a da matriz.

A Tabela 2 apresenta as microanálises da porção “B” de L1b (Figura 21) em 14 pontos bombardeados pelo feixe eletrônico, a figura 23 é o gráfico realizado a partir destes dados.

Tabela 2 – Microanálises composicionais (WDS) obtidas da porção “B” da lâmina L1b (Figura 21). As figuras 24, 25 e 26 destacam os pontos bombardeados 14, 8 e 12.

Pontos	MgO	SrO	CaO	P ₂ O ₅	Total	C e Voláteis (Estimativa)
1	10,278	0,113	26,411	0,032	36,834	63,166
2	10,599	0,106	25,983	0	36,688	63,312
3	3,703	0	48,2	0,031	51,934	48,066
4	3,553	0,189	47,64	0	51,382	48,618
5	3,983	0,16	49,138	0	53,281	46,719
6	3,515	0,095	47,538	0,006	51,154	48,846
7	3,599	0,015	48,996	0	52,61	47,39
8	22,418	0,051	2,015	0	24,484	75,516
9	3,49	0,16	48,041	0	51,691	48,309
10	24,108	0,094	0,725	0,014	24,941	75,059
11	4,422	0,197	47,455	0	52,074	47,926
12	24,449	0,12	0,454	0	25,023	74,977
13	3,852	0,124	47,878	0	51,854	48,146
14	13,593	0,068	36,29	0,019	49,97	50,03
Mínimo	3,49	0	0,454	0	24,484	
Máximo	24,449	0,197	49,138	0,032	53,281	
Média	9,683	0,107	34,055	0,007	43,851	
Sigma	8,254	0,059	19,569	0,012	11,633	

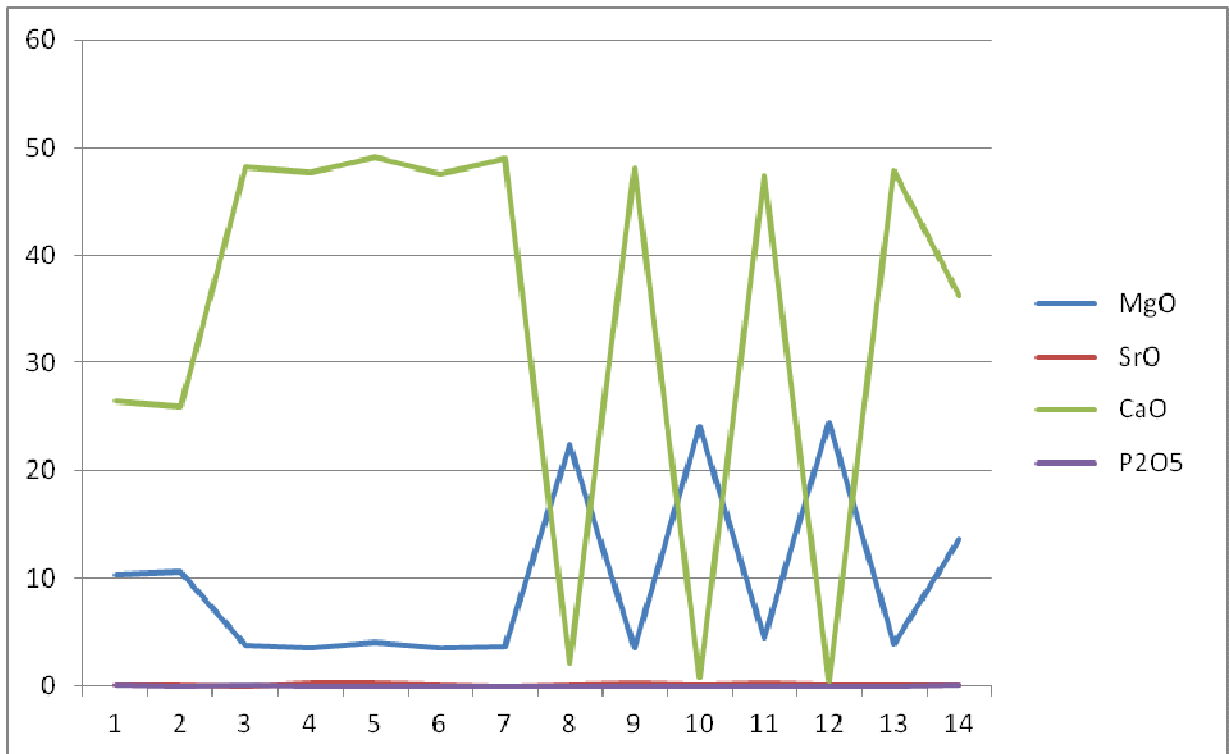


Figura 23 - Gráfico obtido através do excel a partir dos dados da tabela 2. A abscissa corresponde aos pontos bombardeados. Os valores da ordenada correspondem às concentrações dos elementos. Observe a alternância entre os valores de Ca^{+2} e Mg^{+2} .

Os valores mais altos de Ca^{+2} ocorrem em microlaminações mais espessas e são aproximadamente semelhantes entre si. Estas microlaminações aparecem com mais brilho nas imagens eletrônicas por elétrons retroespalhados do que aquelas ricas em Mg^{+2} , ou seja, as regiões com mais cálcio possuem maior densidade relativa do que aquelas com mais magnésio. Este último ocorre predominantemente em microlaminações mais delgadas e os picos máximos observados nestas microlaminações apresentam tendência de aumento do topo em direção à base da coluna do estromatólito analisada.

Embora não se tenha detectado o elemento ferro, os pontos 1 e 2 possuem concentrações de Ca^{+2} e Mg^{+2} compatíveis às do mineral anquerita (Deer *et al*, 1992), ou talvez trate-se de uma calcita/aragonita magnesiana.

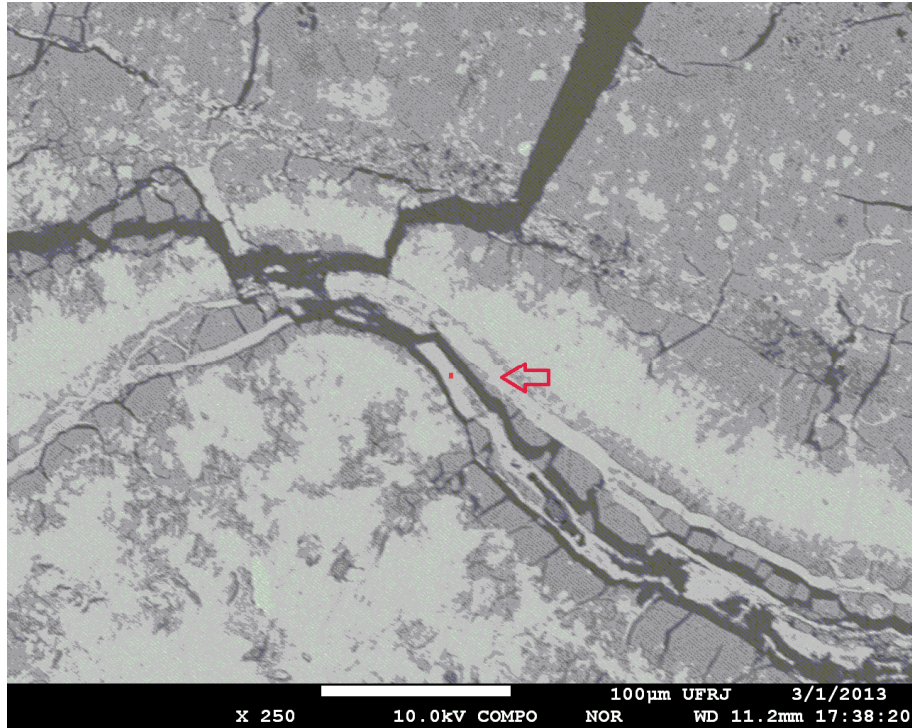


Figura 24 – A marcação em vermelho indica a localização do ponto bombardeado pelo feixe eletrônico, análise n°14 da tabela 2.



Figura 25 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 8 da tabela 2.

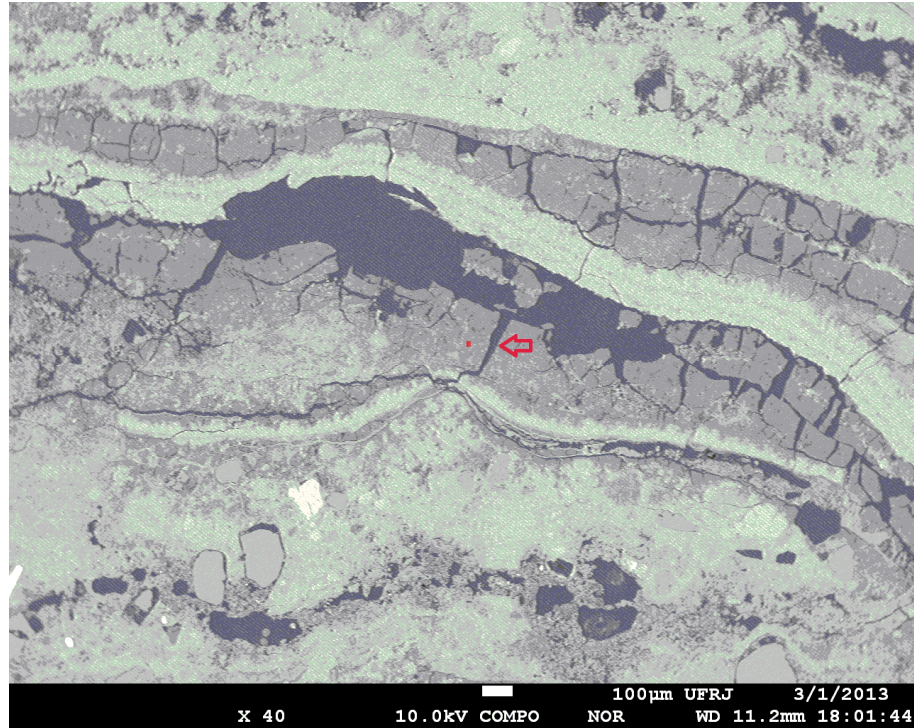


Figura 26 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 12 da tabela 2.

Tabela 3 - Microanálises composicionais (WDS) obtidas da porção “C” da lâmina L1b (Figura 21) As figuras 28 até 36 destacam os pontos 1, 3, 7, 8 11, 13, 14, 15 e 17.

Pontos	MgO	SrO	CaO	P ₂ O ₅	Total	Voláteis e C (Estimativa)
1	14,051	0,053	33,543	0	47,647	52,353
2	25,967	0,129	0,564	0	26,66	73,34
3	4,42	0,154	38,865	0	43,439	56,561
4	8,225	0,044	41,316	0	49,585	50,415
5	25,091	0,146	0,937	0	26,174	73,826
6	4,105	0,095	47,369	0,049	51,618	48,382
7	4,284	0	46,888	0	51,172	48,828
8	24,423	0,112	0,674	0,007	25,216	74,784
9	8,133	0,2	42,218	0,044	50,595	49,405
10	5,793	0,169	45,781	0	51,743	48,257
11	9,115	0,082	41,992	0	51,189	48,811
12	13,682	0,13	25,614	0,019	39,445	60,555
13	13,47	0,211	37,303	0,019	51,003	48,997
14	12,284	0,331	37,876	0	50,491	49,509
15	13,049	0,091	37,482	0	50,622	49,378
16	10,557	0,157	41,026	0	51,74	48,26
17	12,408	0,248	38,733	0	51,389	48,611
Mínimo	4,105	0	0,564	0	25,216	
Máximo	25,967	0,331	47,369	0,049	51,743	
Média	12,297	0,138	32,834	0,008	45,278	
Sigma	7,015	0,08	16,146	0,016	9,757	

Os dados constantes na tabela 3 correspondem às microanálises composicionais da porção “C” do estromatólito ilustrado na figura 21.

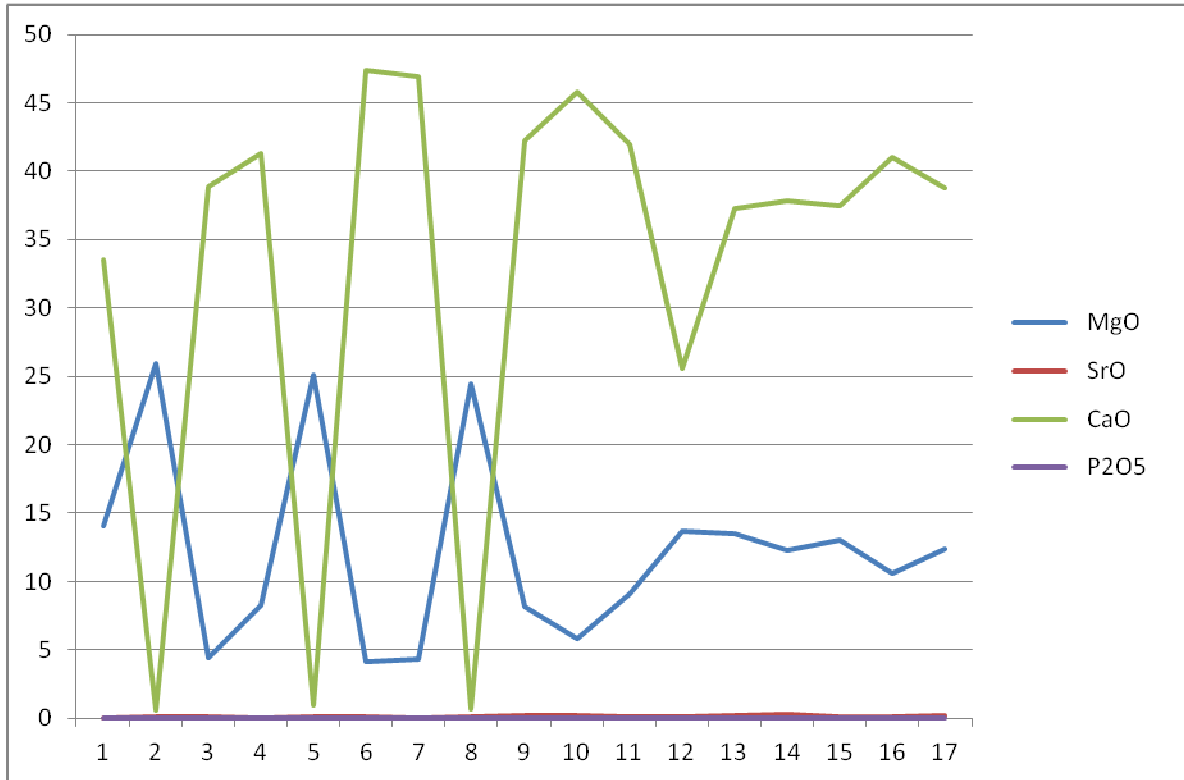


Figura 27 - Gráfico obtido através do excel a partir dos dados da tabela 3, onde os valores da abscissa correspondem aos pontos bombardeados e os da ordenada às concentrações dos elementos. Observe dois padrões de variação presentes no gráfico: alternância predominantemente simétrica entre Ca^{+2} e Mg^{+2} e tendência de diminuição dos valores de pico referentes ao Mg^{+2} , do topo para a base do estromatólito.

Os picos de Ca^{+2} não apresentam valores similares como observado na porção “B”: nos pontos iniciais são menores, atingem o ápice em torno dos pontos 6 e 7 e depois tendem a diminuir novamente (Figura 27). Os pontos analisados mais ricos em Ca^{+2} também ocorrem (como em “B”) em microlaminações mais espessas. Estas microlaminações aparecem com mais brilho nas imagens eletrônicas por elétrons retroespalhados do que aquelas ricas em Mg^{+2} . Este último ocorre predominantemente em microlaminações mais delgadas. Todavia, ao contrário do observado em “B”, os picos máximos observados nestas microlaminações de “C” apresentam tendência de diminuição do topo em direção à base da coluna do estromatólito analisada (Figura 27).

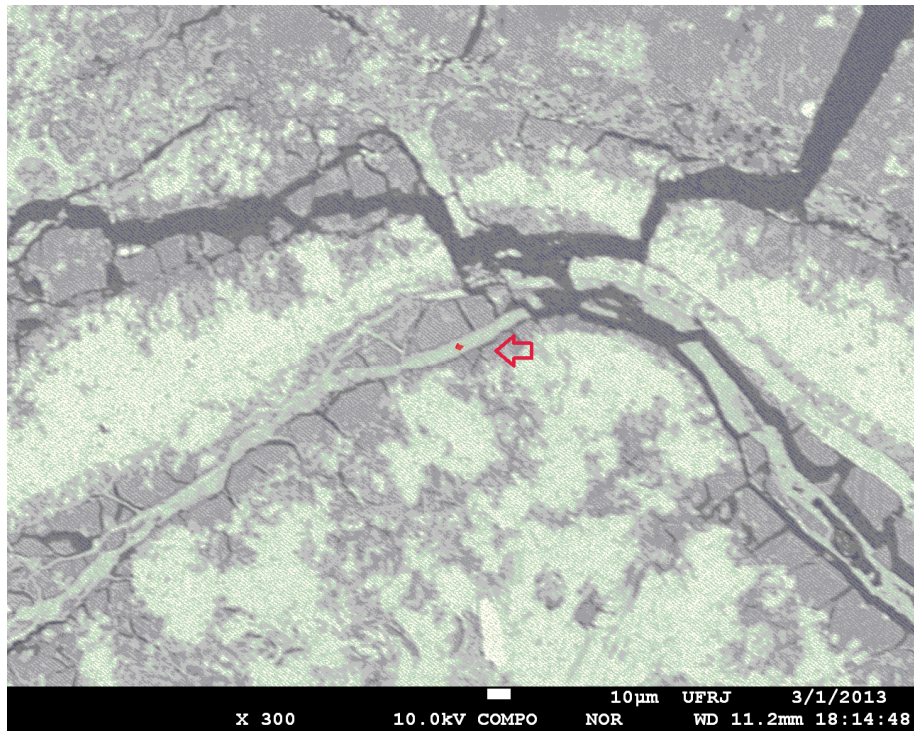


Figura 28 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 1 da tabela 3.

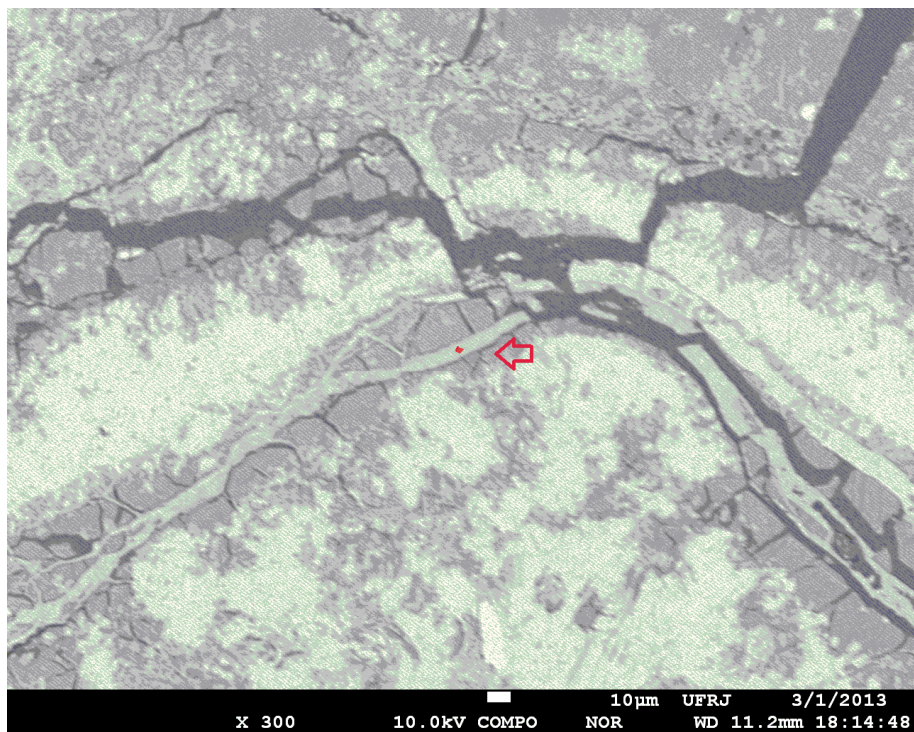


Figura 29 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 3 da tabela 3.

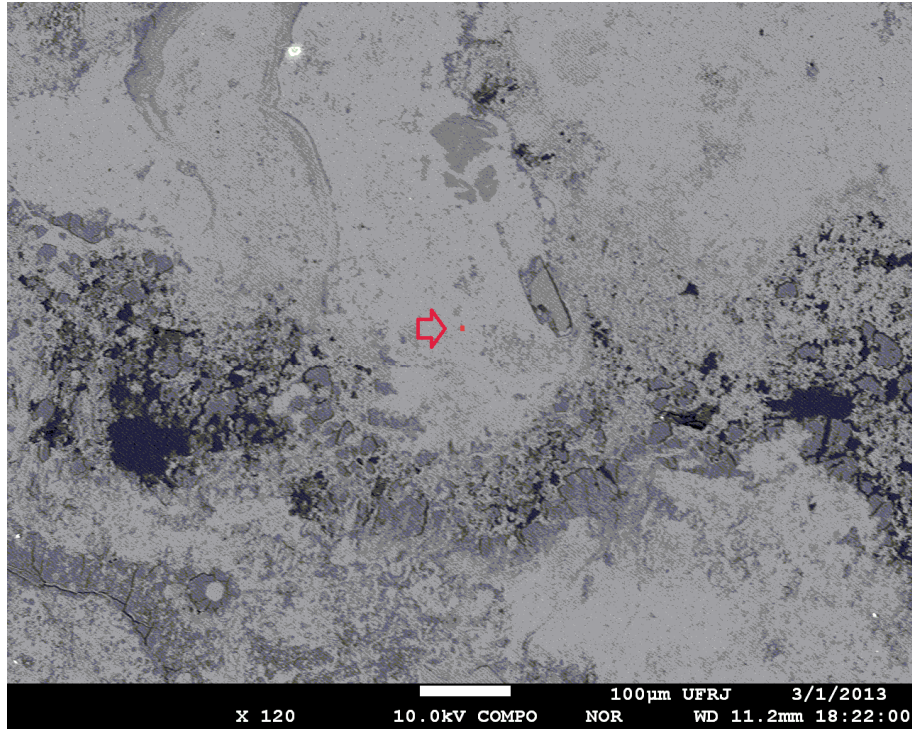


Figura 30 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 7 da tabela 3.

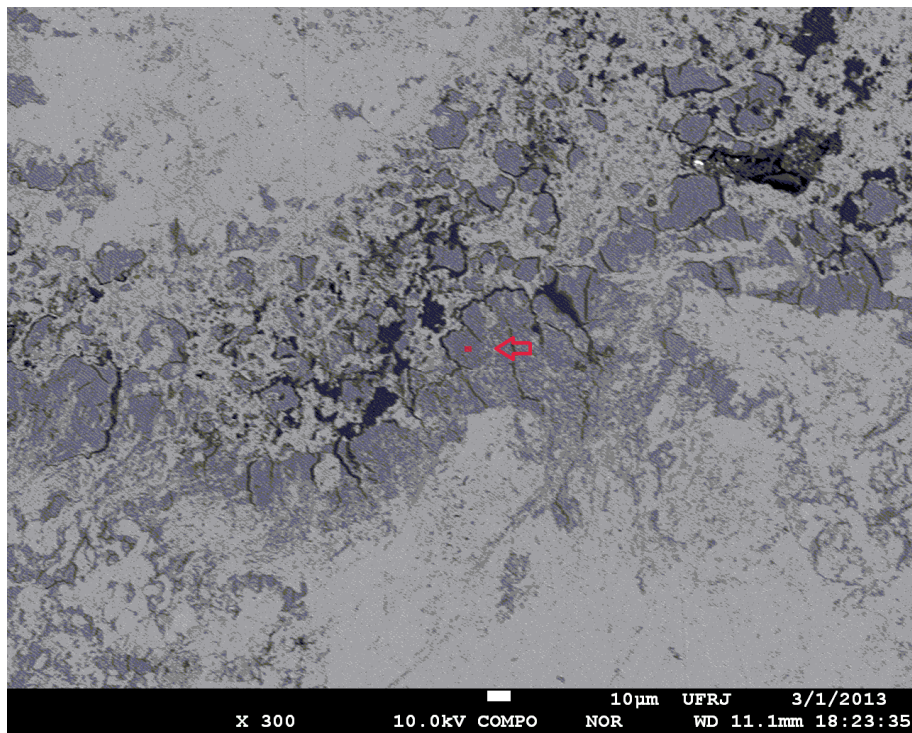


Figura 31 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 8 da tabela 3.

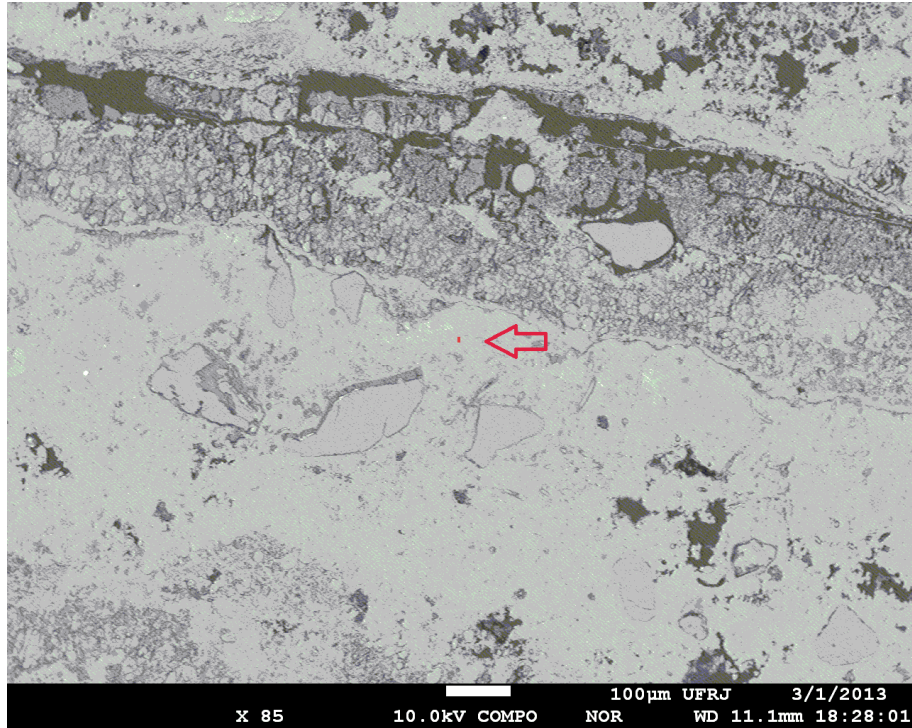


Figura 32 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 11 da tabela 3.

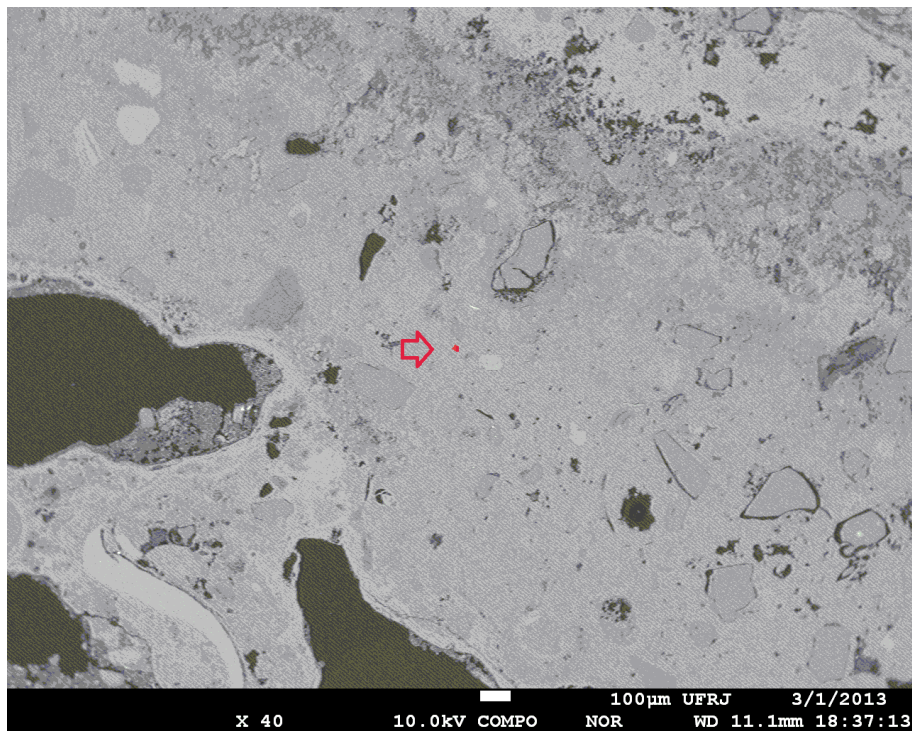


Figura 33 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 13 da tabela 3.

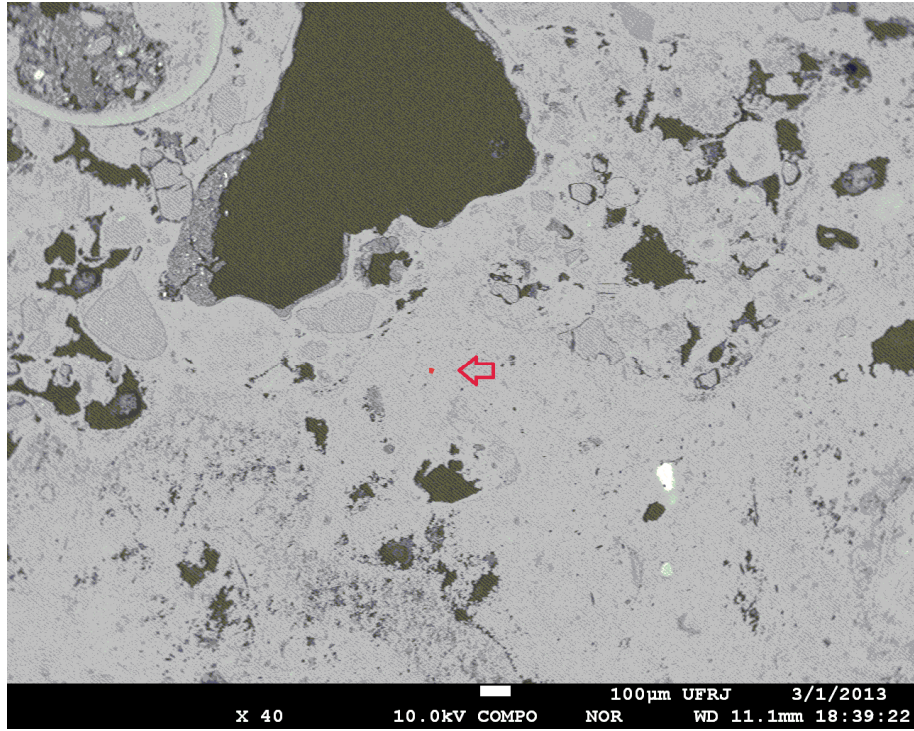


Figura 34 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 14 da tabela 3.

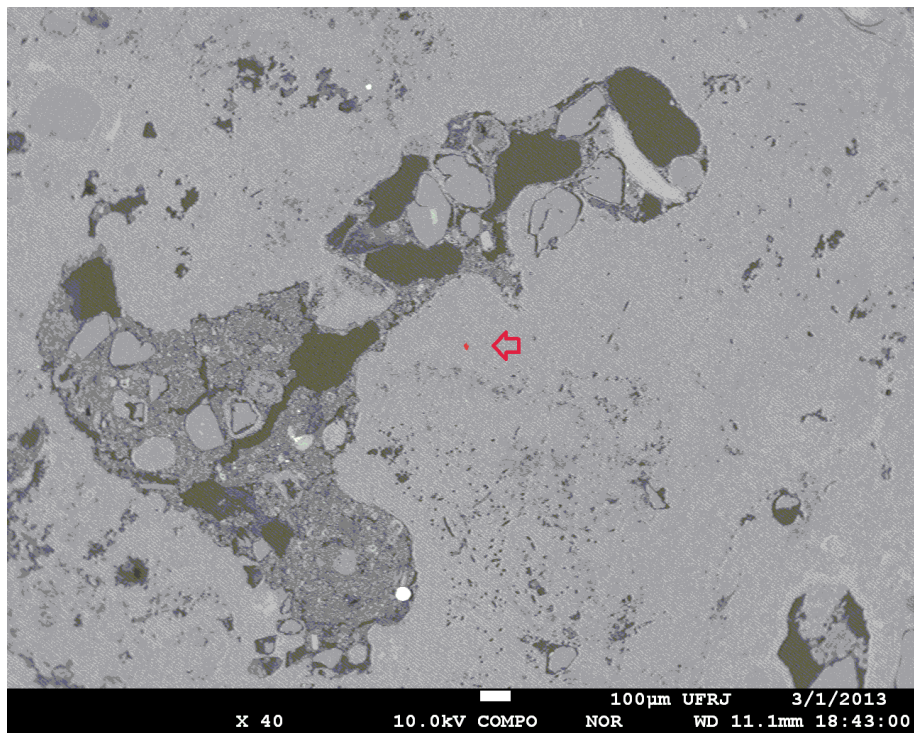


Figura 35 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 15 da tabela 3.

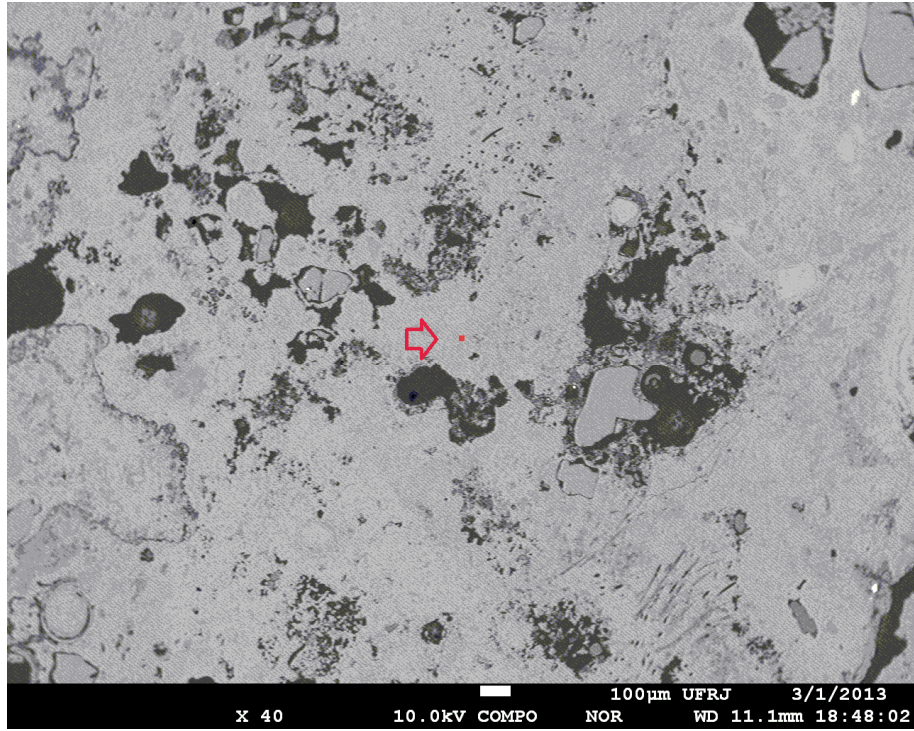


Figura 36 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 17 da tabela 3.

Os dados da Tabela 4 correspondem às microanálises composicionais da porção “D” do estromatólito ilustrado na figura 21.

Tabela 4 - Microanálises composicionais (WDS) obtidas da porção “D” da lâmina L1b (Figura 21). As Figuras 38 até 42 destacam os pontos 1,3, 4, 5 e 6.

Pontos	MgO	SrO	CaO	P ₂ O ₅	Total	Voláteis e C (Calculado)
1	11,807	0,053	37,881	0	49,741	50,259
2	11	0,037	39,181	0,006	50,224	49,776
3	12,879	0,091	36,84	0,076	49,886	50,114
4	11,71	0,135	38,325	0	50,17	49,83
5	9,737	0,149	37,988	0	47,874	52,126
6	14,796	0,182	34,763	0,019	49,76	50,24
Mínimo	9,737	0,037	34,763	0	47,874	
Máximo	14,796	0,182	39,181	0,076	50,224	
Média	11,988	0,108	37,496	0,017	49,609	
Sigma	1,722	0,057	1,537	0,03	0,874	

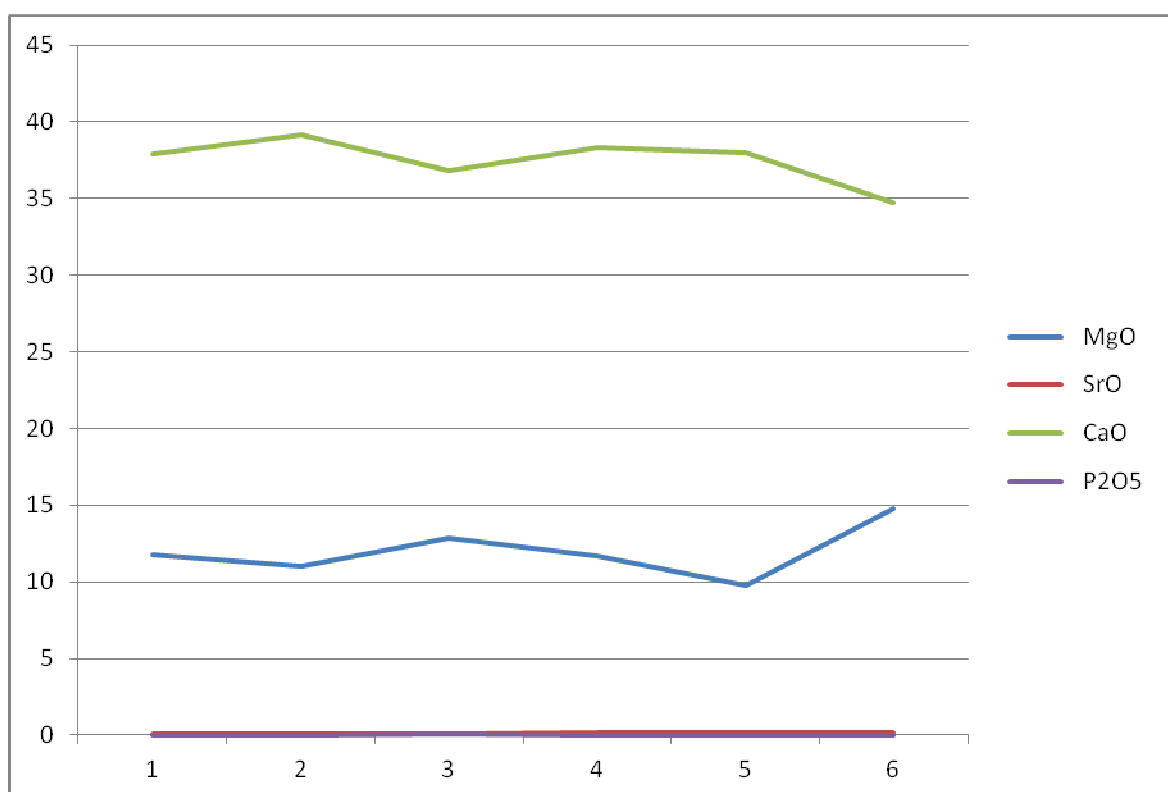


Figura 37 - Gráfico obtido através do excel a partir dos dados da tabela 4, onde os valores da abscissa correspondem aos pontos bombardeados e os da ordenada às concentrações dos elementos. Note que a alternância entre os elementos Ca⁺² e Mg⁺² está mais suavizada nessa porção mais trombolítica.

A porção “D” apresenta maior homogeneidade do que as porções anteriormente analisadas. Uma possível explicação é a hipótese de esta região ter sofrido dissolução parcial das microestruturas internas, com posterior redistribuição do material constituinte diluído.

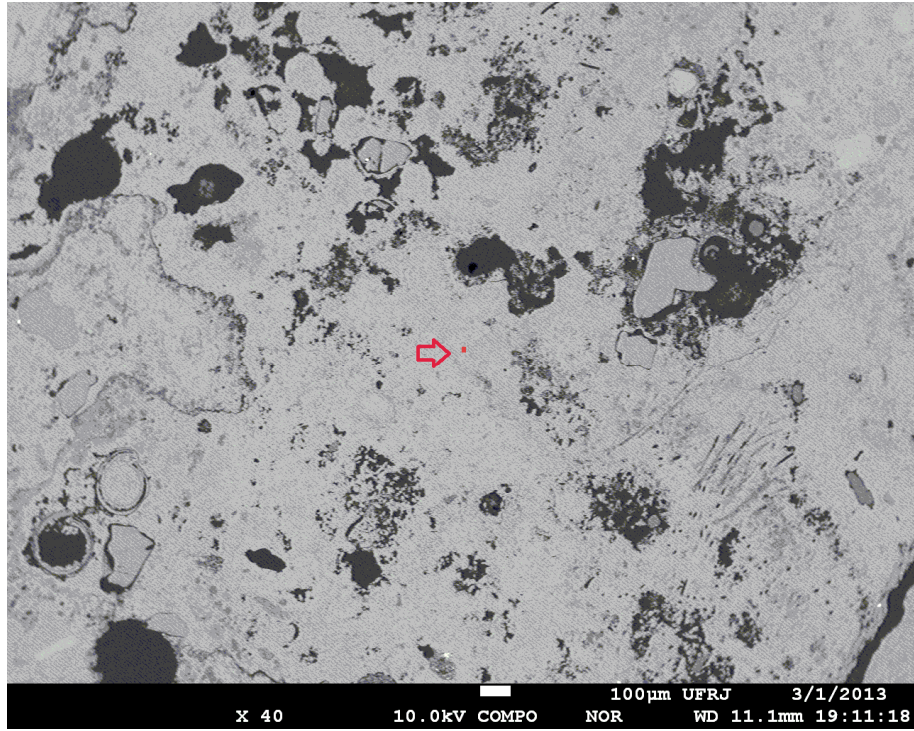


Figura 38 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 1 da tabela 4.

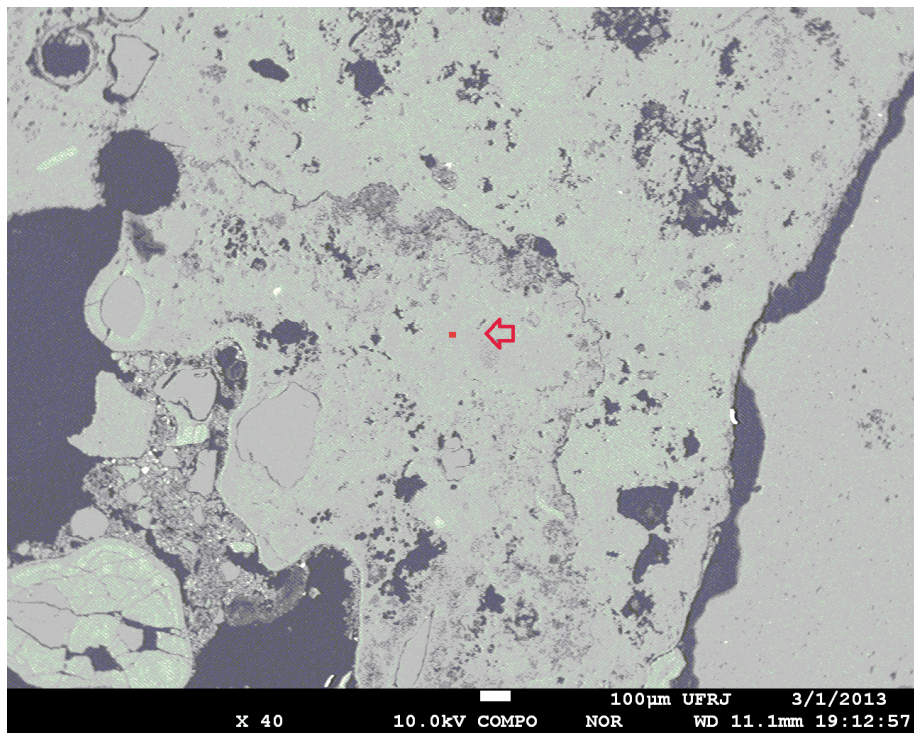


Figura 39 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 3 da tabela 4.

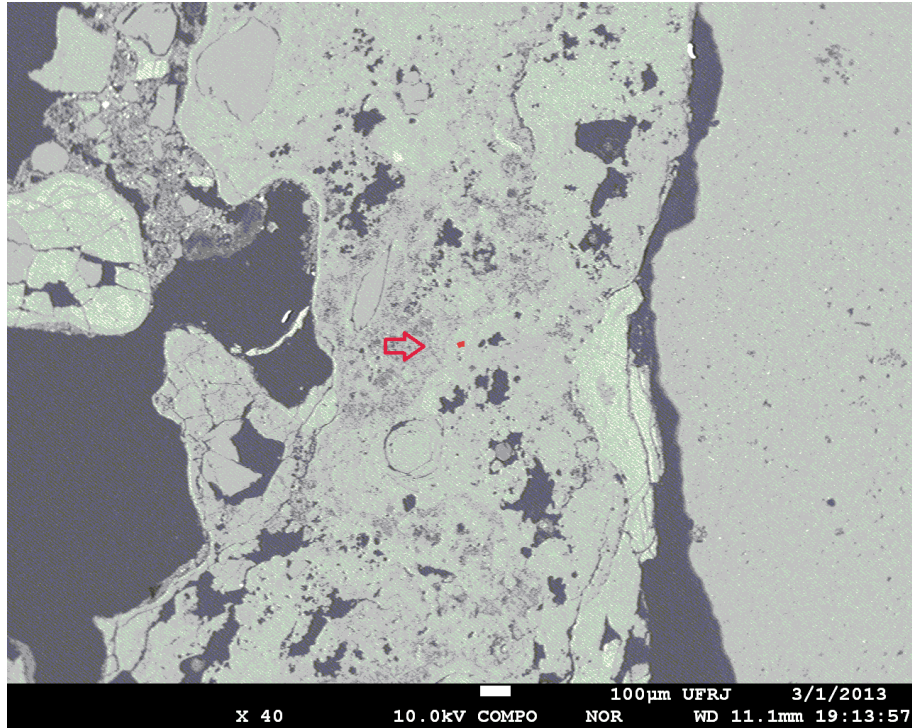


Figura 40 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 4 da tabela 4.

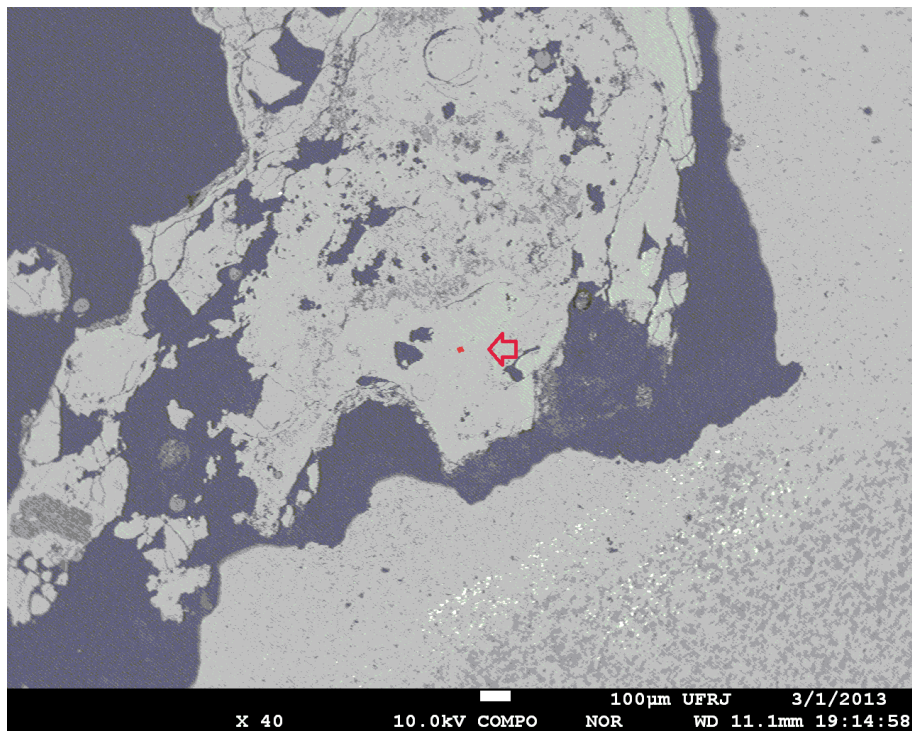


Figura 41 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 5 da tabela 4.

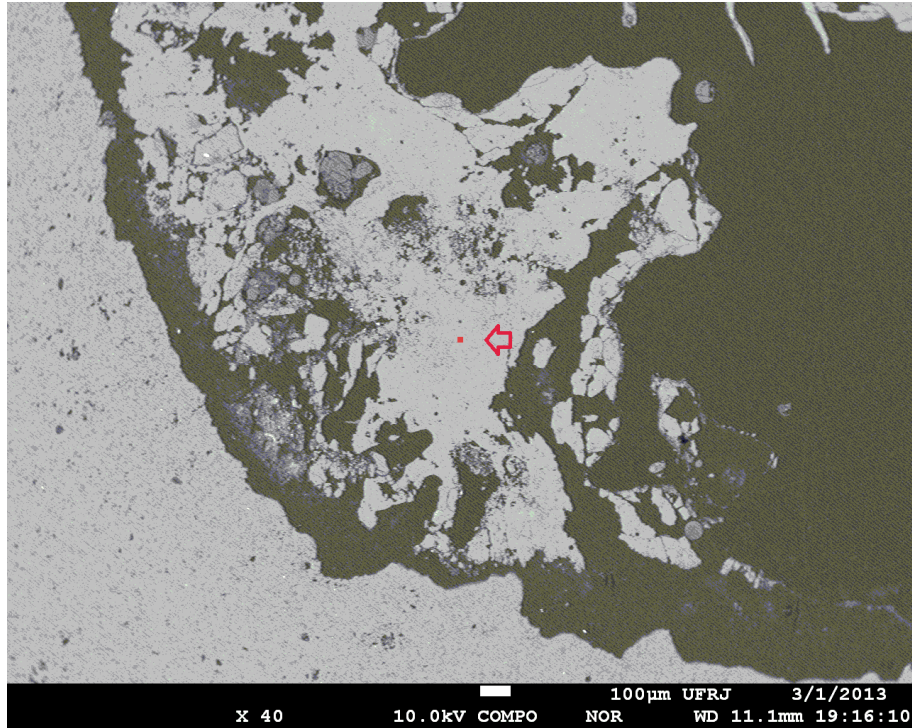


Figura 42 – O ponto em vermelho indicado na imagem eletrônica corresponde à análise N° 6 da tabela 4.

A relação entre os valores de Ca^{+2} e Mg^{+2} apresenta uma tendência de alternância predominantemente simétrica em todas as regiões analisadas da lâmina L1b. Contudo, com base nas microanálises composicionais apresentadas e comparando-se os três gráficos das figuras 23, 27 e 37, pode-se afirmar que as porções “B”, “C” e “D” apresentam composições químicas distintas.

4.3.2 Resultados referentes à Lâmina L1t

Baseado nas considerações de microfácies de Iespa (2010) e nas conclusões das análises petrográficas apresentadas no item “4.1 Petrografia”, a lâmina L1t representa o topo da microfácies MM3, pois nas porções “A” e “B” as laminações internas são predominantemente contínuas, delgadas e onduladas, com terrígenos dispersos, com pouca dissolução.

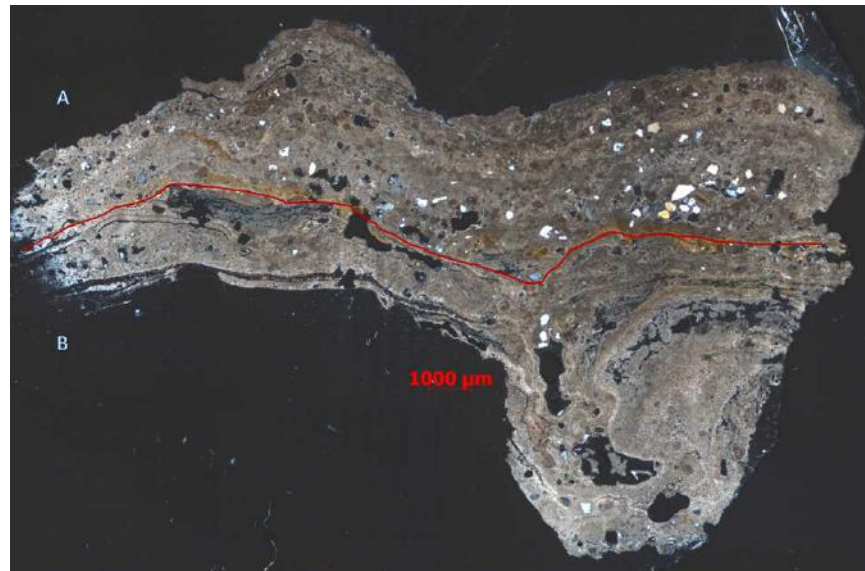


Figura 43 - Fotomicrografia da lâmina L1t. Observe que as laminações de “A” encontram-se mais preservadas do que as de “B”.

As microanálises referentes à porção “A” estão disponíveis na tabela 5. Os pontos bombardeados foram escolhidos de forma a propiciar o entendimento das relações entre as variações composicionais e as ocorrências (ou não) de microestruturas.

Tem-se a expectativa de que as microanálises da porção “B” desta lâmina (Tabela 6) L1t sejam compatíveis àquelas apresentadas nas tabelas 1 e 2 da lâmina L1b.

Tabela 5 – Microanálises composicionais (WDS) obtidas a partir do estromatólito corresponde à porção “A” da lâmina L1t (Figura 43).

Pontos	MgO	SrO	CaO	P ₂ O ₅	Total	Voláteis e C (Calculado)
1	18,177	0,154	0,76	0,063	19,154	80,846
2	17,721	0,017	1,075	0,014	18,827	81,173
3	3,559	0,109	46,534	0,018	50,22	49,78
4	10,522	0,091	24,14	0	34,753	65,247
5	9,974	0,076	24,494	0,019	34,563	65,437
6	8,425	0,165	26,238	0	34,828	65,172
7	3,497	0,044	43,848	0	47,389	52,611
8	2,982	0,059	19,134	0	22,175	77,825
9	4,218	0,241	38,149	0	42,608	57,392
10	6,289	0,082	29,055	0,006	35,432	64,568
11	5,924	0,215	29,144	0	35,283	64,717
12	3,634	0,219	41,041	0	44,894	55,106
13	3,946	0,102	38,509	0,006	42,563	57,437
14	3,473	0,022	26,511	0	30,006	69,994
15	4,043	0,037	41,49	0,037	45,607	54,393
16	4,043	0,153	40,789	0,062	45,047	54,953
17	4,268	0,117	42,268	0	46,653	53,347
18	4,304	0,234	43,55	0,025	48,113	51,887
19	4,833	0,242	38,654	0	43,729	56,271
20	4,193	0,125	37,624	0	41,942	58,058
21	4,869	0,132	40,397	0,05	45,448	54,552
22	4,642	0,051	42,608	0	47,301	52,699
23	4,739	0,256	45,847	0	50,842	49,158
24	5,616	0,176	47,008	0,037	52,837	47,163
25	3,511	0,007	46,696	0	50,214	49,786
26	3,713	0,036	46,404	0	50,153	49,847
27	5,557	0,14	44,212	0,043	49,952	50,048
28	5,579	0,081	47,632	0,056	53,348	46,652
29	4,62	0,022	44,491	0,031	49,164	50,836
30	3,789	0,16	46,939	0,006	50,894	49,106
31	3,598	0,007	46,62	0	50,225	49,775
32	3,069	0,327	54,459	0	57,855	42,145
Mínimo	2,982	0,007	0,76	0	18,827	
Máximo	18,177	0,327	54,459	0,063	57,855	
Média	5,666	0,122	37,072	0,015	42,876	
Sigma	3,685	0,085	12,678	0,021	9,87	

O gráfico da porção “A” está disponível na figura 44.

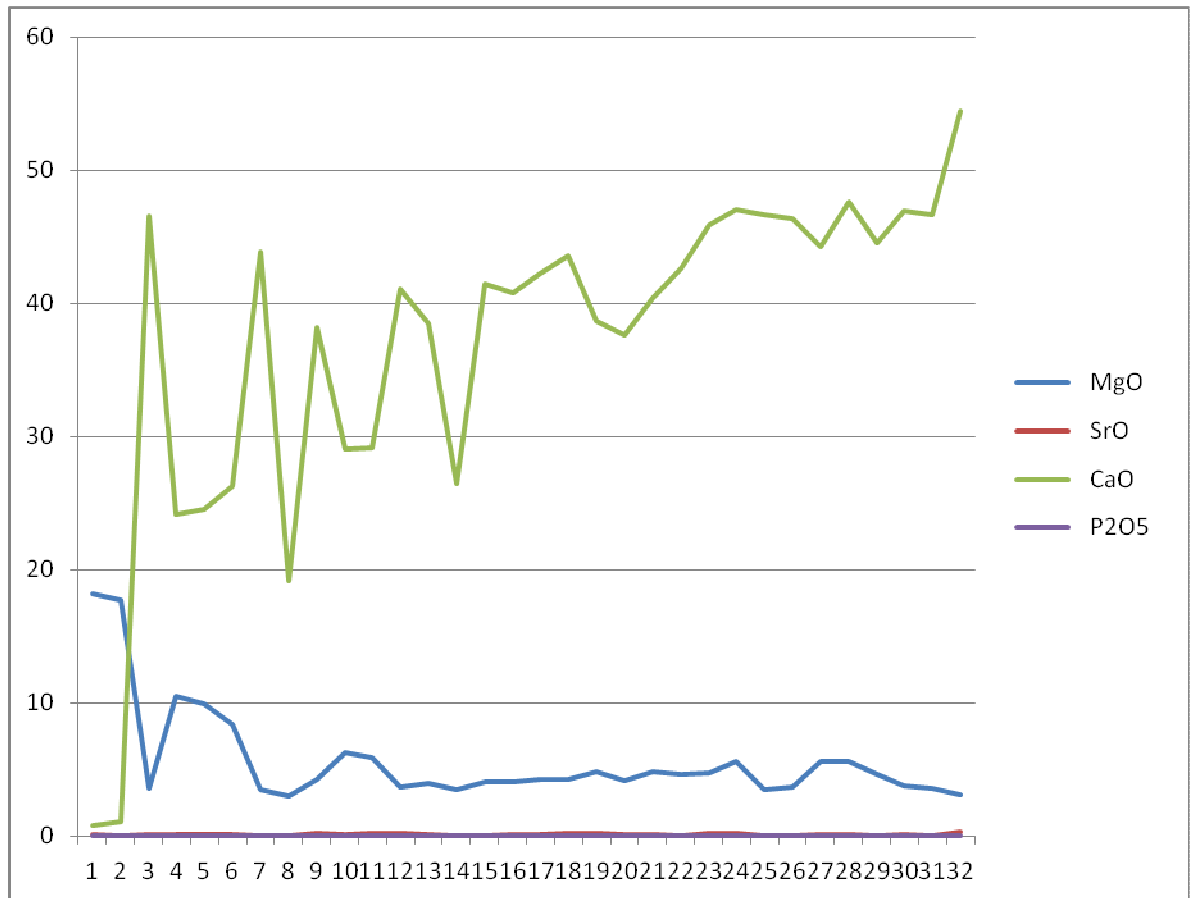


Figura 44 - Gráfico obtido através do excel a partir dos dados da tabela 5, onde os valores da abscissa correspondem aos pontos bombardeados e os da ordenada às concentrações dos elementos. Embora a tendência de alternância entre os elementos Ca^{+2} e Mg^{+2} seja confirmada, neste caso esta não acontece com a simetria observada nas demais porções anteriormente analisadas.

De modo geral, as concentrações de Mg^{+2} apresentam valores iniciais mais altos com diminuição a medida que os pontos vão do topo para a base de “A”. Contudo as concentrações de Ca^{+2} têm tendência de aumento no mesmo sentido de deslocamento.

A faixa limite entre as poções “A” e “B” possui maior concentração de Ca^{+2} e baixa concentração de Mg^{+2} . O estrôncio e o fósforo ocorrem como traço em toda a porção analisada.

Tabela 6 – Microanálises composicionais (WDS) obtidas a partir do estromatólito corresponde à porção “B” da lâmina L1t (Figura 43).

Pontos	MgO	SrO	CaO	P ₂ O ₅	Total	Voláteis e C (Calculado)
1	7,655	0,162	42,391	0,056	50,264	49,736
2	3,765	0,102	44,575	0	48,442	51,558
3	3,614	0,102	47,279	0	50,995	49,005
4	4,044	0,226	47,786	0	52,056	47,944
5	3,494	0,153	49,522	0	53,169	46,831
6	3,36	0,283	49,598	0	53,241	46,759
7	15,528	0	5,232	0,034	20,794	79,206
8	16,023	0,239	0,811	0	17,073	82,927
9	6,643	0,221	44,754	0	51,618	48,382
Mínimo	3,36	0	0,811	0	17,073	
Máximo	16,023	0,283	49,598	0,056	53,241	
Média	7,125	0,165	36,883	0,01	44,184	
Sigma	5,133	0,088	19,374	0,021	14,42	

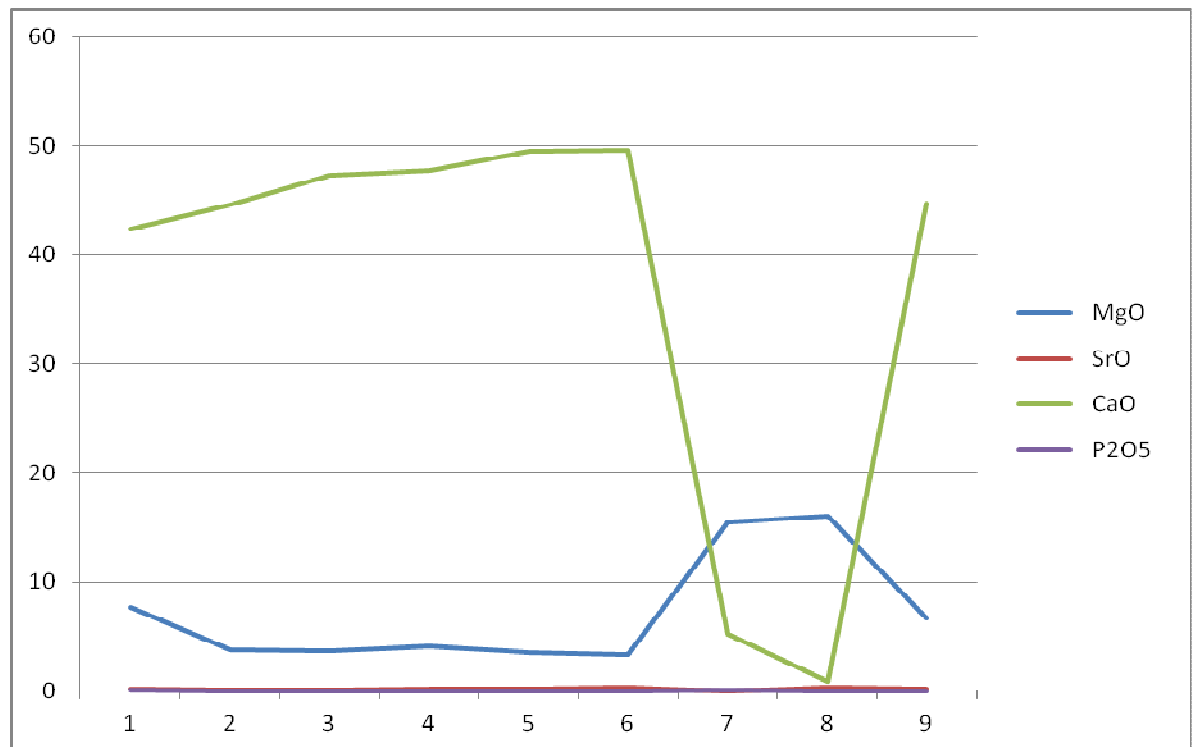


Figura 45 - Gráfico obtido através do excel a partir dos dados da tabela 6, onde os valores da abscissa correspondem aos pontos bombardeados e os da ordenada às concentrações dos elementos. Observe que há uma predominância de alternância simétrica entre os elementos cálcio e magnésio.

Como foi dito anteriormente, a expectativa de resultados similares entre as porções “B”

das duas lâminas se confirmou: alternância simétrica dos elementos Ca⁺² e Mg⁺² e tendência de aumento na concentração de Mg⁺² do topo em direção à base do estromatólito.

5 CONCLUSÕES

A metodologia analítica desenvolvida viabiliza o uso de microsonda eletrônica no estudo composicional (químico) de rochas carbonáticas. Durante o desenvolvimento do trabalho, a premissa adotada foi: quanto menor energia de excitação, mais se minimiza os efeitos de volatilização de elementos voláteis presentes na amostra. Todavia a adequação entre a menor energia ao desempenho satisfatório do equipamento foi obtida de forma empírica, sem proporcionar prejuízos ao equipamento utilizado.

Os resultados das microanálises composicionais destacam detalhes não observáveis pelos métodos tradicionais de análise, permitindo a conclusão em microescala de que as regiões internas do estromatólito são distintas entre si. As concentrações dos elementos magnésio e cálcio se alternam conforme varia a micromorfologia interna das microestruturas, prevalecendo maior concentração do primeiro em camadas mais finas e de aspecto domal, enquanto que, em camadas mais espessas e de aspecto mais estratiformes, sobressai a concentração de cálcio. Conclui-se que há uma tendência de alternância entre as concentrações de magnésio (Mg^{+2}) e de cálcio (Ca^{+2}).

A causa da alternância composicional observada pode ser atribuída desde possíveis alterações das atividades microbianas na ocasião da gênese das estruturas biosedimentares, e/ou a eventos posteriores à formação das mesmas que provocassem alterações das condições de temperatura e pressão. Contudo, seriam necessárias investigações mais sistemáticas, com aquisição estatística de dados, a fim de respaldar as interpretações dos fatores que motivaram a referida alternância observada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DEER, W. A. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. 1992: Minerais constituintes das rochas – Uma introdução (3ª Ed.).
- DIAS, G. T. M. 1981. Complexo deltaico do rio Paraíba do Sul. In: Simpósio sobre o Quaternário do Brasil. 4, Rio de Janeiro, 1981, CTQC/SBG. Publicação Especial, 2: 58-79.
- DIAS, G. T. M.; GORINI, M. A. 1980. A Baixa Campista - Estudo morfológico dos ambientes litorâneos. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 31, Camboriú/SC, 1980, SBG. Anais, 1: 588 - 602.
- IESPA, A. A. C. O Plexo Estromatólito-Trombólito-Oncóide, Lagoa Salgada, RJ, Brasil/ Tese de Doutorado, Programa de Pós- Graduação em Geologia do Instituto de Geociências – UFRJ. Rio de Janeiro 2010.
- KALKOWSKI, E., 1908. Oolith und Stromatolith im norddeutschen Buntsandstein. Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft, v. 60, p. 68-125. Disponível em <<http://www.schweizerbart.de/papers/zdgg/list/60#paper66518>>. Acessado em 07/05/2013.
- LACERDA, L. D.; ARAÚJO, D. S. D.; CERQUEIRA, R.; TURCQ, B. 1984. Restingas - Origem, Estrutura e Processos. In: Simpósio sobre as Restingas Brasileiras, Niterói/RJ, 1984, UFF/CEUFF. Anais: 443-454.
- LAMEGO, A. R. 1955. Geologia das Quadrículas de Campos, São Tomé, Lagoa Feia e Xexé. Rio de Janeiro, DNPM/ DGM, Boletim 154: 1-60.
- LEMOS, R. M. T. Estudo de Fácies Depositionais e das Estruturas Estromatolíticas da Lagoa Salgada – Rio de Janeiro / Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geofísica Marinha do Instituto de Geociências da UFF. Niterói, 1995.
- MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. Universidade Federal de Santa Catarina–UFSC. Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens, 2005. Disponível em <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-mev/mev_apostila.pdf>. Acessado em 08/11/2012.
- MARTIN, L.; SUGUIO, K.E & FLEXOR, J.M. 1993. As flutuações de nível do mar durante o quaternário Superior e a evolução geológica de deltas brasileiros. *Revista do Instituto de Geociências*, 15:1-186.
- MARTIN, L.; SUGUIO, K. ; DOMINGUEZ, J. M. L.; FLEXOR, J. M. ;AZEVEDO, A. E. G. 1984. Evolução da planície costeira do Rio Paraíba do Sul (RJ) durante o Quaternário: Influência do nível do mar. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 33, Rio do Janeiro, 1984, SBG. Anais, *Resumo expandido*, Rio de Janeiro, p.84-97.
- MARTIN, L.; SUGUIO, K.; FLEXOR, J. M. 1993. As flutuações de nível do mar durante o Quaternário Superior e a evolução geológica de “deltas brasileiros”. Boletim IG - USP, Publicação Especial 15, 186 pp.

NEWBURY, D. E.; FIORI, C. E.; MARINENKO, R. B.; SWYT, C. R.; BRIGHT, D. S. Compositional mapping with the electron probe microanalyzer: Part I. *Analytical chemistry*, v. 62, n. 22, p. 1159A-1166A, 1990.

RAJA GABAGLIA, G. P.; MILANI E. J. *Origem e evolução de bacias sedimentares*. Petróleo Brasileiro, Serviço de Desenvolvimento de Recursos Humanos, Centro de Desenvolvimento de Recursos Humanos Sudeste, 1990.

REED, S. J. B., 1996, *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology* (1 Ed.), Cambridge University Press.

RODRIGUES, M.A.; Carvalho, M.G.P. & Dias, G.T.M. 1981. Interpretação paleoambiental das lagoas Salgadas e das Ostras (RJ) Brasil, com base em foraminíferos. *In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE PALEONTOLOGIA*, 2. Porto Alegre, 1981. *Artigo*, Porto Alegre, UFRGS, p.893-906.

SILVA E SILVA, L. H.; IESPA, A. A. C.; IESPA, C. M. D. "Composition of the stratiform stromatolites of lagoa Salgada, Rio de Janeiro, Brazil." *Anuário do Instituto de Geociências* 31.2 (2008): 42-49.