

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS GEOFÍSICAS E GEOLÓGICAS

O PADRÃO DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇOS NA FORMAÇÃO PEDRA
DE FOGO, PERMIANO DA BACIA DO MARANHÃO E SEU EMPREGO COMO INDI
CADOR DE AMBIENTES DE SEDIMENTAÇÃO

Tese Apresentada por
CONSUELO MACIAS DE OLIVEIRA

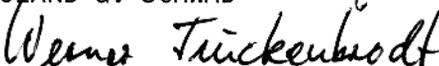
como requisito parcial à obtenção do grau em
MESTRE EM CIÊNCIAS

Na área de
GEOQUÍMICA

Conferido pelo Programa de Pós-Graduação em
Ciências Geofísicas e Geológicas da
Universidade Federal do Pará

Aprovado: 07.05.82


ROLAND G. SCHWAB (ORIENTADOR)


WERNER TRUCKENBRODT


RAIMUNDO NETUNO NOBRE VILLAS

Comitê de Tese

048 OLIVEIRA, Consuelo Macias

O Padrão de Distribuição dos elementos Traços na Formação Pedra de Fogo, Permiano da Bacia do Maranhão, e seu Emprego como Indicador de Ambientes de Sedimentação. Belém, UFPa/NCGG, 1982.

94 p.

Tese apresentada ao Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas da Universidade Federal do Pará, para obter o grau de Mestre em Ciências na área de Geoquímica.

1 - Geoquímica I - Universidade Federal do Pará/Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas. II - Título.

AGRADECIMENTOS

A autora é grata às seguintes pessoas e entidades que contribuíram para a realização deste trabalho:

Ao Professor Roland Gottlieb Schwab pela orientação no decorrer do mesmo.

Ao Professor Nilson Pinto de Oliveira pelas valiosas discussões mantidas sobre o tema.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pelo suporte financeiro para a realização dos trabalhos de campo e de laboratório.

Ao Convênio Internacional CNPq-KFA pelo auxílio prestado através do fornecimento de material de consumo para parte das análises realizadas.

Ao Instituto de Mineralogia da Universidade de Erlangen - Nuremberg, República Federal da Alemanha, onde grande parte dos procedimentos analíticos foram desenvolvidos.

Ao Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas da Universidade Federal do Pará pelo apoio concedido aos trabalhos de campo na Bacia do Maranhão e onde as análises por absorção atômica foram realizadas.

SUMÁRIO

Pág

AGRADECIMENTOS

LISTA DAS ILUSTRAÇÕES

RESUMO	1
ABSTRACT	3
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	5
2 MÉTODOS DE TRABALHO	7
2.1 <u>Técnicas de Campo</u>	7
2.2 <u>Técnicas de Laboratório</u>	7
2.2.1 Seleção das Amostras	7
2.2.2 Determinação Mineralógica	15
2.2.3 Análises Químicas	16
3 REVISÃO SOBRE A ESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO	19
3.1 <u>Litologia, Limites e Membros</u>	19
3.2 <u>Ambiente de Deposição</u>	20
4 CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS E MINERALÓGICAS DAS PARTES SUPERIOR E MÉDIA DA FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO	23
5 DISTRIBUIÇÃO DE ALGUNS ELEMENTOS QUÍMICOS NAS PORÇÕES SUPERIOR E MÉDIA DA FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO	27
5.1 <u>Discussão Sobre a Distribuição dos Elementos Estudados</u>	45
6 APLICAÇÃO DE PARÂMETROS GEOQUÍMICOS NA DETERMINAÇÃO DO AMBIENTE DE SEDIMENTAÇÃO	49
6.1 <u>Base do Método</u>	49
6.2 <u>Evolução dos Conhecimentos Sobre a Determinação de Ambientes Através de Parâmetros Geoquímicos</u>	50
6.3 <u>Parâmetros Usualmente Empregados</u>	54
6.3.1 Teor de um Determinado Elemento	54
6.3.1.1 O Teor de Boro	54
6.3.1.2 O Teor de Outros Elementos	56
6.3.2 Relação Entre os Teores de Dois ou Mais Elementos	57
6.3.2.1 A Relação B vs V	57
6.3.2.2 A Relação Ga vs B	59

	Pág
6.3.2.3 Relação B vs Li /.....	59
6.3.2.4 Relação B vs K ₂ O	59
6.3.2.5 Relação B-Ga-Rb	64
6.3.3 Relação Entre as Concentrações de Dois Isótopos na Rocha	64
6.3.4 Considerações Gerais Sobre os Parâmetros Utili- zados	64
6.4 <u>Aplicação à Formação Pedra de Fogo</u>	69
7 CONCLUSÕES	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

LISTA DAS ILUSTRAÇÕES

<u>FIGURAS</u>		Pág
1	Mapa de Localização	8
2	Fotografia do Perfil 1 (Morro Pelado, Rodovia Araguaína-Filadélfia)	9
3	Fotografia do Perfil 2 (Carolina, às margens do Rio Tocantins)	10
4	Fotografia do Perfil 3 (Km 19, Rodovia Carolina Balsas)	11
5	Perfil 1 (Morro Pelado, Rodovia Araguaína-Filadélfia). Geologia segundo Faria Jr (1980, fig. 11).....	12
6	Perfil 2 (Carolina, às margens do Rio Tocantins)	13
7	Perfil 3 (Km 19, Rodovia Carolina-Balsas). Geologia segundo Faria Jr. (1980, Fig. 10).....	14
8	Posição estratigráfica relativa dos perfis estudados	24
9	Diagrama de frequência para a distribuição de CO ₂ nas amostras estudadas	31
10	Diagrama de frequência para a distribuição de K ₂ O nas amostras estudadas	34
11	Diagrama de frequência para a distribuição de P ₂ O ₅ nas amostras estudadas	36
12	Relação entre as concentrações médias de alguns elementos químicos na água do mar e na água de rios. (Calculados a partir dos dados apresentados por Turekian, 1974)	55
13	Diagrama B vs V para sedimentos argilosos marinhos e de água doce, segundo Potter et al. (1963)	58
14	Diagrama Ga vs B para sedimentos argilosos marinhos e de água doce, segundo Degens et al. (1958)	58
15	Diagrama B vs Li para distinção entre sedimen	

	tos argilosos de ambiente marinho e de água doce, segundo Keith e Bystrom (1959)	60
16	Relação entre o "teor de boro ajustado", e o teor de K_2O em ilitas de quatro ambientes de salinidades diferentes, segundo Walker e Price (1963) ...	62
17	"Departure Curves" para o cálculo do teor equivalente de boro, segundo Walker e Price (1963)	63
18	Diagrama triangular B-Ga-Rb para distinção entre sedimentos argilosos de ambientes marinho e de água doce, segundo Degens et al. (1957, 1958) ...	65
19	Diagrama B vs V, segundo Potter et al. (1963), aplicado às amostras do Perfil 1 (Morro Pelado, Rodovia Araguaína-Filadélfia)	71
20	Diagrama B vs V, segundo Potter et al. (1963), aplicado às amostras do Perfil 2 (Carolina, às margens do Rio Tocantins)	72
21	Diagrama B vs V, segundo Potter et al. (1963), aplicado às amostras do Perfil 3 (Km 19, Rodovia Carolina-Balsas)	73
22	Diagrama B vs K_2O , segundo Walker e Price (1963), aplicado às amostras do Perfil 1 (Morro Pelado, Rodovia Araguaína-Filadélfia)	74
23	Diagrama B vs K_2O , segundo Walker e Price (1963), aplicado às amostras do Perfil 2 (Carolina, às margens do Rio Tocantins)	75
24	Diagrama B vs K_2O , segundo Walker e Price (1963), aplicado às amostras do Perfil 3 (Km-19, Rodovia Carolina-Balsas)	76
25	Diagrama Ga vs B, segundo Degens et al. (1957), aplicado às amostras do Perfil 1 (Morro Pelado, Rodovia Araguaína-Filadélfia)	77
26	Diagrama Ga vs B, segundo Degens et al. (1957), aplicado às amostras do Perfil 2 (Carolina, às margens do Rio Tocantins)	78
27	Diagrama Ga-B, segundo Degens et al. (1957), apli-	

	cado às amostras do Perfil 3 (Km 19, Rodovia Carolina-Balsas)	79
28	Diagrama Triangular B-Ga-Rb, segundo Degens et al. (1957, 1958), aplicado às amostras do Perfil 1 (Morro Pelado, Rodovia Araguaína-Filadélfia)	81
29	Diagrama Triangular B-Ga-Rb, segundo Degens et al. (1957, 1958), aplicado às amostras do Perfil 2 (Carolina, às margens do Rio Tocantins)	82
30	Diagrama Triangular B-Ga-Rb, segundo Degens et al. (1957, 1958), aplicado às amostras do Perfil 3 (Km 19, Rodovia Carolina-Balsas)	83

TABELAS

1	Elementos determinados por espectrografia de emissão, linhas analíticas utilizadas, limites de detecção e reprodutividade relativa das determinações ..	17
2	Concentrações (em ppm) de alguns elementos químicos nas amostras do Perfil 1 (Rodovia Araguaína-Filadélfia, próximo à localidade de São Bento do Rudiador). Óxidos em peso %	28
3	Concentrações (em ppm) de alguns elementos químicos nas amostras do Perfil 2 (Carolina, às margens do Rio Tocantins). Óxidos em peso %	29
4	Concentrações (em ppm) de alguns elementos químicos nas amostras do Perfil 3 (Km 19 da Rodovia Carolina Balsas). Óxidos em peso %	30
5	Teores médios de CO ₂ , K ₂ O e de P ₂ O ₅ (% em peso) nos folhelhos e siltitos dos perfis estudados. Os perfis estão ordenados segundo suas posições relativas na coluna estratigráfica	32
6	Relação entre o teor de boro equivalente e a salinidade do ambiente deposicional (segundo Walker e Price, 1963)	61
7	Resultados obtidos pela aplicação dos parâmetros B-V Ga-B, B-K ₂ O, B-Ga-Rb à caracterização do ambiente de deposição das amostras do Perfil 1 (Morro Pelado)	84

8	Resultados obtidos pela aplicação dos parâmetros B-V, Ga-B, B-K ₂ O, B-Ga-Rb e B à caracterização do ambiente de deposição das amostras do Perfil 2 (Carolina)	85
9	Resultados obtidos pela aplicação dos parâmetros B-V, Ga-B, B-K ₂ O, B-Ga-Rb e B à caracterização do ambiente de deposição das amostras do Perfil 3 (Km 19)	86

RESUMO

O presente trabalho visou o estudo geoquímico da parte média e superior da Formação Pedra de Fogo e a correlação do padrão de distribuição dos elementos com o ambiente de deposição da Formação.

Foram selecionados para estudo, amostras de sedimentos pelíticos de três afloramentos da referida Formação, com teores de carbonato inferiores a 30%. Essas amostras foram estudadas através de difratometria de raios X para determinação mineralógica e posteriormente analisadas quimicamente por espectrografia de emissão, espectrofotometria de absorção atômica e colorimetria para B, Ba, CO₂, Co, Cr, Cu, Ga, K, Li, Mn, Ni, P, Pb, Rb, Sr, V e Zn.

Como minerais principais ocorrem ilita e dolomita e subordinadamente smectita, calcita, quartzo e feldspato potássico.

Dos 17 elementos estudados, B, Ga, K, Rb e V estão fixados preferencialmente na ilita. Co, Cr, Cu, Ni e Pb estão, pelo menos em parte, fixados na ilita, mas é possível que a presença de óxidos de ferro também influencie suas distribuições; o Mn está fixado preferencialmente nos carbonatos, enquanto que os elementos Li, P, Sr e Zn não estão fixados preferencialmente em quaisquer dos minerais citados. As distribuições do Li e do Zn devem ser controladas, em parte, pelo conteúdo em smectita das amostras estudadas e as distribuições do P e do Sr parecem ser bastante influenciadas pelas variações de salinidade do meio ocorridas durante a deposição das rochas estudadas.

A maioria dos elementos determinados apresenta teores abaixo das respectivas médias mundiais de seus teores em folhelhos. Este fato, que é em parte, consequência da presença de carbonatos nas rochas pelíticas estudadas, deve ter como causa principal a baixa salinidade do ambiente no qual essas rochas foram depositadas.

Os dados obtidos com a utilização dos parâmetros B-V, Ga-B, B-K₂O, B-Ga-Rb e o teor de B indicam que a salinidade do ambiente deposicional variou dentro de amplos limites durante a sedimentação das rochas estudadas. De acordo com esses dados a sequência estudada constitui-se de intercalações de sedimentos depositados

em ambientes marinho e de água doce, com acentuada predominância do segundo. As intercalações de sedimentos marinhos são mais frequentes na base do pacote sedimentar estudado, tornando-se raras em direção ao topo, onde predominou um ambiente tipicamente de água doce.

Os parâmetros utilizados mostraram uma boa concordância entre si. Os resultados obtidos na sua aplicação mostram também excelente concordância com o modelo geral para a deposição da Formação Pedra de Fogo deduzidos a partir de dados geológicos e paleontológicos por diversos autores.

ABSTRACT

The present investigation consisted of a geochemical study of the medium and upper layers of the Pedra do Fogo Formation aiming at correlating its elemental distribution pattern with the sedimentary environment where that formation was deposited.

Pelitic material with carbonate content below 30% was sampled in the three different outcrops of the Pedra do Fogo Formation for mineralogical and chemical analyses. Illite and dolomite, with subordinate amounts of smectite, calcite, quartz and K-feldspar were determined by X-ray diffraction techniques as the constituents of the mineral assemblages. Trace element (B, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mn, Ni, P, V, Pb, Sr, Rb and Zn), CO₂ and K concentrations were determined by emission spectrography, atomic absorption spectrometry and colorimetry.

B, Ga, K, Rb and V were found to be preferentially fixed in illite. Co, Cr, Cu, Na and Pb show only a partial preference for this mineral, but it is likely that the presence of iron oxides also controls their distribution. Mn is dominantly fixed in the carbonate phases, while Li, O, Sr and Zn have no special tendency for fixation in either minerals. However, Li and Zn distribution might be partly controlled by the smectite content of the samples. Likewise P and Sr distributions seem to be heavily conditioned by the salinity variations that occurred during the deposition of those sedimentary layers.

Most analysed elements have concentrations below the respective world average found for shales. Both the presence of carbonate and specially the low salinity of the environment probably account for that difference.

The interpretation of the chemical data based on B-V, Ga-B, B-K₂O and B-Ga-Rb diagrams and on B content indicates a wide range of variation for the medium salinity during the deposition of the Pedra do Fogo rocks. Accordingly, the observed sequence is composed of intercalations of marine and fresh water sediments, the latter being dominant. The marine intercalations are more frequent in the bottom of the sampled stratigraphic section and become progressively rarer towards the top layers which were deposited in a typically fresh water environment.

The different parameters used in the chemical interpretation of the depositional environment of the Pedra do Fogo Formation are internally consistent and agree very well with the geological and paleontological information that has been gathered by other authors.

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Desde sua definição por Plummer (1946), a Formação Pedra de Fogo, Permiano da Bacia do Maranhão, tem sido alvo de numerosos trabalhos relacionados a suas características geológicas e paleontológicas. O conhecimento de suas características geoquímicas não acompanhou, no entanto, o avanço no seu conhecimento geológico, de sorte que hoje pouco se conhece sobre a distribuição dos elementos na referida Formação. Na literatura geológica não se encontra um trabalho sequer sobre a geoquímica da Formação Pedra de Fogo, o que, de resto, é válido também para a maioria das rpchas da Bacia do Maranhão.

Do ponto de vista acadêmico esse tipo de estudo é fundamental para ajudar a esclarecer as peculiaridades da geoquímica das rochas sedimentares, ainda hoje não totalmente compreendidas. Ele pode tornar-se ainda importante do ponto de vista econômico ao identificar eventuais níveis de enriquecimento de determinados elementos químicos, que por razões variadas poderiam passar despercebidos durante a execução de trabalhos geológicos de campo.

Em face da quase ausência de informações sobre o assunto, este trabalho visa basicamente fornecer dados sobre a geoquímica da Formação Pedra de Fogo. Dentro deste contexto, ele apresenta três objetivos principais:

a) discutir a distribuição de alguns elementos químicos em rochas da Formação Pedra de Fogo, abordando as variações de suas concentrações nos vários tipos litológicos observados e a natureza de sua fixação nos minerais identificados.

b) definir zonas de enriquecimento significativo de determinados elementos eventualmente existentes ao longo dos perfis estudados.

c) correlacionar as variações no padrão de distribuição dos elementos, observadas ao longo dos perfis estudados, às mudanças ambientais ocorridas durante a deposição dos sedimentos que hoje compõem a Formação Pedra de Fogo. Procura-se, com isto, estabelecer critérios geoquímicos utilizáveis no trabalho de definição de ambientes de deposição.

Para atingir esses objetivos foram coletadas e analisadas

para 17 elementos, amostras representativas das numerosas camadas observadas em três afloramentos da Formação, ocorrentes na porção oeste da Bacia do Maranhão. Os detalhes sobre os métodos de trabalho utilizados, dados obtidos e respectivas interpretações são a presentados a seguir.

2 MÉTODOS DE TRABALHO

2.1 Técnicas de Campo

O trabalho de campo constou da coleta e descrição de 91 a mostras de rocha em 3 diferentes perfis da área, para posterior a nálise em laboratório.

Para uma melhor orientação no campo e escolha dos locais adequados aos perfis, foram utilizados os mapas de trabalhos an teriores principalmente aqueles apresentados por Faria Jr (1980).

Na escolha dos perfis para amostragem foram levados em con sideração os locais onde existem as maiores e melhores exposições da Formação, na área, para que pudessem ser amostrados o maior nú mero de amostras no mesmo local (perfil) e, por conseguinte, se conseguisse uma boa extensão vertical no mesmo perfil.

Deste modo, foram amostrados os seguintes perfis (fig. 1):

a) Morro Pelado, localizado à margem da estrada Araguaína Filadélfia, às proximidades da localidade de São Bento do Rudia dor (figura 2).

b) Carolina, às margens do Rio Tocantins (figura 3);

c) Km 19, Rodovia Carolina-Balsas (figura 4).

Dado o objetivo do trabalho, todos os níveis observados fo ram amostrados, sendo coletada uma amostra de cada camada, inde pendentemente de sua espessura.

Foi coletado um total de 91 amostras, correspondentes apro ximadamente aos 80 metros superiores da Formação Pedra de Fogo. A posição das amostras coletadas nos respectivos perfis é apresen tada nas figuras 5, 6 e 7.

2.2 Técnicas de Laboratório

2.2.1 Seleção das Amostras

As amostras coletadas durante o trabalho de campo foram se lecionadas para os estudos de laboratório posteriores de acordo com sua granulometria e teor de carbonato. A seleção segundo es tes critérios, teve como finalidade a eliminação das amostras de

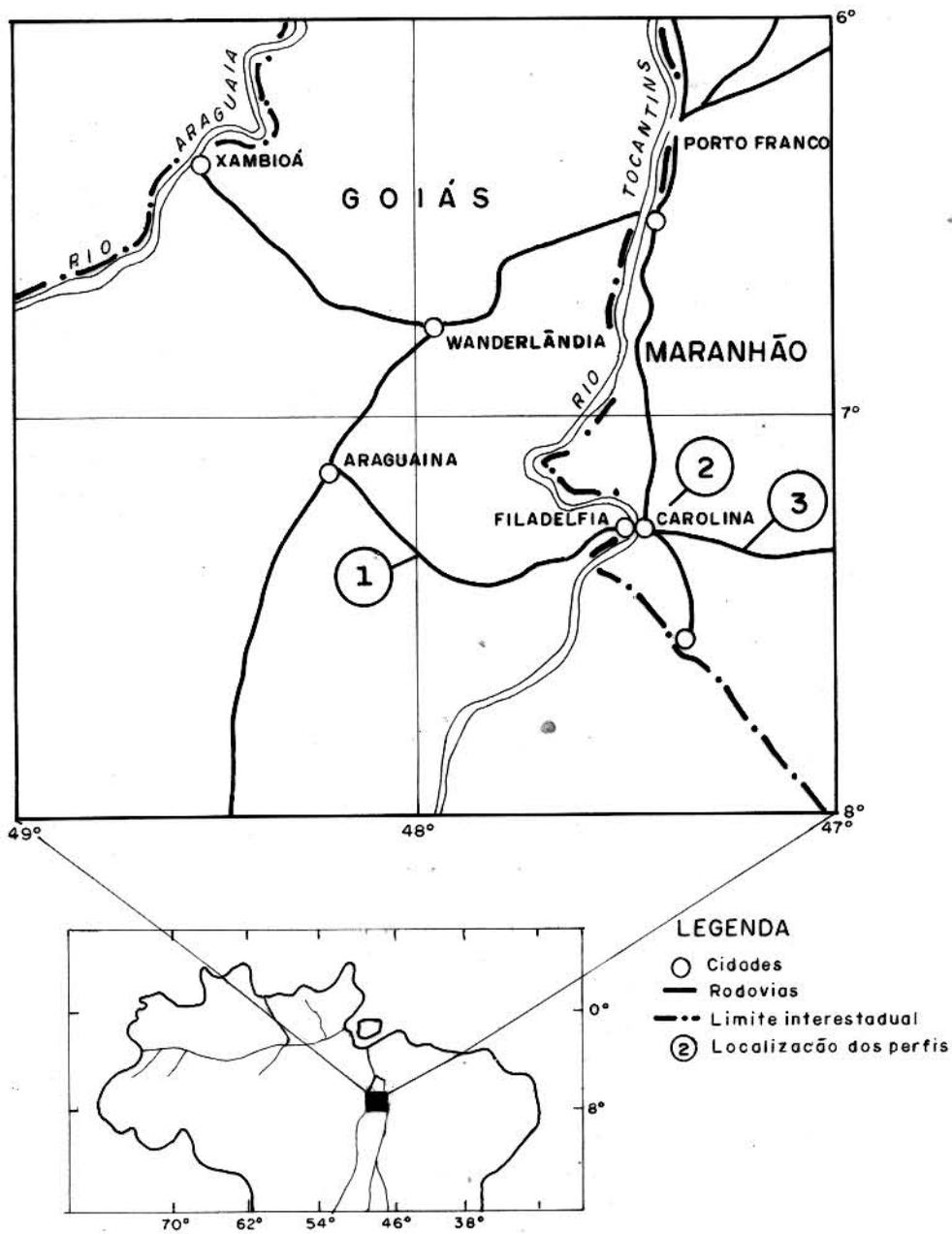


Fig. 1 - Mapa de localização dos perfis estudados.



Fig. 2 - Perfil 1 (Morro Pelado, Rodovia Araguaína-Filadélfia).

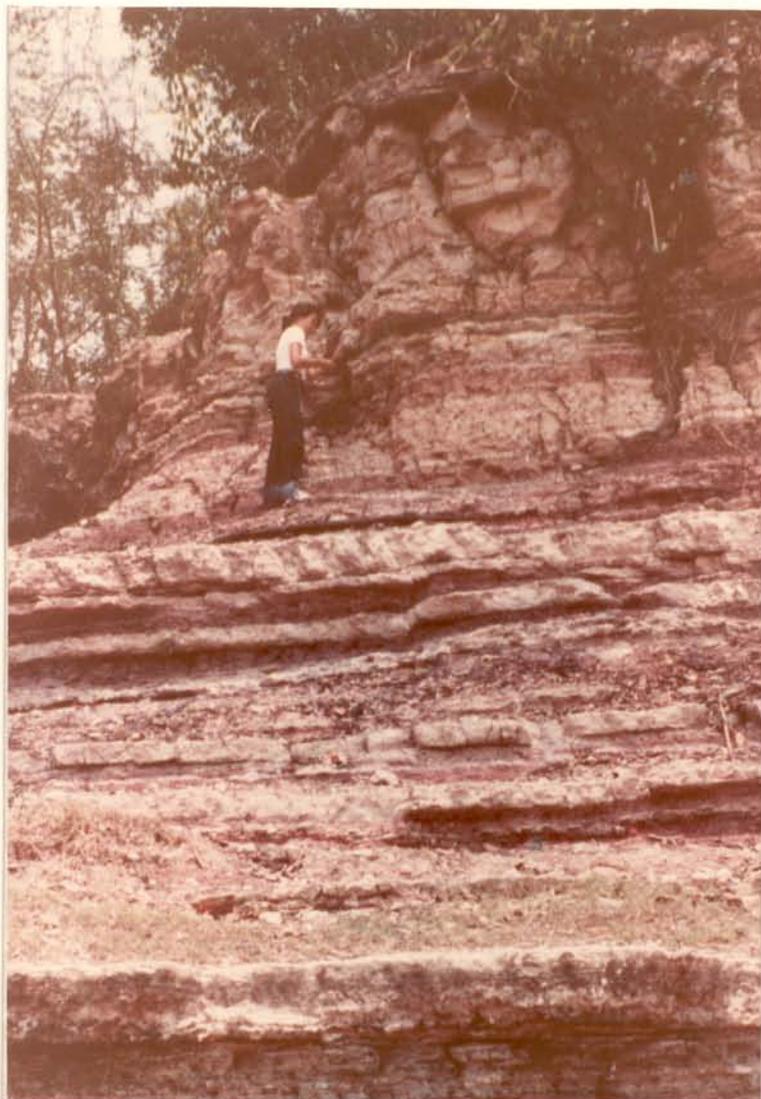


Fig. 3 - Perfil 2 (Carolina, às margens do Rio Tocantins).



Fig. 4 - Perfil 3 (Km-19, Rodovia Carolina-Balsas)

PERFIL - P₁ MORRO PELADO

IDADE	FORMAÇÃO	ESPESURAS (m)	AMOSTRAS	DESCRIÇÃO
P E R M I A N O G O	P E R A D E	40	P ₁ -C ₁	ARENITO FINO, GROSSO NA BASE, ESVERDEADO CLARO, TABULAR.
			P ₁ -C ₂	SILTITOS ARENOSOS, CREME A RÓSEO, TABULARES. INTERN. ONDULADOS (ESTRATIFICAÇÃO CRUZADA).
			P ₁ -C ₃	
			P ₁ -C ₄	BANCOS CARBONÁTICOS INTERCALADOS COM SILTITOS E FOLHELHOS, TONS CINZA ARROXEADOS A ESVERDEADOS E MARRONS TABULARES, COM NÍVEIS DESCONTÍNUOS E CONCREÇÕES DE SILEX BRANCO, FOSSILÍFEROS.
			P ₁ -C ₅	
			P ₁ -C ₆	ARENITO SÍLTICO, CINZA-CLARO COM NÍVEIS DE SILEX E FRAGMENTOS DE SILEX. FOLHELHO CINZA-ARROXEADO.
			P ₁ -C ₇	BANCO CARBONÁTICO, CINZA-ARROXEADO, FOSSILÍFERO E FRAGMENTOS DE SILEX (?) BRANCO E VERMELHO. FOLHELHO CINZA-ARROXEADO, LAMINADOS, FÓSSEIS. BANCO CARBONÁTICO, CINZA-ARROXEADO, FOSSILÍFERO. SILTITOS CINZA-ARROXEADO, LAMINADOS INTERCALADOS COM FINAS CAMADAS DE ARENITOS FINOS, SÍLTICOS, ESVERDEADOS CARBONÁTICOS, POUCO ONDULADO COM ESTRATIFICAÇÃO CRUZADA DE PEQUENA ESCALA (MM).
			P ₁ -C ₈	SILTITOS CINZA-ARROXEADO, LAMINADOS, INTERCALADOS COM FOLHELHOS SÍLTICOS CINZA-ARROXEADO E ARENITOS SÍLTICOS ARROXEADO, BLOCKY, CARBONÁTICOS. BANCOS CARBONÁTICOS IMPUROS, CINZA-ARROXEADO A ESVERDEADO, ESTRATIFICAÇÃO CRUZADA DE PEQUENA ESCALA COM CONCREÇÕES SILICOSAS. SILTITOS CINZA A CREME, PARA BASE VERMELHO (INTEMP), MACIÇOS (?), BLOCKY.
			P ₁ -C ₉	ARENITO SÍLTICO , ESVERDEADO A ESBRANQUIÇADO COM MANCHAS RÓSEAS A AVERMELHADO PARA BASE. ARENITO FINO CARBONÁTICO, ESBRANQUIÇADO A ESVERDEADO COM MANCHAS RÓSEAS, MACIÇO (?)
			P ₁ -C ₁₀	SILTITOS VERMELHOS A VERMELHO TIJOLO, COM MANCHAS ESVERDEADAS, BLOCKY. BANCO CARBONÁTICO COM CONCREÇÕES DE SILEX BRANCO. SILTITOS CINZA-ARROXEADOS MACIÇOS (LAMINADOS INTERNAMENTE) BLOCKY.
			P ₁ -C ₁₁	SILTITOS CARBONÁTICOS (MARGAS), ESVERDEADOS A ARROXEADOS, LAMINADOS, INTERCALADOS COM FINOS LEITOS DE SILEX BRANCOS DESCONTÍNUOS E COM CONCREÇÕES SILICOSAS PEQUENAS. SILTITOS CINZA-ARROXEADOS A ESVERDEADOS INTERCALADOS COM ARENITOS SÍLTICOS, BLOCKY, NO TOPO SILEX BRANCO.
			P ₁ -C ₁₂	SILTITOS CARBONÁTICOS CINZA-ARROXEADOS A ESVERDEADOS, LAMINADOS ONDULADOS, ESTRATIFICAÇÃO CRUZADA (MM A CM) INTERCALAÇÕES COM FINOS LEITOS DESCONTÍNUOS DE SILEX BRANCO COM INTRA CLÁSTICOS DE SILEX BRANCO (BRECHA INTRA FORMACIONAIS) DE CONTRAÇÕES NA SUPERFÍCIE DOS LEITOS, GUIA DAS REGIÕES CENTRAL E OESTE. SILTITOS CINZA-ARROXEADOS A ESVERDEADOS COM FLASER DE ARENITO FINO E ESTRATIFICAÇÃO CRUZADA DE PEQUENA ESCALA ARENITO FINO, ESVERDEADO CLARO, LAMINAR, MICÁCEO, ARROXEADO PARA O TOPO, CARBONÁTICO COM ESTRATIFICAÇÃO CRUZADA.
			P ₁ -C ₁₃	SILTITOS, LAMINADOS, INTERCALADOS COM FOLHELHOS, CINZA-ESVERDEADOS A ARROXEADOS, FÍSSEIS A BLOCKY.
			P ₁ -C ₁₄	SILEX BRANCO, BOTROIDAL, COM ESTRUTURA DE ALGAS. (?) BANCO CARBONÁTICO, CINZA-ESVERDEADO, COM ESTRATIFICAÇÃO CRUZADA E MARCAS ONDULADAS NO TOPO, FOSSILÍFERO NO MEIO DO PACOTE MARGA.
			P ₁ -C ₁₅	FOLHELHOS SÍLTICOS INTERCALADOS COM SILTITOS VERDES A ESVERDEADOS, CARBONÁTICOS, FÍSSEIS A BLOCKY.

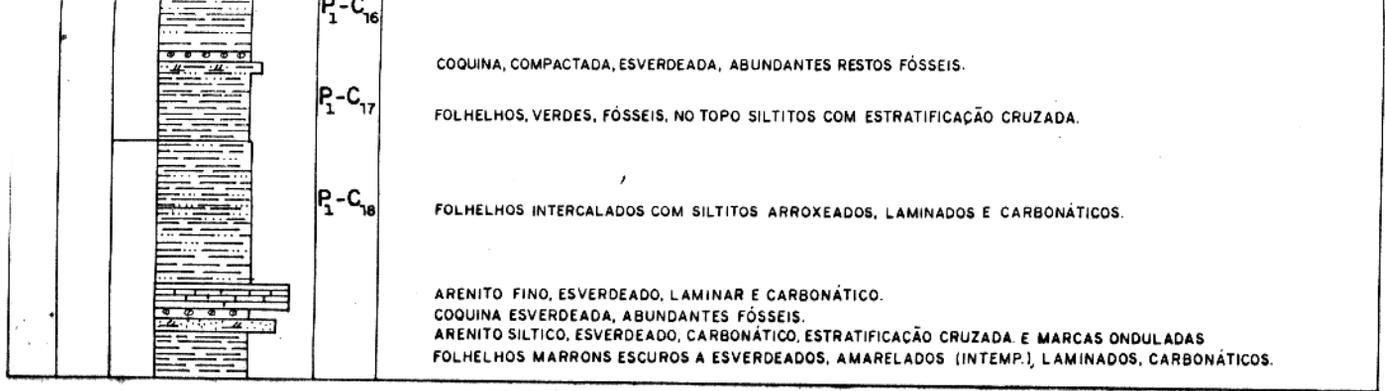


FIG. 5 - PERFIL 1 (Morro Pelado, Rodovia Araguaína-Filadélfia), geologia segundo Faria Jr, (1980 , Fig.11).

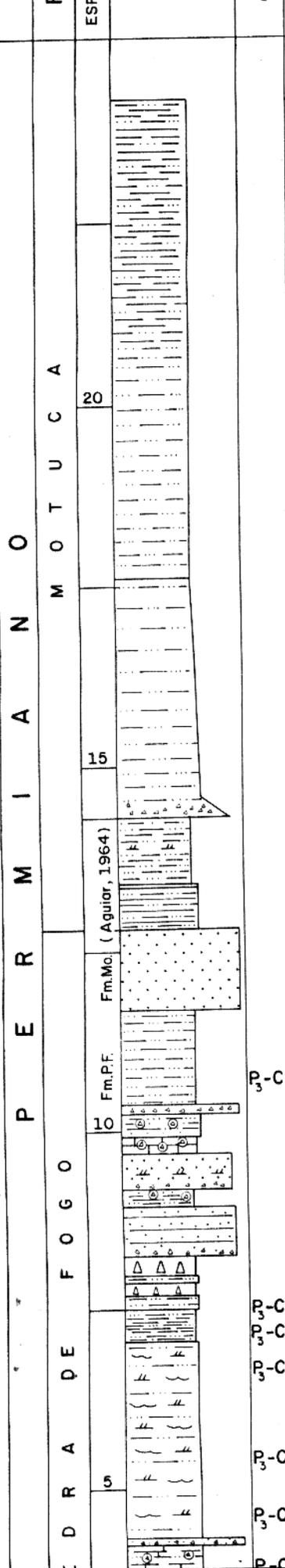
IDADE		FORMAÇÃO		ESPESSURAS (m)		AMOSTRAS		PERFIL - P ₂ CAROLINA	
						DESCRIÇÃO			
P E R M I A N O	P E D R A D E F O G O	30		20	10	P ₂ -C ₁	BANCO CARBONÁTICO COM NÓDULOS DE SILEX.	SILTITOS VERMELHOS.	BANCO CARBONÁTICO RÓSEO A BRANCO COM NÓDULOS DE SILEX.
						P ₂ -C ₂	SILTITOS VERMELHOS, CARBONÁTICOS.	BANCO CARBONÁTICO CINZA ESVERDEADO.	
						P ₂ -C ₃	FOLHELHOS CINZA ESVERDEADOS COM NÓDULOS DE SILEX ABUNDANTES.	SILTITOS CINZA ESVERDEADOS CARBONÁTICOS.	FOLHELHOS VERDES A CINZA.
						P ₂ -C ₄	FOLHELHOS VERDES A VIOLETA, CARBONÁTICOS.	BANCO CARBONÁTICO, BRANCO ACINZENTADO COM NÓDULOS DE SILEX.	
						P ₂ -C ₅	FOLHELHOS VERMELHOS A VIOLETA.	SILTITOS LILASES	
						P ₂ -C ₆	FOLHELHOS VERMELHOS COM PINTAS VERDES.	BANCO CARBONÁTICO COM CONCREÇÕES SILICOSAS.	
						P ₂ -C ₇	SILTITOS GRENÁ.	BANCO CARBONÁTICO COM NÓDULOS DE SILEX.	
						P ₂ -C ₈	SILTITOS VIOLETA ESCUROS.	BANCO CARBONÁTICO SILICIFICADO.	
						P ₂ -C ₉	SILTITOS LILASES A AMARELO ESVERDEADOS.	SILTITOS VERMELHOS TIJOLO A VIOLETA.	
						P ₂ -C ₁₀	BANCO CARBONÁTICO CINZA ESVERDEADO COM NÓDULOS DE SILEX.	SILTITOS VERMELHOS TIJOLO.	
						P ₂ -C ₁₁	SILTITOS CINZA ESVERDEADOS CARBONÁTICOS COM NÓDULOS DE SILEX.	FOLHELHOS VERMELHOS TIJOLO.	
						P ₂ -C ₁₂	FOLHELHOS VERMELHOS TIJOLO.	SILTITOS RÓSEO VIOLÁCEOS NA BASE E CINZA-ESVERDEADOS NO TOPO.	
						P ₂ -C ₁₃	SILTITOS RÓSEO VIOLÁCEOS NA BASE E CINZA-ESVERDEADOS NO TOPO.	FOLHELHOS VERMELHOS.	
						P ₂ -C ₁₄	FOLHELHOS VERDES.	BANCO CARBONÁTICO BRANCO A RÓSEO CLARO COM NÓDULOS DE SILEX.	
						P ₂ -C ₁₅	SILTITOS VERMELHOS TIJOLO PASSANDO À VIOLETA E VERDE.	BANCO CARBONÁTICO COM INTERCALAÇÕES DE SILTITOS VERDES E CINZAS COM NÓDULOS DE SILEX.	
						P ₂ -C ₁₆	BANCO CARBONÁTICO COM INTERCALAÇÕES DE SILTITOS VERDES E CINZAS COM NÓDULOS DE SILEX.	SILTITOS DE COR VERMELHOS TIJOLO PASSANDO À VIOLETA E VERDE.	
						P ₂ -C ₁₇	SILTITOS DE COR VERMELHOS TIJOLO PASSANDO À VIOLETA E VERDE.	SILTITOS CINZAS CARBONÁTICOS.	
						P ₂ -C ₁₈	SILTITOS CINZAS CARBONÁTICOS.	SILTITOS VERMELHO TIJOLO, CARBONÁTICOS.	
						P ₂ -C ₁₉	FOLHELHOS CARBONÁTICOS	SILTITOS VERMELHO TIJOLO, CARBONÁTICOS.	
						P ₂ -C ₂₀	SILTITOS VERMELHO TIJOLO, CARBONÁTICOS.	SILTITOS VERDES CARBONÁTICOS.	
						P ₂ -C ₂₁	SILTITOS VERDES CARBONÁTICOS.	SILTITOS VERMELHO TIJOLO, CARBONÁTICOS.	

FIG. 6 - PERFIL 2 (Carolina, às margens do Rio Tocantins).

PERFIL - P₃ Km - 19

IDADE
FORMAÇÃO
ESPESSURAS (m)
AMOSTRAS

DESCRIÇÃO



SILTITOS A FOLHELHOS SÍLTICOS VERMELHO TIJOLO INTERCALADOS COM SILTITOS ESVERDEADOS, MACIÇOS, BLOCKY.

SILTITOS VERMELHOS TIJOLO COM MANCHAS ESVERDEADAS A ARROXEADAS; MAIS VERMELHO PARA O TOPO.

ARENITOS SÍLTICOS, CONGLOMERÁTICOS NA BASE, ESVERDEADOS COM MANCHAS VERMELHAS NA BASE TORNANDO-SE VERMELHO PARA O TOPO, LAMINADOS FOSSILÍFERO NA BASE, PSARONIUS NA PARTE MÉDIA.

SILTITOS ARROXEADOS, MACIÇOS, BLOCKY, LEITO COM ESTRATIFICAÇÃO CRUZADA.

SILTITOS VERDES, MACIÇOS, BLOCKY.

ARENITO FINO, BRANCO, MACIÇO, INTEIRAMENTE TABULAR. GUIA PARA BASE DA FORMAÇÃO MOTUCA (AGUIAR, 1964) OU TOPO DA FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO.

SILTITOS, CINZA-ARROXEADOS A ESVERDEADOS, MACIÇOS, BLOCKY.

ARENITO GROSSEIRO, VERDE, FRAGMENTOS DE SILEX, FOSSILÍFERO.

SILTITOS, ESVERDEADOS A ARROXEADOS, MARRONS NA BASE.

BANCO CARBONÁTICO, CREME A ESVERDEADO COM CONCREÇÕES SILICOSAS SUPERF. ONDULADA IRREGULAR.

ARENITO, FINO/MÉDIO, CONGLOMERÁTICO NA BASE, ESVERDEADO, ESTRATIFICAÇÃO CRUZADA, CARBONÁTICO.

FOLHELHOS CINZA ARROXEADOS A ESVERDEADOS, CARBONÁTICOS, CONCREÇÕES SILICOSAS.

ARENITO FINO, NA BASE GROSSEIRO A CONGLOMERÁTICO, ESVERDEADO, TABULAR, INTERN. ONDULADO.

SILEX CINZA A ESCURO, INTEMPER. BRANCO A AMARELADO, INTERN. NODULOS BRANCOS, INTERCALAÇÃO DE FOLHELHO VERDE.

SILTITO VERDE, LAMINADO.

FOLHELHOS A SILTITOS, MARRONS CHOCOLATE, LAMINAS ONDULADOS.

SILTITOS INTERCALADOS COM FLASER DE ARENITOS SÍLTICOS, CINZA ESVERDEADOS A ARROXEADOS, ESTRATIFICAÇÃO FLASER E CRUZADA (MM À CM), CARBONÁTICOS, BLOCKY.

ARENITO MÉDIO A GROSSEIRO, CONGLOMERÁTICO, ESVERDEADO, COM GRÂNULOS DE SILEX BRANCO FOSSILÍFERO.

SILTITOS CARBONÁTICOS CINZA ESVERDEADOS ARROXEADOS, MACIÇOS (2)

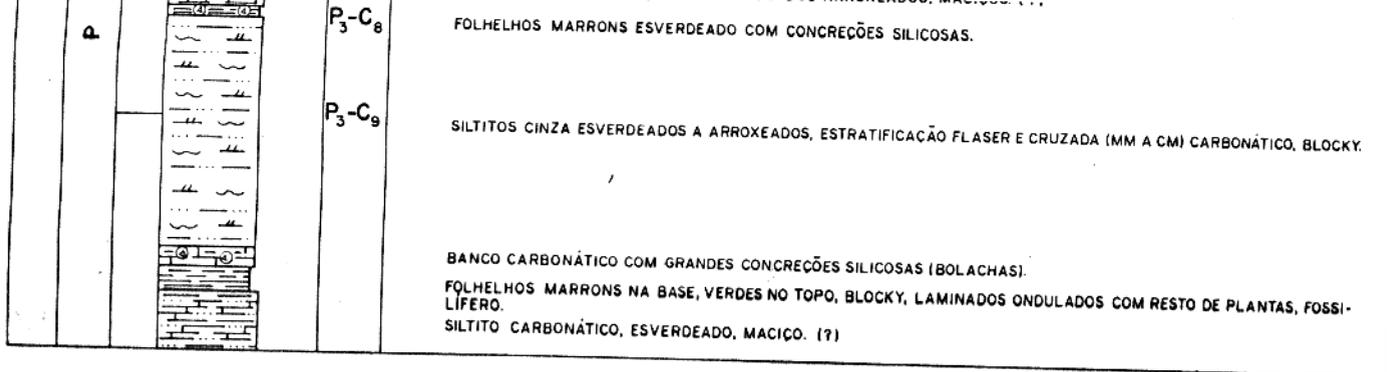


FIG. 7 - PERFIL 3 (Km 19, Rodovia Carolina-Balsas) geologia segundo Faria Jr, (1980, Fig. 10).

características não apropriadas ao trabalho de determinação de ambientes de sedimentação através de parâmetros geoquímicos.

A seleção com base na granulometria foi efetuada por métodos visuais diretos e constituiu-se na eliminação das amostras com granulometria areia. Assim, apenas as amostras de granulações silte e argila foram submetidas às análises posteriores. Este procedimento tornou-se necessário, de vez que os elementos traços usualmente empregados no tipo de estudo pretendido concentram-se essencialmente nos minerais argilosos, de modo que os trabalhos comparativos registrados na bibliografia referente ao assunto, são baseados quase sempre na análise dos sedimentos de granulação fina.

Após esta seleção inicial, as amostras de granulometria silte e argila foram submetidas a análises químicas para determinação dos teores de carbonato. Estas análises tiveram como objetivo a eliminação das amostras cujo teor de CO_2 ultrapassava 30% em peso, já que as amostras com teores superiores a este valor, apresentariam, obviamente, um teor de argilo-minerais mais baixo, o que implicaria em um teor correspondente mais baixo dos elementos traços que se prestam ao tipo de estudo pretendido e, em consequência, um eventual erro na interpretação dos resultados obtidos.

A seleção através dos critérios acima descritos implicou na eliminação de 43 amostras. Das 91 amostras coletadas, apenas 48 foram, então, submetidas aos estudos mineralógicos e químicos posteriores.

2.2.2 Determinação Mineralógica

As 48 amostras selecionadas na fase anterior foram submetidas a um estudo mineralógico através de difratometria de raios X. Este estudo teve como finalidade unicamente a determinação qualitativa dos minerais existentes nas amostras, especialmente dos argilo-minerais. As determinações mineralógicas foram efetuadas em um aparelho Siemens "Kristalloflex", utilizando-se tubo de cobre.

Na determinação dos argilo-minerais seguiu-se o procedimento indicado por Warshaw e Roy (1961) baseado na análise difratométrica de lâminas orientadas e não orientadas, seguida de difratometria das amostras submetidas a tratamento térmico e a trata

mento com etileno-glicol. O tratamento com etileno-glicol, útil para a identificação da smectita, foi feito de acordo com a técnica recomendada por Brunton (1955).

2.2.3 Análises Químicas

As 48 amostras selecionadas foram analisadas, quantitativamente, para os elementos B, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Ni, Pb, Rb, Sr, V e Zn. Adicionalmente foram determinados os teores de P_2O_5 , CO_2 , K_2O e de MnO nestas amostras.

A determinação dos teores de Ba, Cr, Li, K, Mn, Rb, V e Zn foi efetuada através de absorção atômica. O teor de P_2O_5 foi determinado por colorimetria, utilizando-se ácido fosfomolibdênico. Os elementos B, Co, Cu, Ga, Ni, Pb e Sr foram determinados por espectrografia de emissão. O CO_2 foi determinado pelo método coulométrico.

Nas análises por absorção atômica foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica Zeiss, modelo FMD4 com queimador universal.

Nas análises espectrográficas foi utilizado um espectrógrafo de rede de difração do tipo 3,4M Ebert, com uma dispersão de 14.630 linhas/polegadas. O tempo de queima empregado foi de 2 minutos e a abertura lateral da fenda foi de 17 micra.

Os padrões utilizados nas análises espectrográficas foram elaborados a partir da adição de soluções contendo concentrações conhecidas de cada elemento à uma amostra composta, obtida pela mistura em partes iguais de todas as 48 amostras a serem analisadas. Deste modo, foram preparados oito padrões para cada elemento, contendo adições de 0,25, 50, 100, 250, 500, 750 e 1000 ppm respectivamente. Após a análise inicial de cada elemento na amostra composta através do "método da adição", traçou-se as curvas de trabalho.

Antes das análises, as amostras foram misturadas em proporção de 1:1 com carvão espectral RWO, que continha 10% em peso de NaCl e 380 ppm de Pd. O paládio foi empregado como padrão interno ("padrão externo", segundo a terminologia de Schroll, 1976). As linhas analíticas utilizadas, assim como o limite de detecção para cada elemento, são indicadas na tabela 1.

Tabela 1 - Elementos determinados por espectrografia de emissão, linhas analíticas utilizadas, limites de detecção e reprodutibilidade relativa das determinações.

ELEMENTO	LINHA ANALÍTICA (Å)	LIMITE DE DETECÇÃO (ppm)	REPRODUTIBILIDADE RELATIVA
B	2497,73	8	5 %
Co	3453,51	1	6 %
Cu	3273,96	1	5 %
Ga	2943,64	1	8 %
Ni	3414,77	1	4 %
Pb	2833,61	1	5 %
Sr	4607,33	2	6 %

A precisão dos resultados analíticos foi medida pela reprodutibilidade relativa das determinações. A reprodutibilidade foi determinada para cada elemento através da análise de uma mesma amostra por dez vezes, independentemente do método analítico empregado. A reprodutibilidade das determinações por absorção atômica situou-se, de acordo com o elemento, entre 2 e 4%. A reprodutibilidade das análises espectrográficas foram algo mais sofríveis, situando-se entre 4 e 8% (tabela 1).

A acurácia das determinações foi assegurada pela calibração das curvas analíticas com os padrões internacionais de referência NBS-1a, NIM-P, NIM-N e AGV.

As análises por absorção atômica foram realizadas no laboratório do NCGG da UFPa. Todas as outras análises, incluindo de terminação do teor de CO_2 , determinação de P_2O_5 por colorimetria, determinação de elementos traços por espectrografia de emissão, determinação de Rb por absorção atômica e a determinação mineralógica por difratometria de raios X, foram procedidas no laboratório de geoquímica do Instituto de Mineralogia da Universidade de Erlangen-Nuremberg, República Federal da Alemanha.

3 REVISÃO SOBRE A ESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO

3.1 Litologia, Limites e Membros

A Formação Pedra de Fogo foi reconhecida pela primeira vez por Plummer (1946), que usou o termo para definir a seqüência sedimentar composta de camadas de sílex, calcários e folhelhos, contendo restos de madeira fossilizada, aflorante no Riacho Pedra de Fogo e nas estradas que ligam as localidades maranhenses de Pastos Bons a Nova York e São Domingos a Benedito Leite. A seção tipo da Formação foi definida no Riacho Pedra de Fogo.

Seus limites superior e inferior foram melhor definidos por Faria (1964), que a descreveu como uma seqüência de siltitos e folhelhos situada acima do "arenito Saraiva" (Fm. Piauí) e abaixo do "Membro Motuca" da Formação Pastos Bons, hoje referido comumente como "Formação Motuca".

Melo e Prade (1968) estabelecem uma nova seção tipo para a Formação Pedra de Fogo, incluindo na mesma: 1) o pacote de arenitos finos a médios ocorrente imediatamente abaixo da seção definida por Plummer, e 2) o pacote de sílex abaixo deste, que constituiria a base da Formação.

Finalmente, Faria Jr (1980) sugere que parte do pacote que contém Psaronius (madeira fossilizada), considerada por vários autores como o topo da Formação Pedra de Fogo, pode fazer parte já da Formação Motuca, situada imediatamente acima.

Faria Jr (1980) estudou detalhadamente as variações faciológicas, mineralogia e características texturais dos sedimentos da Formação Pedra de Fogo, estabelecendo que a mesma ocorre em superfície com uma espessura média de 100 m e dividindo-a em três membros, que variam em espessura e litologia de acordo com a situação geográfica, como descrito a seguir.

a) O Membro Sílex Basal, com 20 m de espessura média, com põe-se de intercalações de siltitos, folhelhos e bancos dolomíticos com concreções silicosas. Esta seqüência apresenta características mais terrígenas a leste da bacia, consistindo de siltitos e arenitos finos, enquanto que se apresenta mais carbonática em direção ao centro da bacia e à sua porção oeste.

b) O Membro Médio apresenta espessura mínima de 43 m. A base desta seqüência consiste de arenitos e/ou siltitos, às vezes carbonáticos, e ela se estende para cima até a zona situada imediatamente abaixo do pacote de intercalações de folhelhos com sílex, contendo brechas intraformacionais, já consideradas como parte do Membro Superior. As variações laterais de fácies são marcantes no Membro Médio. Os clásticos mais grosseiros concentram-se na parte leste da bacia, gradando para clásticos mais finos em suas partes central e oeste.

c) O Membro Superior, também denominado de "Membro Trisidela", ocorre principalmente nas porções central e ocidental da bacia. Sua espessura atinge em média 40 m. A base do Membro Superior é marcada pela presença de intercalações de lâminas de folhelhos cinza esverdeados escuros, com camadas milimétricas e descontínuas de sílex, nas quais ocorrem as brechas intraformacionais. A espessura deste membro aumenta em direção a oeste, onde são características as sucessões cíclicas de arenitos finos e/ou siltitos, folhelhos e bancos carbonáticos. O topo da Formação é caracterizado pela presença de madeiras fósseis (Psaronius) associadas aos siltitos e arenitos finos situados abaixo dos "red beds" da Formação Motuca.

3.2 Ambiente de Deposição

Mais de uma dezena de autores dedicou-se a estudar, com maior ou menor grau de detalhe, o ambiente de deposição da Formação Pedra de Fogo. Os resultados obtidos nestes trabalhos apresentam, surpreendentemente, uma boa concordância. Assim, a grande maioria dos autores considera que parte da Formação Pedra de Fogo foi depositada em ambiente marinho e parte em ambiente continental ou transicional. Os modelos apresentados pelos vários autores diferem em alguns aspectos de detalhe, mas respeitam, com poucas exceções, este modelo geral.

Deve-se a Barbosa e Gomes (1957) a primeira tentativa de determinar o ambiente de deposição da Formação Pedra de Fogo. Baseados em dados paleontológicos, estes autores sugerem que a Formação foi depositada em um ambiente deltáico. Oliveira (1961) lança mão de argumentos litológicos e faunísticos para concluir que a parte inferior da Formação é marinha, sugerindo que as su

cessões de arenitos, folhelhos e calcários são consequência principalmente de oscilações no nível do mar. A parte superior da Formação, segundo aquele autor, teria sido depositada em ambiente de transição e lagunar, com a ocorrência de elevações e exposições ao ar. Mesner e Woldridge (1962) concluem também que parte da Formação é marinha, mas acreditam que sua maior parte foi depositada em ambiente de mar interior remanescente com frequentes ciclos evaporíticos e deposição continental eólica e fluvial.

Moore (1964) atribui origem marinha de águas claras e rasas aos calcários e siltitos carbonáticos, ambos apresentando restos de peixes. Os folhelhos e siltitos do topo que apresentam restos de plantas e madeira silicificada, seriam, no entanto, de origem continental. Aguiar (1964) propõe um ambiente não marinho, de água salobra, com possíveis invasões marinhas e sugere condições evaporíticas para a deposição de camadas de anidrita. Cunha (1964) conclui que as camadas de calcário oolítico, as coquinas, os evaporitos e possivelmente alguns folhelhos da Formação são de origem marinha, mas os arenitos com restos de plantas e as camadas silicificadas contendo madeira fóssil são de origem continental. De acordo com Northfleet (1965) a sedimentação cíclica da Formação Pedra de Fogo foi consequência de oscilações periódicas da plataforma, que provocaram restrições de circulação, com a deposição de evaporitos e breves invasões marinhas. Ojeda e Bembom (1966), por outro lado, acreditam que a sedimentação ocorreu em ambiente costeiro, ora em águas rasas e movimentadas ora em águas profundas e pouco movimentadas. Eles concluem, ainda, que a salinidade das águas variou amplamente durante a deposição, desde forte, como indicado pela presença de evaporitos, até muito fraca, como testemunhada pela presença de moldes de estherias que hoje se encontram, ainda, bem preservados em partes do perfil.

Para Ojeda e Perillo (1967) os evaporitos, juntamente com os calcários, seriam, igualmente, indicativos de ambiente marinho, enquanto que os siltitos e folhelhos esverdeados e pretos teriam sido depositados em um ambiente continental lagunar. Para aqueles autores a deposição do pacote sedimentar correspondente à Formação Pedra de Fogo ocorre, assim, tanto em ambiente continental como marinho.

Mabesoone (1977) sugere, por sua vez, um ambiente lacustrino para a deposição dos sedimentos Pedra de Fogo. Finalmente, Faria Jr (1980) propõe um ambiente marinho raso, restrito, do tipo epicontinental, variando de transicional deltáico à nerítico raso. As variações neste ambiente seriam consequência de oscilações periódicas do nível das águas.

Observa-se, assim, que a tendência predominante nos trabalhos citados é a de atribuir uma origem marinha aos calcários e evaporitos da Formação e uma origem continental as partes onde ocorrem preponderantemente folhelhos, siltitos e arenitos. Dado que estes tipos litológicos alternam-se em praticamente todo o perfil, conclui-se que, durante a deposição o ambiente variou ciclicamente, assumindo ora características marinhas ora continentais. Em outras palavras, como acentuado por Ojeda e Bambom (1966), a salinidade do meio deposicional variou ciclicamente no decurso da sedimentação da Formação Pedra de Fogo.

4 CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS E MINERALÓGICAS DAS PARTES SUPERIOR E MÉDIA DA FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO

A geologia e a mineralogia da Formação Pedra de Fogo já foram estudadas em detalhe por Faria Jr (1980), de modo que aqui a discussão restringir-se-á a apresentação dos dados básicos de interesse do presente trabalho.

Os perfis amostrados são representados esquematicamente nas figuras 5, 6 e 7, sendo que os perfis Morro Pelado e Km 19 foram descritos por Faria Jr (1980) e o perfil Carolina não foi descrito naquele trabalho.

O perfil Carolina (fig. 6) possui cerca de 32 metros de exposição e localiza-se na cidade do mesmo nome na margem do Rio Tocantins. Ele se inicia, a partir de sua base, com um banco carbonático, com nódulos de sílex, prosseguindo com intercalações de camadas silticas e bancos carbonáticos que se repetem em todo o perfil. As camadas com nódulos de sílex são, via de regra, as mais resistentes ao intemperismo, formando na maioria das vezes pequenos degraus (fig. 3).

De acordo com Faria Jr (informação verbal), esse perfil representa provavelmente a parte média da Formação, situando-se estratigraficamente abaixo dos outros dois perfis amostrados. Esta posição é compatível com a litologia do Membro Médio da Formação Pedra de Fogo em outras áreas da bacia. A ausência, no perfil de Carolina, do "Arenito Custódio", que ocorre na base do Membro Médio na parte leste da bacia, pode ser explicada pelo adelgaçamento daquela unidade em direção ao oeste, fato citado por Faria Jr (1980).

A ausência desta ou de uma outra camada guia para correlação impediu a definição precisa da posição estratigráfica do perfil de Carolina em relação aos perfis de Morro Pelado e do Km 19. Assim, é provável que entre o topo do perfil de Carolina e a base do perfil Morro Pelado existam alguns metros não abrangidos no presente trabalho (fig. 8).

Os perfis Morro Pelado e Km 19 já foram discutidos detalhadamente por Faria Jr (1980). O primeiro localiza-se no Km 61 da Rodovia Araguaína (GO) - Filadélfia (MA) e compõe-se de uma

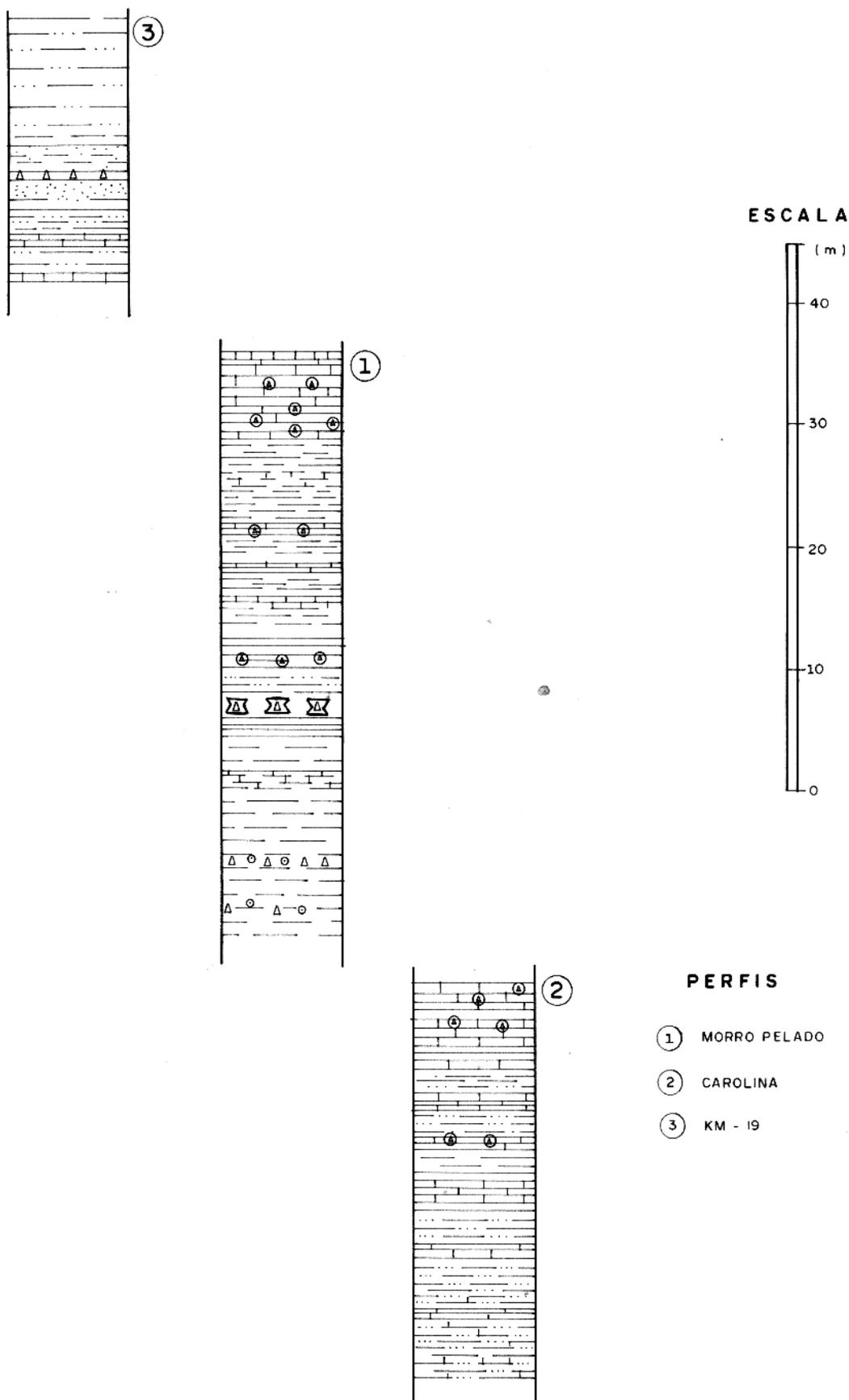


Fig. 8 - Posição estratigráfica relativa dos perfis estudados.

seqüência de intercalações de arenitos finos, siltitos, folhelhos e bancos carbonáticos, tipicamente cíclica, com um total de 50 m de espessura (fig. 5). Os 20 m inferiores deste pacote pertencem ao Membro Médio da Formação Pedra de Fogo, enquanto que os 30 m superiores pertencem ao Membro Superior ou Trisidela.

O perfil Km 19 situa-se a 19 km da cidade de Carolina, na estrada Carolina-Balsas, aflorando na margem de um pequeno riacho que corta a estrada naquele local. A seqüência exposta neste perfil possui 25 m de espessura e está incluída no topo da Formação Pedra de Fogo, situando-se, assim, estratigraficamente acima da seqüência do Perfil Morro Pelado. O pacote sedimentar é composto de intercalações de arenitos, siltitos, folhelhos e bancos carbonáticos, conforme indicados na fig. 7.

A mineralogia das amostras coletadas no presente estudo é bastante simples. Os componentes principais dessas amostras são argilo-minerais, com predominância da illita, estando a smectita presente na maioria das amostras estudadas.

O quartzo é um componente comum em quase toda a seqüência amostrada e os feldspatos são mais raros. Nas rochas carbonáticas, a dolomita constitui a maior parte do carbonato presente, enquanto que a calcita ocorre geralmente em proporções subordinadas.

Dado que as amostras com mais de 30% em peso de CO₂ foram eliminadas do presente trabalho, o teor de carbonato nas amostras estudadas é, forçosamente, inferior a 68% em peso. Na verdade, na maioria das vezes, a soma dos teores de calcita e dolomita é inferior a 20% em peso. Ressalte-se, porém, que todas as amostras, sem exceção, possuem minerais carbonatados, efervescendo invariavelmente quando atacadas por ácido clorídrico diluído.

Da eliminação das amostras francamente carbonáticas resultou que a paragenese predominante nas amostras estudadas é representada por illita+carbonatos (dolomita+calcita)+quartzo.

A illita é o constituinte predominante em toda a seção. Os carbonatos, em conjunto, são quantitativamente pouco importantes na parte superior da seção amostrada. Em suas partes inferior e média eles se tornam mais abundantes, embora não cheguem a suplantar quantitativamente os minerais argilosos. O teor de quartzo varia ao longo do perfil, de modo não sistemático.

Dados mais detalhados sobre a mineralogia da Formação Pe

dra de Fogo são apresentados, como já referido, por FariPafie Jr. (1980) que estudou exaustivamente o assunto.

5 DISTRIBUIÇÃO DO CO₂ E DE ALGUNS ELEMENTOS QUÍMICOS NAS PORÇÕES SUPERIOR E MÉDIA DA FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO

Neste ítem discute-se a distribuição de dezessete (17) elementos nos perfis estudados, com base nos resultados analíticos apresentados nas tabelas 2, 3 e 4. Para cada elemento serão discutidos os seguintes aspectos: teor médio, comparação com médias de rochas semelhantes em outras partes da Terra, variação dos teores, eventuais tendências observadas na distribuição do elemento, modo de fixação do elemento nas rochas estudadas e, eventualmente, sua importância econômica. A seqüência de abordagem dos elementos é a mesma em que eles são apresentados nas tabelas 2, 3 e 4.

- CO₂

Os teores de CO₂ nos folhelhos e siltitos analisados (Tabela 2, 3 e 4) variam entre 0,4% em peso e 27,50% em peso. O teor médio nas amostras nas quais o CO₂ foi determinado quantitativamente é de 8,79% em peso. Esta média não é representativa para o perfil como um todo, de vez que para o seu cálculo os dolomitos e calcários, que ocorrem como bancos distribuídos ao longo do perfil não foram considerados. Caso o fossem, o teor médio seria substancialmente mais elevado. A média apresentada refere-se, portanto, apenas aos folhelhos e siltitos amostrados. É interessante notar, a ampla variação observada no teor de CO₂ nos folhelhos e siltitos analisados (figura 9).

Os teores médios de CO₂ nas amostras estudadas de cada perfil (Tab. 5) variam de 10,96% em peso no perfil 2 (Carolina) para 7,85% em peso no perfil 1 (Morro Pelado) e daí para apenas 2,7% em peso no perfil 3 (Km 19).

O CO₂ está contido nas amostras estudadas na forma de carbonato, predominantemente como dolomita [CaMg(CO₃)₂] e, subordinadamente, como calcita (CaCO₂). O teor de CO₂ na dolomita estequiometricamente pura é de 47,9% em peso enquanto que na calcita, ele é ligeiramente inferior (44% em peso). Baseado nos teores de CO₂ pode-se estimar, portanto, que a percentagem média de carbonatos (calcita+dolomita) no conjunto das amostras analisadas situa-se em torno de 20% em peso. A percentagem mínima observada, correspondente a 0,4% em peso de CO₂, é de aproximadamente 0,9% em peso

Tabela 2 - Concentrações (em ppm) de alguns elementos químicos nas amostras do Perfil 1 (Rodovia Araguaína-Filadélfia, próximo à localidade de São Bento do Rudador). Óxidos em peso %.

AMOSTRAS	CO ₂	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	B	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Li	Ni	Pb	Rb	Sr	V	Zn
P ₁ - C ₁	0,4	1,76	0,01	0,01	21	271	1	16	6	4	17	1	2	59	5	50	25
P ₁ - C ₂	2,2	2,22	0,01	0,01	11	354	1	22	2	2	69	1	2	86	9	35	14
P ₁ - C ₃	1,1	0,47	-	0,01	11	120	1	28	2	2	32	1	2	30	20	30	12
P ₁ - C ₄	0,4	2,40	0,02	0,01	15	474	2	16	10	3	14	6	2	89	4	20	16
P ₁ - C ₅	0,7	3,10	0,02	0,25	33	323	2	54	29	8	23	5	6	104	12	50	46
P ₁ - C ₆	5,9	2,75	0,02	0,01	67	384	4	58	42	18	42	10	5	119	54	60	56
P ₁ - C ₇	11,4	2,60	0,05	0,01	19	293	3	66	39	10	54	11	3	107	31	50	74
P ₁ - C ₈	13,2	1,97	0,03	0,01	11	361	1	24	27	3	23	2	2	57	13	30	20
P ₁ - C ₉	9,2	2,58	0,05	0,05	37	286	6	60	53	14	71	23	3	111	69	50	54
P ₁ - C ₁₀	14,3	2,72	0,05	0,01	39	331	3	40	19	12	46	7	4	119	37	75	47
P ₁ - C ₁₁	8,4	4,13	0,07	0,02	43	376	6	72	21	15	77	17	10	178	30	85	59
P ₁ - C ₁₂	10,3	2,17	0,05	0,02	36	256	2	30	8	7	37	5	3	67	68	50	35
P ₁ - C ₁₃	16,5	2,21	0,03	0,02	21	369	2	30	9	4	36	4	2	96	37	40	32
P ₁ - C ₁₄	11,0	3,14	0,05	0,01	47	685	1	30	4	4	33	3	1	125	21	40	49
P ₁ - C ₁₅	10,3	1,87	0,03	0,03	22	436	1	16	6	2	14	1	1	46	9	15	26
P ₁ - C ₁₆	21,6	1,73	0,07	0,01	16	211	1	24	30	2	14	3	3	35	26	35	52
P ₁ - C ₁₇	4,4	3,67	0,04	0,01	66	429	3	28	78	8	24	7	4	109	38	60	38
P ₁ - C ₁₈	-	3,06	0,06	0,58	116	346	3	42	26	10	23	10	5	145	20	60	35

Tabela 3 - Concentrações (em ppm) de alguns elementos químicos nas amostras do Perfil 2 (Carolina, às margens do Rio Tocantins). Óxidos em peso %.

AMOSTRAS	CO ₂	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	B	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Li	Ni	Pb	Rb	Sr	V	Zn
P ₂ - C ₁	16,1	2,34	0,07	0,25	20	218	3	48	15	8	68	9	2	112	87	45	60
P ₂ - C ₂	12,1	2,55	0,06	0,08	46	963	3	46	11	9	58	8	3	104	25	50	51
P ₂ - C ₃	1,5	3,50	0,03	0,33	147	527	6	72	60	32	82	13	9	255	69	80	68
P ₂ - C ₄	4,4	2,00	0,05	0,08	83	361	2	42	7	6	60	7	4	115	25	35	41
P ₂ - C ₅	9,9	2,74	0,06	0,05	31	346	2	46	15	5	54	4	2	129	29	50	54
P ₂ - C ₆	2,9	2,99	0,03	0,07	48	496	3	56	10	9	96	6	3	179	31	55	68
P ₂ - C ₇	10,3	2,94	0,05	0,1	22	321	2	52	4	4	79	3	1	171	53	50	72
P ₂ - C ₈	15,0	1,20	0,07	0,01	40	241	1	28	2	2	34	3	1	37	40	25	25
P ₂ - C ₉	9,9	3,12	0,06	0,08	31	512	1	48	5	8	68	3	3	181	72	60	64
P ₂ - C ₁₀	6,2	3,01	0,04	0,08	26	587	1	54	3	6	80	3	2	202	76	50	69
P ₂ - C ₁₁	6,2	1,96	0,03	0,34	183	496	3	40	11	15	67	9	7	94	214	25	50
P ₂ - C ₁₂	7,7	3,45	0,07	0,01	35	496	1	54	7	8	59	3	2	150	101	35	57
P ₂ - C ₁₃	4,4	2,63	0,04	0,01	39	557	1	36	6	4	48	2	2	128	63	35	48
P ₂ - C ₁₄	11,4	1,93	0,05	0,01	13	587	1	32	2	2	64	2	1	112	21	35	59
P ₂ - C ₁₅	19,4	1,05	0,06	0,01	11	331	1	32	1	1	76	1	1	43	35	25	79
P ₂ - C ₁₆	27,5	1,00	0,07	-	12	218	2	34	2	1	57	4	2	33	20	35	53
P ₂ - C ₁₇	20,5	1,93	0,08	0,02	11	692	1	40	2	2	58	2	1	111	14	40	65
P ₂ - C ₁₈	5,5	2,41	0,04	0,06	24	473	1	38	3	4	55	2	2	131	26	50	54
P ₂ - C ₁₉	11,7	3,12	0,06	0,09	62	301	3	46	13	15	53	10	2	166	50	50	73
P ₂ - C ₂₀	2,2	3,47	0,04	0,01	141	1046	3	48	47	25	69	6	8	179	405	60	71
P ₂ - C ₂₁	25,3	1,51	0,08	0,01	22	241	1	34	8	2	20	3	1	57	13	25	46

Tabela 4 - Concentrações (em ppm) de alguns elementos químicos nas amostras do Perfil 3 (Km 19 da Rodovia Carolina-Balsas). Óxidos em peso %.

AMOSTRAS	CO ₂	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	B	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Li	Ni	Pb	Rb	Sr	V	Zn
P ₃ - C ₁	0,4	3,10	0,03	0,05	51	399	2	42	6	8	38	10	2	159	22	40	54
P ₃ - C ₂	1,5	2,65	0,04	0,01	44	496	2	36	5	6	53	4	2	114	16	50	31
P ₃ - C ₃	2,2	2,48	0,02	0,01	78	429	4	42	4	12	100	8	4	124	13	50	46
P ₃ - C ₄	2,2	2,49	0,03	0,18	25	489	1	36	3	4	33	3	2	104	30	35	25
P ₃ - C ₅	9,2	2,01	0,06	0,09	15	444	1	30	2	3	21	1	2	76	16	35	29
P ₃ - C ₆	0,7	2,59	0,02	0,01	59	474	2	34	8	10	51	5	4	99	25	35	36
P ₃ - C ₇	8,1	3,75	0,03	0,01	92	429	5	50	12	16	58	6	9	144	14	60	53
P ₃ - C ₈	-	3,40	0,02	0,01	132	481	3	46	6	19	58	5	7	131	22	50	41
P ₃ - C ₉	-	2,81	0,02	0,01	61	459	2	36	6	8	42	4	3	133	22	45	35

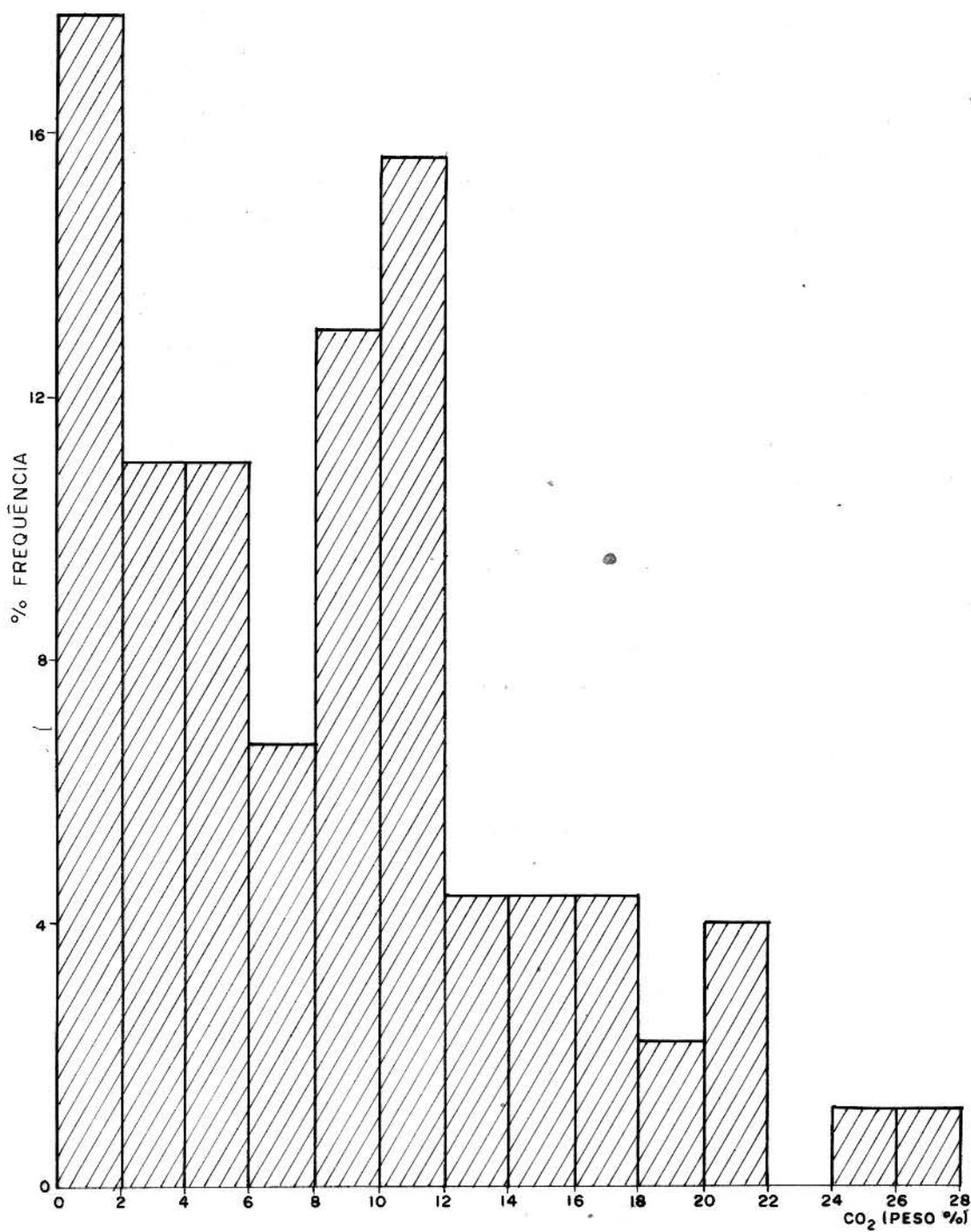


Fig.9 - Diagrama de frequência para a distribuição de CO₂ nas amostras estudadas.

Tabela 5 - Teores médios de CO_2 , K_2O e de P_2O_5 (% em peso) nos folhelhos e siltitos dos perfis estudados. Os perfis estão ordenados segundo suas posições relativas na coluna estratigráfica.

PERFIL	CO_2	K_2O	P_2O_5
3	2,7	2,81	0,04
1	7,85	2,48	0,06
2	10,96	2,42	0,08

de minerais carbonatados.

- Potássio (K)

Os resultados das determinações de potássio estão expres-
sos nas tabelas 2, 3 e 4 na forma de percentagem de K_2O .

Em contraste com o CO_2 , a distribuição de potássio nos fo-
lhelhos e siltitos estudados é bastante homogênea. Os teores de
 K_2O variam de um mínimo de 0,47% em peso até um máximo de 4,13%
em peso de K_2O , com média geral para as amostras analisadas de
2,51%. Esta média é ligeiramente superior ao teor médio de K_2O
em folhelhos, de 2,45% K_2O , segundo Cocco et al (1974). A distri-
buição é aproximadamente normal (fig. 10): aproximadamente, 83%
das amostras possuem teor de K_2O entre 1,5 e 3,5% em peso.

O teor de K_2O varia inversamente ao teor de CO_2 . O coefici-
ente de correlação entre os teores dos dois óxidos é de -0,45. Des-
te modo, o teor de potássio também varia de acordo com a estrati-
grafia. As amostras do perfil 2, Membro Médio da Formação, apre-
sentam teor médio de 2,42% em peso de K_2O . As amostras do perfil 1,
imediatamente acima na estratigrafia, apresentam em média 2,48%
de K_2O , enquanto que as amostras do perfil 3, topo de Formação,
apresentam em média 2,81% de K_2O . Assim, o teor de K_2O sofre, de
um modo geral, um aumento de baixo para cima da coluna estratigrá-
fica.

O teor médio de K_2O nas amostras estudadas seria algo mais
elevado caso as mesmas não contivessem carbonatos, tendo em vista
que os carbonatos contem em média, de acordo com Turekian e
Wedepohl (1961), um teor de K_2O aproximadamente dez vezes menor
que o teor desse óxido em folhelhos não carbonáticos.

O comportamento oposto entre o potássio e o CO_2 é decorren-
te do fato de que o potássio está fixado principalmente na ilita,
(uma pequena parcela está fixada no feldspato) enquanto que o CO_2
está fixado essencialmente nos carbonatos. Dado que ambos são, via
de regra, minerais principais nas amostras estudadas, o aumento
na proporção de um implica na diminuição do teor do outro. O com-
portamento observado para os dois elementos é consequência, por-
tanto, do aumento na relação % ilita/% carbonato da base para o
topo da coluna estratigráfica.

De acordo com Walker e Price (1963) o teor de K_2O na ilita
varia entre 1,0 e 8,5% em peso, sendo que a maioria das ilitas

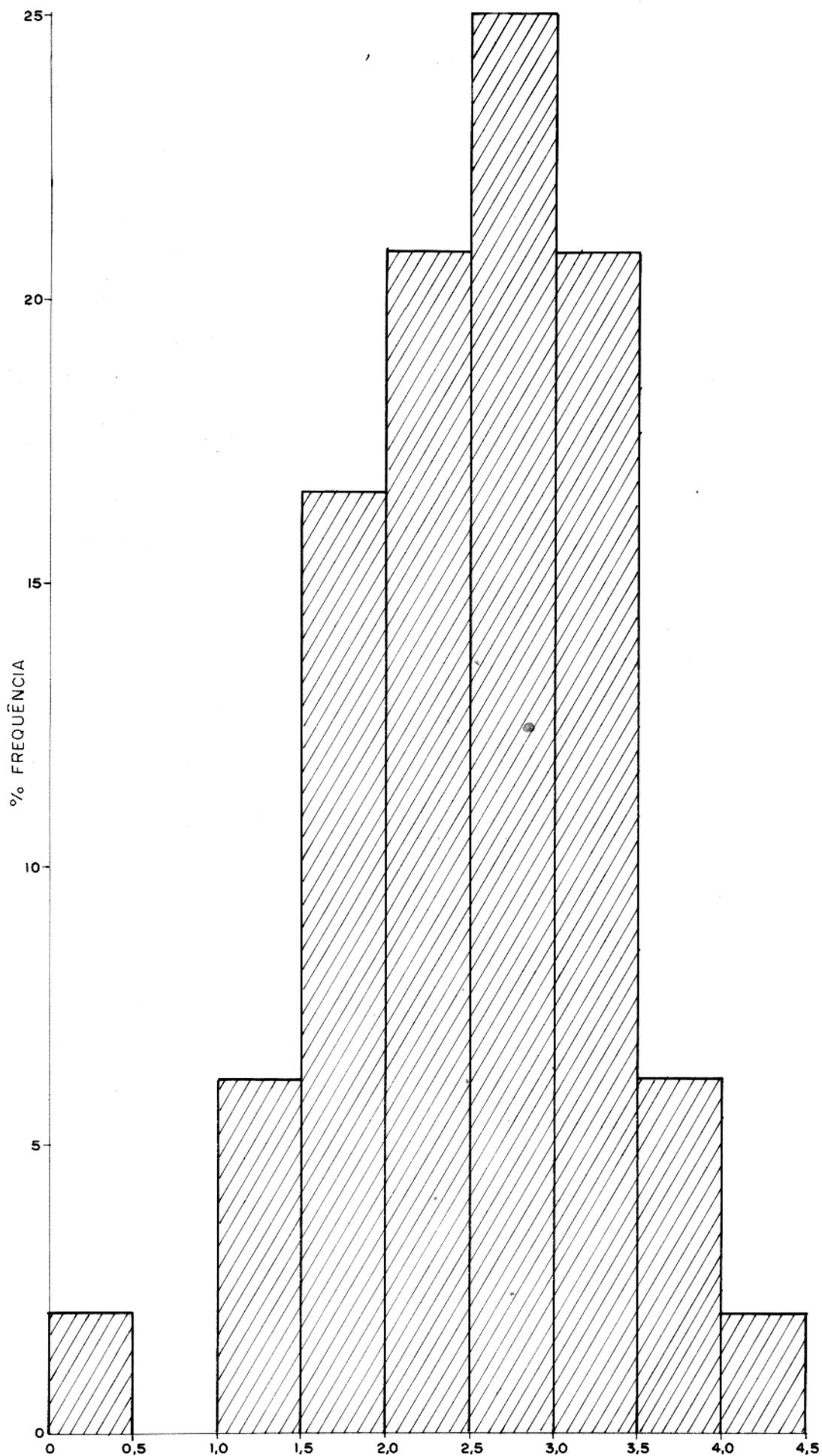


Fig.10 - Diagrama de frequência para a distribuição de K_2O nas amostras estudadas.

apresenta teor de K_2O em torno de 4,4% em peso. O teor de K_2O nas ilitas da Formação Pedra de Fogo não foi determinado neste trabalho. Tomando-se como base, porém, o valor de 4,4% em peso de K_2O para as ilitas das amostras estudadas, o teor de ilita nessas amostras variaria de um mínimo de 11% em peso a um máximo de 94% em peso, com média para o pacote estudado de 57% em peso.

- Manganês (Mn)

Os teores de MnO variam nas amostras analisadas entre 0,01 e 0,07% em peso, com média de 0,04% em peso. Essa média é bastante inferior a fornecida por Turekian e Wedepohl (1961), que é de aproximadamente 0,11% em peso de MnO em folhelhos. Isto, mesmo considerando-se que o carbonato contido nas amostras tenderia a elevar o teor de MnO , já que segundo Turekian e Wedepohl (1961) o teor médio de MnO em carbonatos é de 0,14% em peso.

Os teores de MnO correlacionam-se positivamente com os teores de CO_2 , atestando sua fixação preferencial nos carbonatos das rochas estudadas.

Este comportamento do manganês corresponde ao esperado, tendo em vista que os raios iônicos do Mn^{++} e do Mg^{++} (0,75Å e 0,80Å, respectivamente, segundo Whitaker e Muntus, (1970) são suficientemente semelhantes para permitir a substituição do magnésio pelo manganês na estrutura da dolomita.

- Fósforo (P)

As concentrações de fósforo nas rochas estudadas estão referidas na tabela 2, 3 e 4 na forma de P_2O_5 .

O teor médio de P_2O_5 nas amostras analisadas é de 0,07%. O valor mínimo encontrado é de 0,01% e o máximo de 0,58%. A maior parte das amostras (85%) possui teor inferior a 0,16% P_2O_5 em peso, que corresponde a média mundial fornecida por Wedepohl (1971) para folhelhos. O histograma da distribuição de frequência dos teores de P_2O_5 nas amostras estudadas (fig. 11) mostra que, na verdade, a maior parte das amostras possui teor de P_2O_5 inferior a 0,1%, e as amostras com teores superiores a esse são raras. Os carbonatos presentes nas amostras estudadas, os quais geralmente contêm menos fósforo de que os folhelhos, contribuem evidentemente para que os teores de P_2O_5 sejam inferiores a média mundial. Dado, no entanto, que os teores totais de carbonato nessas amostras são relativamente baixos, essa influência é bastante pequena.

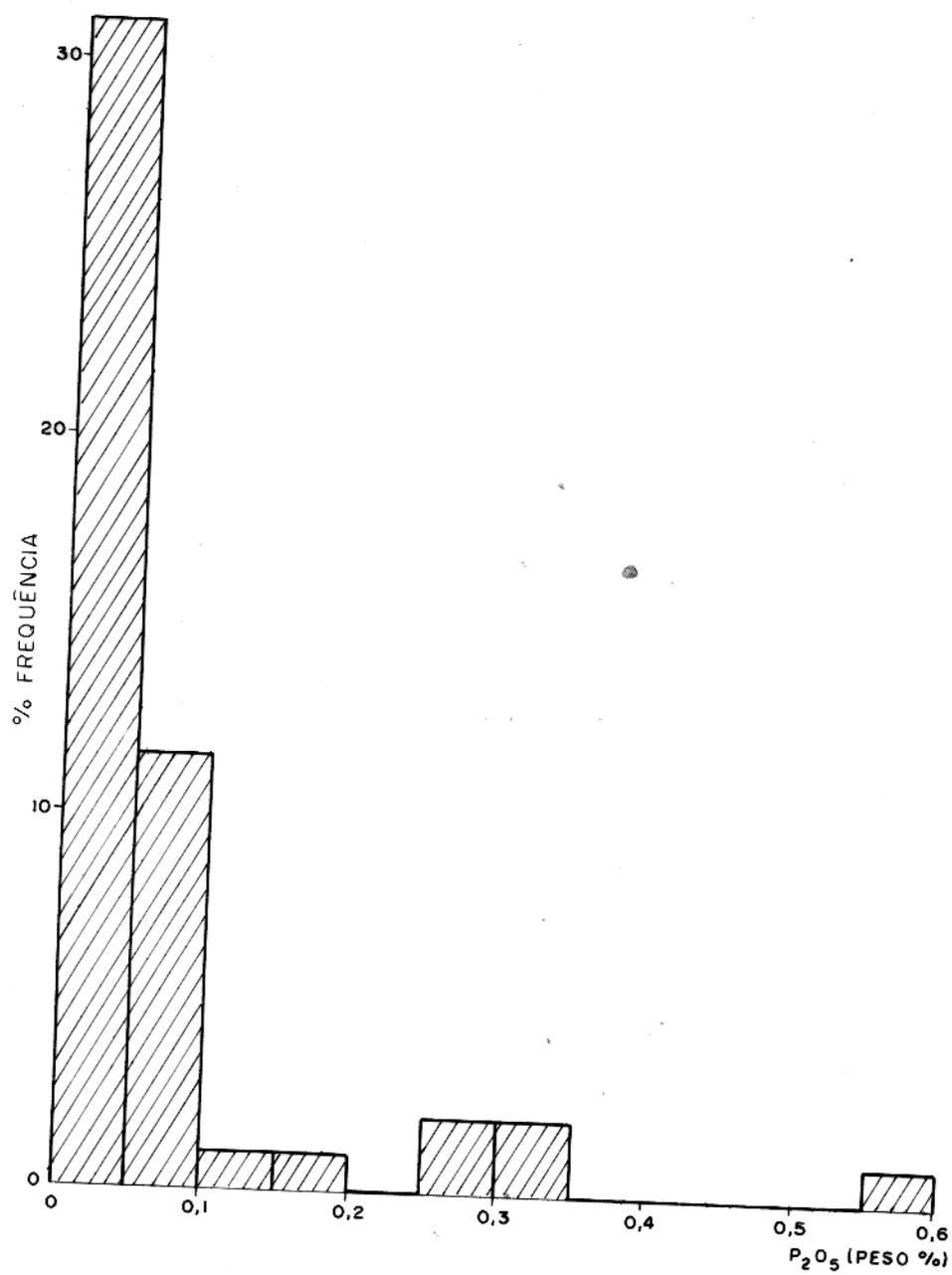


Fig. II - Diagrama de frequência para distribuição de P_2O_5 nas amostras estudadas.

A exemplo do observado para o CO_2 , observa-se uma tendência de diminuição do teor de P_2O_5 da base para o topo do pacote estudado. A média para P_2O_5 no perfil 2 (inferior na estratigrafia) é de 0,08%. Subindo-se na estratigrafia, o teor decai no perfil 1 para 0,06% e daí para 0,04% no perfil 3.

Os teores de P_2O_5 apresentam, no entanto, uma correlação negativa com os teores de CO_2 (coeficiente de correlação igual a -0,23), ao mesmo tempo que se correlacionam positivamente com o K_2O , o que indica que ele nas amostras estudadas está presente preferencialmente na fração terrígena fina e não nos carbonatos. O fósforo, na forma de fosfato, deve estar basicamente adsorvido nas ilitas da parte superior do perfil. Além disso, está presente também na apatita detritica, que foi identificada por Faria Jr (1980) entre os constituintes das assembléias de minerais pesados da Formação Pedra de Fogo.

O baixo teor médio de fósforo nas amostras estudadas é um fato interessante, que merece ser discutido em maior detalhe. Sequências clástico-carbonáticas são, via de regra, propícias a acumulação de fósforo. Como explicar, portanto, que os teores de P_2O_5 no pacote estudado estejam quase sempre abaixo da média mundial desse teor para folhelhos?

A explicação mais provável para isso é que o pacote estudado foi depositado em ambiente de águas rasas e com características mais continentais do que marinhas. Com efeito, os dados existentes sobre o comportamento do fósforo em ambientes sedimentares indicam que os depósitos econômicos desse elemento são formados em ambiente marinho, de plataforma continental. A predominância de ambiente continental durante a deposição da parte superior da Formação Pedra de Fogo teria impedido assim a deposição de quantidades mais expressivas de fósforo. Esse dado é corroborado pelo fato de que o melhor coeficiente de correlação dos teores de fósforo é obtido quando se correlaciona esse elemento com o boro, um elemento comumente apontado como indicador da salinidade do ambiente de deposição (ver discussão nos capítulos 5 e 6). Com efeito, os teores mais elevados de P_2O_5 são encontrados justamente nas amostras onde o teor de boro é, também, mais elevado, indicando que as variações de salinidade do meio deposicional constituíram o fator fundamental na precipitação do fósforo. Essa explicação não descarta a possibilidade de que os baixos teores de fós

foro detetados sejam, pelo menos em parte, devidos a existência de baixos teores deste elemento na área fonte dos sedimentos estudados.

- Boro (B)

Os teores de boro nas amostras estudadas variam de 11 a 183 ppm, com média para o pacote sedimentar amostrado de 47 ppm. Não se observa qualquer concentração preferencial de boro dentro de uma determinada parte do perfil, sendo valores elevados observados nos três perfis amostrados.

O teor médio de boro nas amostras analisadas situa-se dentro da faixa de valores citados por Christ e Harder (1969) para sedimentos argilosos de água doce. Algumas amostras situam-se na faixa correspondente a sedimentos de água salobra e poucas amostras apresentam teores superiores enquadrados na faixa de concentrações encontradas em folhelhos marinhos.

Os teores de boro correlacionam-se negativamente com os teores de CO_2 , revelando a sua não fixação nos carbonatos. Por outro lado, o boro é correlacionado positivamente com o K_2O revelando sua tendência preferencial a fixar-se na illita. O relativamente baixo coeficiente de correlação entre os teores de boro e de K_2O (0,44) parece revelar, no entanto, que, além da mineralogia, outros fatores influenciam a distribuição de boro na Formação Pedra de Fogo. O principal deles parece ser a variação de salinidade do meio deposicional, proposta por vários autores, e que será discutida com maior detalhe no capítulo 6.

- Bário (Ba)

Os teores de bário variam nas amostras estudadas entre 218 e 1046 ppm, com média de 424 ppm. As médias para cada perfil variam pouco entre si: 474 ppm para o perfil 2, 350 ppm para o perfil 1 e 456 ppm para o perfil 3. Não se observa a tendência de concentração de altos teores de bário em qualquer parte definida do pacote estudado.

O teor médio de bário nas amostras analisadas é um pouco inferior a média obtida por Fischer e Puchelt (1972) para folhelhos de várias partes da Terra (547 ppm), fato que deve ser creditado a presença de carbonatos na amostra, minerais nos quais o teor de bário situa-se, em média, em torno de 10 ppm (Turekian e Wedepohl, 1961). O modo de fixação do bário nas rochas estudadas

parece ser algo complexo. Os teores de bário correlacionam-se negativamente com os de CO_2 , revelando que ele não está fixado preferencialmente nos carbonatos. Por outro lado, sua correlação positiva com os teores de K_2O (coeficiente de correlação de 0,38) sugere que o bário está enriquecido na fração argilosa. Este coeficiente, no entanto, é muito baixo, revelando que outros fatores devem influenciar na distribuição do bário. A maneira como o bário contido na illita está fixado nesse mineral também não é muito clara. Apesar da diferença de carga iônica, o Ba^{++} poderia substituir o K^+ na estrutura da illita. Processos de adsorção, comum entre os minerais de argila, podem, no entanto, ser de alguma influência na fixação do bário neste argilo-mineral e, eventualmente, nas smectitas presentes em menor escala nas amostras estudadas.

- Cobalto (Co)

Os teores de cobalto nos folhelhos e siltitos estudados situam-se entre 1 e 6 ppm, com média de 2,2 ppm. Este valor é extremamente baixo quando comparado com a média mundial do teor de cobalto em folhelhos apresentada por Turekian e Wedepohl (1961), que é de 19 ppm.

O cobalto está fixado preferencialmente na fração argilosa, tendo em vista sua correlação negativa com o CO_2 . Mesmo a influência negativa do carbonato nos quais de acordo com Turekian e Wedepohl (1961) o teor médio de cobalto é de apenas 0,1 ppm, é insuficiente para justificar os teores tão baixos detectados. Seu coeficiente de correlação com o K_2O (0,57) revela que ele está, pelo menos em parte, fixado por adsorção na illita. É provável, porém, que parte do cobalto esteja ligado a smectita ou a óxidos de ferro existentes nas amostras analisadas, os quais, todavia, não foram determinados quantitativamente neste trabalho. Nenhuma tendência a enriquecimento em partes específicas do perfil é observada.

- Cromo (Cr)

Semelhantemente ao que acontece ao cobalto, o teor médio de cromo nas amostras estudadas (40 ppm) encontra-se abaixo da média mundial de 90 ppm para este elemento em folhelhos fornecida por Turekian e Wedepohl (1961). A média para as rochas estudadas resulta de uma distribuição bastante homogênea, com as médias

individuais para cada perfil, variando muito pouco entre si (perfil 2: 44 ppm; perfil 1: 36 ppm e perfil 3: 39 ppm). O teor mais baixo observado é de 16 ppm e o mais elevado de 72 ppm.

O cromo segue o potássio em sua distribuição. O coeficiente de correlação entre os teores de Cr e de K_2O é de 0,60 (positivo), o que significa que o cromo está fixado principalmente na ilita. Os dados obtidos não permitem concluir se esta fixação é consequência de adsorção do cromo pelo argilo-mineral ou resulta da entrada do cromo Cr^{3+} na estrutura da ilita em substituição ao Al^{3+} . Esta substituição seria possível de vez que a diferença de raios entre os dois cátions é pequena. De acordo com Whitaker e Muntus (1970) o Cr^{3+} possui raio igual a $0,70 \text{ \AA}$ enquanto que o Al^{3+} tem raio de $0,61 \text{ \AA}$. Não é excluída a possibilidade de o cromo estar fixado preferencialmente nos óxidos de ferro existentes nas amostras. A imobilização do cromo por óxidos de ferro em ambientes superficiais é um processo comum segundo Hem (1977). Krauskopf (1956) também registra a importância dos óxidos de ferro na fixação do cromo precipitado a partir da água do mar. Tendo em vista a não determinação dos teores de ferro nas amostras estudadas é impossível determinar até que ponto a distribuição do ferro e do cromo são correlacionáveis.

- Cobre (Cu)

O teor médio de cobre nas rochas sedimentares estudadas é de 15 ppm. O teor mínimo observado é de 1 ppm e o máximo de 78 ppm. As médias individuais por perfil são as seguintes: Perfil 2 : 11 ppm; perfil 1: 23 ppm e perfil 3: 6 ppm. Estes teores estão abaixo da média mundial para cobre em sedimentos argilosos estipulada em 35 ppm por Zemann e Wedepohl (1970), fato motivado em grande parte pela presença de carbonatos nas amostras estudadas. De acordo com Turekian e Wedepohl (1961) o teor de cobre em carbonatos é cerca de 11 vezes menor que o teor desse elemento em folhelhos não carbonáticos.

Os teores de cobre correlacionam-se negativamente com os de CO_2 e positivamente com os de K_2O , revelando que ele está fixado preferencialmente na ilita. O mecanismo de fixação mais provável é a adsorção.

Do ponto de vista econômico, os teores observados são insignificantes. Também não se observa nenhuma forte tendência de concentração de cobre em uma determinada zona do perfil.

- Gálio (Ga)

Os teores de gálio variam nas amostras estudadas entre 1 e 32 ppm, com média de 8 ppm. Este valor médio é semelhante ao observado no perfil 1 (7 ppm), no perfil 2 (8 ppm) e no perfil 3 (9 ppm), não se observando, portanto, concentração preferencial de gálio em um determinado perfil.

As médias apresentadas são mais baixas que a média mundial do teor de gálio em folhelhos, que é de 23 ppm segundo Gottardi et al. (1970).

Os teores de gálio nas amostras estudadas correlacionam-se positivamente com os de K_2O (coeficiente de correlação de 0,63) indicando que o gálio está fixado preferencialmente na illita. Essa fixação é devida provavelmente a substituição do alumínio pelo gálio nas posições tetraédricas da estrutura do argilo-mineral. Os raios dos ions Ga^{3+} e Al^{3+} são suficientemente próximos nessa ordenação (0,55 Å para Ga^{3+} e 0,47 Å para o Al^{3+} , respectivamente, segundo Whittaker e Muntus, 1970) para permitir a substituição.

O gálio correlaciona-se ainda positivamente com o boro (coeficiente de correlação de 0,79) sugerindo que o aumento de salinidade favorece a fixação de teores mais elevados do gálio, um comportamento semelhante ao observado por Potter et al. (1963) em sedimentos argilosos recentes e antigos dos Estados Unidos da América e contrário a maioria das observações feitas por outros autores.

- Lítio (Li)

O teor médio de lítio nas amostras estudadas é de 49 ppm. Este valor encontra-se um pouco abaixo da média mundial do teor de lítio em folhelhos de água doce e muito abaixo daquela média para folhelhos marinhos (67 ppm e 76 ppm, respectivamente, de acordo com Cocco et al., 1969). Essa diferença é em grande parte consequência da influência negativa dos carbonatos presentes nas amostras analisadas, desde que o teor médio de lítio em carbonato é de apenas 5 ppm, segundo Turekian e Wedepohl (1961).

Os teores de lítio variam no pacote estudado de um mínimo de 14 ppm a um máximo de 100 ppm. As médias por perfil são: 36 ppm para o perfil 1, 62 ppm para o perfil 2 e 50 ppm para o perfil 3.

O lítio correlaciona-se negativamente com o CO_2 e sua correlação com o K_2O é levemente positiva (coeficiente de correlação

de + 0,28). O lítio parece, assim, estar fixado com alguma preferência na fração argilosa. Essa preferência, no entanto, é muito pouco acentuada. O lítio deve estar ligado aos minerais argilosos por adsorção, de vez que o raio relativamente pequeno do íon Li^+ o impede de substituir o K^+ na estrutura da illita. Nenhuma tendência particular de concentração de lítio em uma determinada zona do perfil é observada.

- Níquel (Ni)

Os teores de níquel nas amostras estudadas da Formação Pedra de Fogo são quase desprezíveis quando comparados com a média mundial. De acordo com Turekian e Wedepohl (1961) a média do teor de níquel em folhelhos é de 68 ppm. Nas amostras estudadas essa média é de apenas 6 ppm. Os valores variam ao longo do perfil entre 1 e 23 ppm, sem tendência particular de concentração.

O níquel está ligado predominantemente a fração argilosa, tendo em vista sua correlação positiva com o K_2O (coeficiente de correlação de 0,44). Como no caso do cromo, porém, não se exclui a possibilidade da distribuição do níquel ser controlada pelos óxidos de ferro.

Ele correlaciona-se bem melhor com o cromo e o cobalto, compondo com esses elementos um grupo mais ou menos homogêneo. Como o cobalto, o níquel deve estar adsorvido nos argilo-minerais existentes, particularmente na illita.

- Chumbo (Pb)

A exemplo do que ocorre com o níquel, o teor médio de chumbo (3,2 ppm) nas rochas estudadas encontra-se significativamente abaixo do teor médio mundial de chumbo em folhelhos (23,3 ppm) apresentada por Sahl et al (1970).

O chumbo correlaciona-se positivamente com o K_2O (coeficiente de correlação de + 0,58), estando fixado pelo menos em parte na illita. Ele constitui, juntamente com cobalto, cromo e cobre, elementos com os quais se correlaciona bem, um grupo de metais de comportamentos aproximadamente semelhantes, que estão ligados, provavelmente por adsorção, as argilas ou aos óxidos de ferro da Formação Pedra de Fogo.

- Rubídio (Rb)

O teor médio de rubídio nas amostras estudadas é de 114ppm.

As médias por perfil são as seguintes:

Perfil 2 (Carolina) : 128 ppm

Perfil 1 (Morro Pelado) : 93 ppm

Perfil 3 (Km 19) : 120 ppm

Estas médias situam-se algo abaixo da média do teor de ru
bídio em folhelhos, calculada por Cocco et al (1972) em 164 ppm.
A explicação para esse fato é semelhante a apresentada para o ca
so do lítio que apresenta em carbonatos teores médios igualmente
baixos.

A forte correlação positiva entre os teores de Rb e de K_2O ,
com um coeficiente de correlação de +0,82, indica que o ru
bídio está fixado predominantemente na ilita, em substituição ao potás
sio. A correlação negativa do rubídio com o CO_2 (coeficiente de
correlação de -0,41) revela por sua vez que o Rb não apresenta
qualquer relacionamento significativo com os minerais carbonatos.
Este fato é bem evidente já pela simples observação das tabelas
2, 3 e 4, onde se constata que os teores mais baixos de Rb coi
ncidem positivamente com os teores mais elevados de CO_2 . As amo
stras com teores elevados de CO_2 são, aliás, as responsáveis pela
média dos teores de rubídio se situarem abaixo da média mundial.

A razão K/Rb, nas amostras estudadas varia entre 124 e 410,
com média em 183, ligeiramente superior a média mundial para fo
lhelhos, citada por Heier e Adams (1969) em 150.

- Estrôncio (Sr)

Os teores de estrôncio nas amostras estudadas são surpre
endentemente baixos quando comparados com a média mundial. Nas a
mostras estudadas o teor médio de estrôncio é de 39 ppm, enquanto
que o valor apresentado por Turekian e Wedepohl (1961) para os
teores médio de estrôncio em folhelhos é de 300 ppm. Assim, a mé
dia das amostras estudadas situa-se muito mais próxima a média
para os arenitos, citada por aqueles autores como sendo de 20 ppm.

O estrôncio apresenta uma correlação positiva não signifi
cante (coeficiente de correlação +0,21) com o K_2O e uma correla
ção negativa igualmente não significativa com o CO_2 (coeficiente da
correlação de -0,09). Sua distribuição parece ser, assim, não con
trolada pela presença de ilita ou de carbonatos.

É fato conhecido que o estrôncio associa-se no ciclo sedi

mentar preferencialmente aos carbonatos, particularmente pela sua capacidade de substituir o cálcio na calcita e na aragonita em consequência da semelhança entre os raios iônicos do Sr^{2+} e do Ca^{2+} . Aparentemente, o fato do carbonato predominante nas amostras estudadas ser a dolomita, as possibilidades de fixação de estrôncio foram algo reduzidas.

A distribuição do estrôncio nas amostras investigadas, todavia, não encontra qualquer explicação evidente a partir da análise dos dados coletados.

- Vanádio (V)

O teor médio de vanádio nas amostras estudadas é de 45 ppm. As médias por perfil são muito semelhantes: perfil 1: 46 ppm; perfil 2: 44 ppm; perfil 3: 44 ppm. Os teores variam de 15 ppm a 85 ppm.

Evans Jr. e Landergrén (1972) registram para folhelhos e argilas teores de vanádio entre 30 e 300 ppm. Os baixos teores de vanádio observados nas amostras investigadas parecem refletir uma contribuição negativa dos carbonatos presentes que, segundo os citados autores, apresentam teores daquele elemento tão baixos como 3,2 ppm.

O vanádio está fixado predominantemente na illita como demonstra o coeficiente de correlação de seus teores com os teores de K_2O (+0,70). A correlação com o CO_2 é, como esperada, negativa insignificante (coeficiente de correlação de -0,24), revelando o não relacionamento entre a distribuição de vanádio e a presença de carbonatos.

A fixação do vanádio nos argilo-minerais é geralmente explicada como resultante de processos de adsorção (Evans Jr. e Landergrén, 1972). A possibilidade de que o vanádio esteja efetivamente integrado na estrutura das illitas da Formação Pedra de Fogo, no entanto, parece ser igualmente plausível, como indica a boa correlação positiva entre os teores deste elemento e os teores de K_2O . Os raios iônicos do V^{3+} e do Al^{3+} ($0,72\text{\AA}$ e $0,61\text{\AA}$, respectivamente, segundo Whittaker e Muntus, 1970) são significativamente semelhantes para permitir a substituição do segundo pelo primeiro na estrutura cristalina da illita.

- Zinco (Zn)

O teor de zinco nas amostras estudadas varia entre 12 e

74 ppm. O teor médio do total das amostras é de 47 ppm. A média do perfil Carolina é de 59 ppm, a do perfil Morro Pelado é de 38 ppm e a do perfil Km 19 é de 39 ppm. Estes valores, como a maioria dos valores para os teores médios de elementos traços nas amostras estudadas, situa-se abaixo da média mundial do teor de zinco em rochas pelíticas, calculado por Brehler e Wedepohl (1972) em 93 ppm.

De acordo com Brehler e Wedepohl (1972) o zinco é fixado durante o ciclo sedimentar principalmente em rochas contendo ferro, particularmente nos óxidos de ferro. O teor de ferro nas amostras estudadas não foi determinado neste trabalho, mas ele não deve ser elevado, tendo em vista o fato de que as parageneses observadas contêm minerais de ferro apenas em proporções subordinadas.

Os dados obtidos mostram que o zinco não apresenta preferência especial para fixação na illita nem nos carbonatos. O coeficiente de correlação entre os teores de zinco e os de potássio é muito baixo (+0,34), assim como também é baixo o coeficiente de correlação daquele elemento com o CO_2 (+0,30). A distribuição do zinco nas rochas estudadas deve ser controlada, portanto, principalmente por outros minerais que os citados. Neste caso, é possível que o controle da distribuição seja efetivamente realizada pelos minerais de ferro, cujos baixos teores justificariam também o baixo valor médio das concentrações de zinco nas amostras analisadas.

5.1 Discussão Sobre a Distribuição dos Elementos Estudados

Os dados apresentados no item anterior mostram que os elementos determinados no presente estudo podem ser divididos em três grupos distintos com relação a fração em que são fixados preferencialmente.

a) Elementos fixados preferencialmente na fração argilosa, particularmente na illita:

B, Co, Cr, Cu, Ga, K, Ni, Pb, Rb e V

b) Elemento fixado preferencialmente na fração carbonática:

Mn

c) Elementos não fixados preferencialmente a qualquer das frações citadas:

Li, P, Sr e Zn

Percebe-se claramente, como seria de se esperar, que a maior parte dos elementos traços está fixada na fração argilosa, em especial na illita. Aparentemente esta fixação, ocorre de duas maneiras distintas: o boro, o gálio, o vanádio, o potássio e o rubídio devem estar fixados na estrutura da illita na forma dos cations B^{3+} , Ga^{3+} , K^+ , Rb^+ e V^{3+} . Os três primeiros (B^{3+} , Ga^{3+} e V^{3+}), em vista de seus raios iônicos e cargas semelhantes ao do Al^{3+} , substituiriam este íon na estrutura cristalina do mineral argiloso. Os dois cations restante (K^+ e Rb^+) se intercambiariam na posição do primeiro, também dentro da estrutura da illita.

Para os elementos restantes (Co, Cr, Cu, Ni e Pb) a hipótese de uma fixação por substituição de elementos maiores constituintes da illita é menos exequível, de vez que suas características iônicas (carga e raio) são pouco adequadas para isso. Para estes elementos, acredita-se que o modo de fixação seja a adsorção, mecanismo reconhecido por vários autores como fundamental no controle da distribuição de elementos em argilas e folhelhos.

O único elemento que demonstra claramente sua preferência pela fração carbonática é o manganês. Aparentemente esse elemento substitui o magnésio na dolomita dado que o Mn^{2+} e o Mg^{2+} possuem raios e cargas semelhantes.

Para os elementos Li, P, Sr e Zn não existem evidências suficientes de uma preferência especial nem pela fração argilosa nem pela fração carbonática. Todos os elementos citados apresentam correlação positiva pouco significativa com o K_2O (coeficientes: Li: +0,28, P: +0,17, Sr: +0,21 e Zn: +0,34). Assim, embora eles estejam de alguma forma mais concentrados na fração argilosa, não é provável que a illita seja o mineral no qual eles estejam fixados preferencialmente. Uma possível explicação para a distribuição desses elementos é sua incorporação, através de adsorção, na smectita que ocorre em quantidades subordinadas no perfil. No entanto, não existem dados para corroborar esta hipótese.

Para o caso do fósforo e do estrôncio uma outra hipótese é também possível. Ambos os elementos apresentam em comum o fato de que os coeficientes de correlação mais elevados de seus teores

são obtidos quando comparados com os teores de boro (P: +0,47 e Sr: +0,53). Considerando que o boro é um elemento fortemente concentrado na água do mar em relação a água doce (Turekian, 1974), sendo sua distribuição muitas vezes empregada como indicadora da salinidade do meio deposicional, é possível que as distribuições de P e Sr reflitam, em maior ou menor escala, também variações da salinidade do meio deposicional. Estas variações foram comuns durante a deposição da Formação Pedra de Fogo, de acordo com as conclusões do estudo de Ojeda e Bembom (1966). Deste modo, teríamos para o P e Sr, superposto ao controle mineralógico (adsorção na illita) o controle exercido pela salinidade do ambiente deposicional. Na falta de informações mais consistentes sobre o assunto, esta parece ser, no momento, a hipótese mais provável para o controle da distribuição de P e Sr nas amostras estudadas.

Um fato que chama imediatamente a atenção quando se estuda a distribuição dos elementos nas amostras estudadas é o baixo teor, da maioria dos elementos traços, quando comparados com as médias mundiais. Fixando-se arbitrariamente valores de teores médios de elementos nas amostras estudadas entre 10 e 20% dos teores médios mundiais para caracterizar elementos "fortemente empobrecidos", valores entre 30 e 50% para caracterizar elementos "medianamente empobrecidos", valores entre 60 e 80% para caracterizar elementos "pouco empobrecidos" e valores entre 90 e 110% para caracterizar elementos com "teores normais", obteríamos o seguinte:

Elementos fortemente empobrecidos: Co, Ni, Pb e Sr

Elementos medianamente empobrecidos: Cr, Cu, Ga, Mn, P, V,
e Zn

Elementos pouco empobrecidos: Ba, Li e Rb

Elementos com teores normais: K e B

Observa-se que somente o K e o B apresentam teores comparáveis com aqueles fornecidos pelas médias mundiais. No caso do boro, ressalte-se, o valor tomado para comparação corresponde ao teor médio normal de boro em folhelhos de águas doces, de vez que em folhelhos depositados em ambiente marinho o teor de boro é bastante superior.

O teor médio relativamente elevado de CO₂, superior em 3,6 vezes a média mundial desse elemento em folhelhos, explica, pelo

menos em parte, os baixos teores dos elementos fixados na fração argilosa. No entanto, os teores muito baixos de alguns elementos, como Co, Ni, Pb e Sr, não podem ser explicados unicamente pela influência negativa do carbonato.

A explicação para as baixas concentrações observadas parece estar relacionada as características do ambiente deposicional. Potter et al. (1963) mostram que folhelhos depositados em ambientes marinhos apresentam teores de Cr, Cu, Ga, Ni e V claramente mais elevados que folhelhos depositados em ambiente de água doce. O mesmo fato é observado por Degens et al (1957) com relação ao Rb e por Keith e Bystrom (1959) com relação ao Li, Sr e Mn.

As médias mundiais, no entanto, são influenciadas pela distribuição geográfica desigual de folhelhos depositados nos dois ambientes. Os folhelhos marinhos, sendo muito mais abundantes que os de água doce, contribuem para que as médias calculadas sejam elevadas, tornando-as pouco efetivas como padrão comparativo.

Acredita-se, assim, que o baixo teor da maioria dos elementos traços das amostras analisadas quando comparado com as médias mundiais não seja consequência de processos particulares de empobrecimento, resultando simplesmente do caráter predominante de água doce onde se depositaram os sedimentos estudados. Uma constatação dessa hipótese é dada quando se observa que todos os elementos citados, com exceção do manganês, fixado nos carbonatos, correlacionam-se positivamente com o boro, um elemento cuja concentração é particularmente sensível a variações de salinidade no ambiente deposicional.

são bem perceptíveis quando, se observa a razão entre as concentrações médias dos elementos na água do mar e as concentrações médias em águas de rio (fig. 12).

Nota-se, na figura 12, que os elementos que formam compostos solúveis são enriquecidos na água do mar em relação a água dos rios, por fatores que chegam a ultrapassar 1000. Essas diferenças refletir-se-ão na composição química dos sedimentos depositados em água doce e no mar, desde que se formem minerais que sob as respectivas condições físico-químicas, são capazes de incorporar um ou vários destes elementos. Neste caso estes elementos podem ser considerados como elementos indicadores para o respectivo meio geoquímico.

6.2 Evolução dos Conhecimentos sobre a Determinação de Ambientes através de Parâmetros Geoquímicos

As primeiras observações relevantes sobre o tema aqui tratado foram efetuadas por Bischoff (1847-1851) in Schroll (1976), ao classificar o boro como um elemento "tipicamente marinho". Esta afirmação reflete o fato, hoje bem conhecido, de que o teor de boro nos mares atuais é da ordem de 5 ppm, enquanto que nas águas dos rios ele situa-se na ordem de 0,01 ppm (Turekian, 1974). Em outras palavras, o boro está enriquecido na água do mar em relação a água dos rios por um fator de aproximadamente 500 vezes.

A observação de Bischoff foi posteriormente comprovada por Dieulfait (1877), que registra a presença de "notáveis quantidades" de boro na água do mar. As observações de Bischoff e de Dieulfait (1877) foram refinadas por Goldschmidt e Peters (1932), no clássico trabalho desses autores sobre a geoquímica do boro. Esses autores não apenas fizeram determinações mais precisas e numerosas do teor de boro na água do mar como também determinaram os teores deste elemento em uma ampla gama dos mais diferentes materiais geológicos.

Através da análise de amostras de rochas sedimentares, de ambientes de deposição previamente reconhecidos por critérios paleontológicos, eles puderam demonstrar que minérios de ferro (de natureza não especificada no trabalho) depositados em ambiente marinho continham teores de boro claramente mais elevados que miné

rios de ferro depositados em ambiente lacustre. No entanto, no caso de rochas pelíticas marinhas e não marinhas investigadas, eles não encontraram diferenciações significativas no teor de boro, fato devido provavelmente a sofrível precisão dos métodos analíticos utilizados na época.

Com métodos de análise sensivelmente melhorados, trabalharam com êxito nessa área Sahama (1945), Landergren (1945) e vários outros pesquisadores.

Landergren (1945) detectou uma relação direta entre o teor de boro nos sedimentos e a salinidade da água onde o sedimento foi depositado. Estes resultados serviram de base aos estudos de Bradacs e Ernst (1956), que também encontraram uma diferença marcante entre os teores de boro em sedimentos argilosos marinhos e de água doce, com os primeiros apresentando concentrações aproximadamente duas vezes maiores que os segundos. Resultados semelhantes são relatados, também, por Brinkmann e Degens (1956).

Degens et al. (1957) ampliaram o número de elementos indicadores de ambiente ao constatarem, através de análises de rochas pelíticas da Pensilvânia, que:

a) o boro e o rubídio são mais abundantes em rochas pelíticas marinhas que nas de água doce.

b) o gálio é mais abundante em rochas pelíticas de água doce que nas de ambiente marinho.

Uma importante contribuição ao método foi dada por Ernst, et al. (1958) através do estudo de sedimentos pelíticos do distrito do Ruhr, Alemanha Ocidental. Eles concluíram que o teor de boro nos sedimentos não apresenta variação marcante com a idade desses sedimentos, do Cambriano até o presente, como havia sido suposto anteriormente por outros autores. Concluíram, ainda, que o teor de boro constitui uma boa indicação para a distinção entre rochas pelíticas de ambiente marinho e de água doce. Sugerem, porém, ser inadequada a fixação de valores limites do teor de boro para se caracterizar o tipo de ambiente deposicional. Muito mais adequada do que os teores absolutos de boro detectados em rochas de um pacote sedimentar seria a variação desses teores ao longo do perfil. Valores "altos" caracterizariam rochas de ambiente marinho; valores "baixos" caracterizariam rochas depositadas em ambiente de água doce.

O trabalho de Goldberg e Arrhenius (1958) lançou novas luzes ao problema do modo de fixação do boro nos sedimentos. Eles concluíram que a maior parte do boro está fixada nos argilo-minerais e que não pode ser separada por lixiviação simples. Esta conclusão foi confirmada pelos trabalhos de Harder (1959, 1961), Frederickson e Reynolds (1960) e Frederickson (1962), que concluíram que o boro substitui o Al^{3+} ou o Si^{4+} nas posições tetraédricas da estrutura dos argilo-minerais, especialmente da illita.

Keith e Bystrom (1959) obtiveram bons resultados na distinção entre sedimentos argilosos marinhos e não marinhos com base nas relações entre os teores de B e Li que estes sedimentos apresentam.

Harder (1963) aprofundou os estudos sobre a aplicação do boro como elemento indicador de ambiente marinho. Baseado em trabalhos experimentais ele chegou a importantes conclusões e confirmações, entre as quais se destacam as seguintes:

a) o teor de boro fixado em um sedimento aumenta com a concentração do boro na solução.

b) o boro é fixado nos argilo-minerais em substituição ao alumínio nas posições tetraédricas externas.

c) a capacidade de fixação do boro varia de acordo com o argilo-mineral.

d) através do teor de boro em um sedimento argiloso é possível determinar se este sedimento foi depositado em ambiente marinho ou de água doce, desde que se tome em consideração fatores como tamanho dos grãos, mineralogia, condições diagenéticas, etc.

Walker (1962) desenvolveu um método para a determinação da salinidade do meio deposicional a partir do teor de boro corrigido para uma rocha composta de illita pura. Walker e Price (1963) refinaram o tratamento, estabelecendo diagramas relacionando o teor de boro corrigido e o teor de K_2O para determinação do ambiente.

Ernst (1963) e Porrenga (1963) estudando o teor de boro em diferentes sedimentos, concluíram que este elemento pode ser utilizado como indicador de ambientes marinhos ou não marinhos de acordo com sua concentração - pelo menos em caráter local.

Potter et al. (1963) estudando a distribuição de nove ele

mentos traços em 66 amostras de sedimentos argilosos recentes e antigos da América do Norte, estabeleceram que é possível determinar se o sedimento é marinho ou de água doce com base nos teores de boro, vanádio, cromo, níquel, cobre e gálio.

Reynolds (1965), através da determinação do teor de boro em ilitas de rochas pré-cambrianas praticamente não metamorfizadas, confirmou os resultados obtidos por Ernst et al. (1958), segundo os quais o teor de boro na água do mar permaneceu aproximadamente constante nos últimos 2 bilhões de anos.

Fleet (1965) estudou em detalhe o problema da fixação do boro em argilo-minerais. Ele confirma as conclusões de Harder (1961) sobre a retenção do boro na estrutura desses minerais e acrescenta ainda que o teor de boro no argilo mineral aumenta com a salinidade da solução independentemente da concentração do boro na solução.

Lermann (1966) e Brockamp (1973) seguiram a mesma linha de pesquisa de Harder (1961) e Fleet (1965) chegando a resultados semelhantes.

Levinson e Ludwick (1966) acreditam que o teor de boro de um sedimento e a salinidade do meio deposicional estão relacionados indiretamente. Eles apontam para o fato de que a granulometria dos sedimentos diminui com a distância da costa. Dado que os sedimentos finos retêm mais boro que os sedimentos grosseiros, com o afastamento da costa - e conseqüentemente com o aumento da salinidade - o teor de boro crescerá também. Eles acreditam que os sedimentos fixam o boro a partir da água, na zona em que a água do rio entra em contato com a água do mar.

Savin e Epstein (1970) e Lawrence e Taylor (1971) aplicaram a razão isotópica $\sigma D/\sigma^{18}O$ em sedimentos à determinação de ambientes.

Spears (1974) determinando a concentração de cátions solúveis em água em amostras de folhelhos carboníferos da Inglaterra concluiu que as concentrações de Ca e Mg em amostras de ambiente marinho são altas enquanto que em amostras de ambiente continental são baixas. O inverso ocorre com Na e K, apesar da concentração muito mais alta no mar.

6.3 Parâmetros Usualmente Empregados

As tentativas de determinação de ambientes de sedimentação através de critérios geoquímicos feitas até o presente foram baseadas fundamentalmente em três tipos de parâmetros:

- a) o teor de um determinado elemento na rocha
- b) a relação entre os teores de dois ou mais elementos na rocha.
- c) a relação entre as concentrações de dois isótopos na rocha.

Cada um desses tipos de parâmetros será discutido detalhadamente a seguir. Tendo em vista a sua aplicação aos sedimentos da Formação Pedra de Fogo, a discussão será limitada, no entanto, somente aos parâmetros utilizados à sedimentos argilosos.

6.3.1 Teor de um Determinado Elemento

O teor de alguns elementos em sedimentos argilosos tem sido apontado por vários autores como indicador de seu ambiente de deposição. Entre esses elementos destacam-se boro, vanádio, gálio, cromo, níquel, rubídio, lítio e potássio.

6.3.1.1 O Teor de Boro

Na maioria dos trabalhos dedicados a determinação de ambientes através de parâmetros geoquímicos, empregou-se o boro como elemento indicador. A explicação para este fato é simples: entre os elementos fixados normalmente pelos argilo-minerais, o boro é aquele cujos teores na água doce e na água do mar diferem mais fortemente (fig. 12) como verificado na seção anterior. Inúmeros trabalhos demonstraram que o teor de boro em sedimentos argilosos marinhos é, de um modo geral, mais elevado que o de sedimentos argilosos depositados em ambientes de água doce. Persistem, porém, algumas divergências com respeito aos valores limites do teor de boro em rochas depositadas em cada tipo de ambiente. Assim, Potter et al. (1963), ao estudarem a distribuição de alguns elementos traços em 33 amostras de sedimentos argilosos recentes,

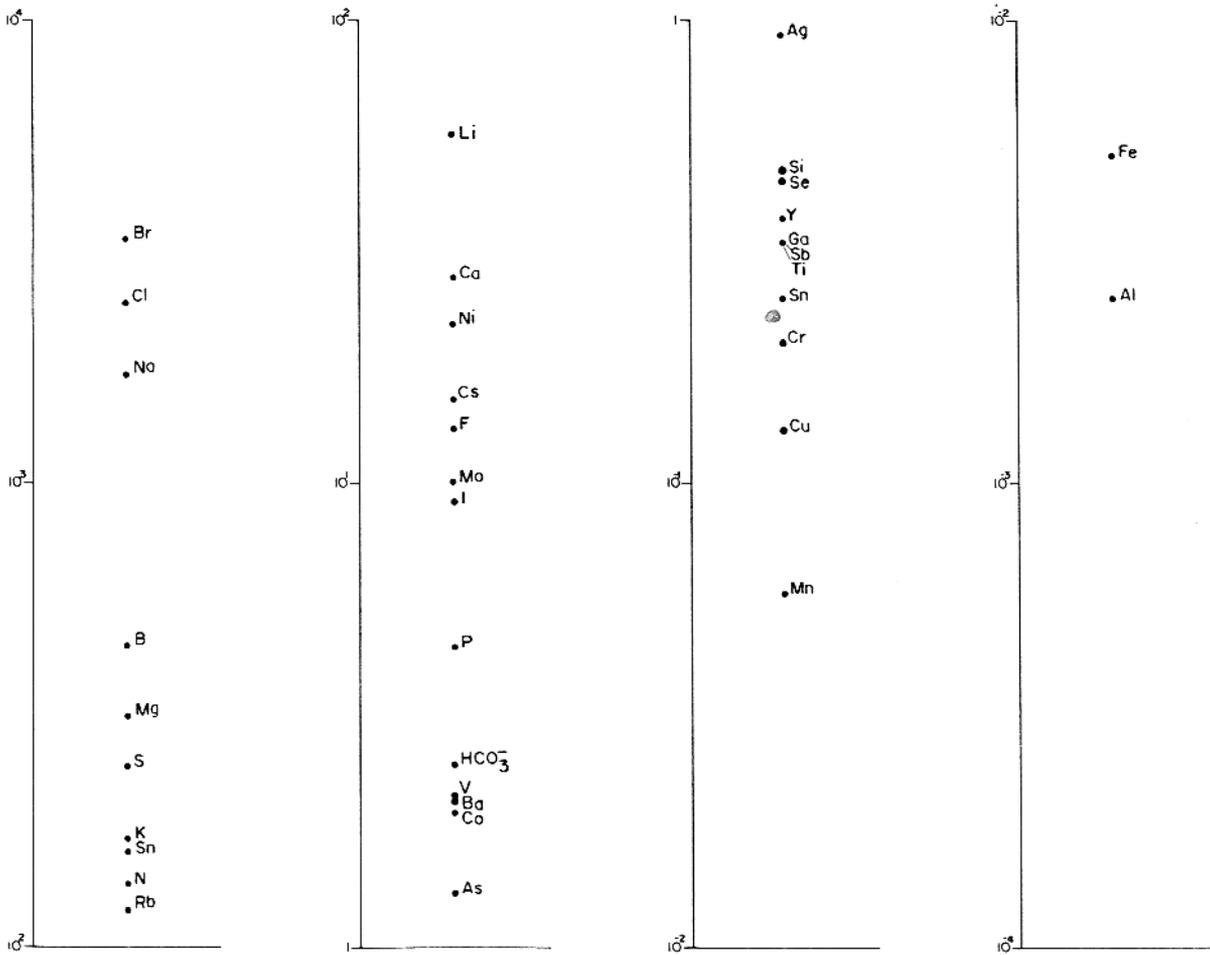


Fig 12 - Relações entre as concentrações médias de alguns elementos químicos na água do mar e na água de rios. (Calculados a partir dos dados apresentados por Turekian (1974)).

observaram que as argilas marinhas apresentavam geralmente teores de boro superiores a 75 ppm enquanto que argilas de água doce apresentaram teores de boro inferiores a este valor. Esses autores aplicaram este valor como limite entre os dois tipos de ambiente a outras 33 amostras de sedimentos argilosos antigos, cujos ambientes de deposição haviam sido previamente determinados por critérios geológicos e paleontológicos, e observaram a concordância entre a classificação geológica e a classificação geoquímica em 82% dos casos. Schrol (1976), por sua vez, estabelece as seguintes faixas para o teor de boro em sedimentos argilosos como indicadores de tipos de ambiente de deposição:

marinho : maior que 100 ppm

lagunar : entre 50 e 100 ppm

lacustre: menor que 50 ppm

Wedepohl (1971), diz que o teor de boro em depósitos de água doce situa-se em torno de 50 ppm. Lins et al (1978) utilizam, por sua vez, um valor de 70 ppm de boro em rochas sedimentares da Bacia do Maranhão, como limite entre as que foram depositadas em ambientes marinhos e não marinhos.

É interessante ressaltar que, apesar da água do mar conter cerca de quinhentas vezes mais boro que a água doce, a relação entre os teores de boro nos sedimentos depositados nesses dois meios situa-se somente em torno de dois. Isto pode ser explicado pelo fato de que o B^{+3} é capturado pelo Al^{+3} nos argilos minerais existindo, obviamente, um limite de saturação para essa substituição, logo atingido pelos sedimentos.

6.3.1.2 O Teor de Outros Elementos

Várias tentativas de distinção entre sedimentos argilosos marinhos e de água doce foram feitas utilizando-se elementos como V, Ga, Rb, Cr, Ni e Cu como indicadores (Degens et al., 1957; Keith e Bystrom, 1959; Potter et al., 1963). Nenhuma delas, porém, levou a resultados comparáveis aos obtidos utilizando-se o método do boro e os resultados apresentados pelos vários autores com referência a esses elementos são muitas vezes contraditórios. Assim sendo, esses dados parecem não ser de aplicação geral e por isso não serão discutidos em detalhe neste trabalho.

6.3.2 Relação entre os Teores de Dois ou Mais Elementos

Os resultados obtidos nas determinações de ambientes através do uso de associações de elementos tem sido bem melhores que aqueles com métodos baseados no teor de um único elemento. Entre os parâmetros que melhores resultados têm proporcionado destacam-se, aqui, as relações G_a vs B, B vs V, B-Ga-Rb, B vs Li e B vs K_2O .

6.3.2.1 A Relação B vs V

A relação B vs V foi considerada por Potter et al. (1963) como um método útil para distinção entre sedimentos argilosos de ambientes marinhos e de água doce.

Confrontando a distribuição de nove (9) elementos traços em 33 amostras de sedimentos argilosos recentes de ambiente de deposição conhecidos, Potter et al (1963) concluíram que elas poderiam ser perfeitamente separadas pelo diagrama B vs V mostrado na figura 13. Aplicado o diagrama a outras 33 amostras de ambientes antigos, verificou-se uma perfeita concordância com os dados geológicos sobre o ambiente de deposição para 28 delas. Das 5 amostras classificadas erroneamente, duas continham teores de carbonato superiores a 20%. Recalculados os teores de B e V para uma base livre de carbonatos, essas amostras foram corretamente classificadas. Ainda para uma outra amostra classificada aparentemente de maneira errada, a classificação de seu ambiente deposicional a partir de parâmetros geológicos era insegura.

Apesar dos resultados positivos obtidos com o uso deste diagrama, deve-se notar que ele está em desacordo com a teoria. Dado que tanto o boro como o vanádio são mais enriquecidos na água do mar do que na água doce (fig. 12), seria de se esperar que o gradiente da reta de separação entre os teores de B e V características dos dois ambientes fosse positivo, e não negativo como apresentado na fig. 13. Potter et al. (1963), ao construir o diagrama basearam-se em análises estatísticas que revelaram ser a reta na posição indicada no diagrama a que melhor separava as amostras de ambiente marinho dos de água doce. Uma análise da figura 13 mostra, no entanto, que uma reta com inclinação positiva poderia também ser utilizada para separar as amostras dos

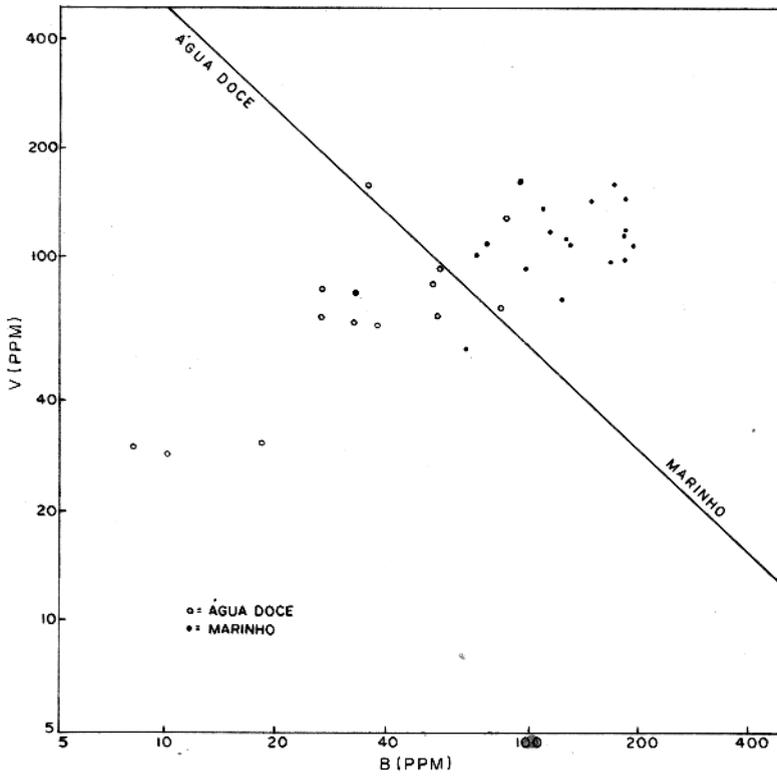


Fig.13- Diagrama B x V para sedimentos argilosos marinhos e de água doce, segundo Potter et al (1963).

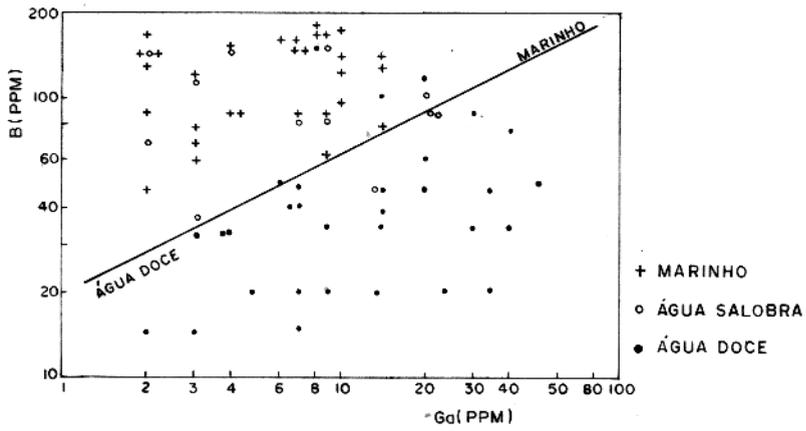


Fig.14- Diagrama Ga x B para sedimentos argilosos marinhos e de água doce, segundo Degens et al (1957).

dois ambientes, sem implicar em um número maior de amostras identificadas erroneamente. De qualquer modo, neste trabalho, usar-se-á o diagrama B vs V tal qual é apresentado por Potter et al. (1963).

6.3.2.2 A relação Ga vs B

A relação Ga vs B foi selecionada por Degens et al (1957) como parâmetro indicador de ambientes marinhos e de água doce após determinação de vários elementos traços em 75 amostras de folhelhos provenientes das "séries Allegheny", na parte norte da bacia carbonífera dos Apalaches. Através de um diagrama Ga vs B (fig. 14) esses autores conseguiram identificar com boa precisão os folhelhos depositados em ambiente de água doce, embora a distinção entre os folhelhos de ambientes marinho e lagunar tenha sido menos precisa. Considerando-se esses dois últimos ambientes em conjunto, o acerto obtido na separação entre ambiente de água doce e ambientes marinho e lagunar foi de 92% (69 amostras corretas em um total de 75).

6.3.2.3 Relação B vs Li

Um diagrama B vs Li (fig. 15) foi utilizado por Keith e Bystrom (1959) para caracterização de folhelhos marinhos e de água doce.

Como indicado na fig. 15 o diagrama apresentado por esses autores mostrou-se muito útil na separação de folhelhos depositados em ambiente marinho e de água doce. No entanto, um estudo preliminar feito pela autora para a utilização do diagrama com dados apresentados em outros trabalhos mostram ser o mesmo de pouca aplicabilidade, não correspondendo as conclusões de Keith e Bystrom (1959).

6.3.2.4 Relação B vs K₂O

Este método parte da premissa de que tanto o boro como o potássio contidos em rochas argilosas estão fixados basicamente na illita. Deste modo, o teor de boro determinado na análise de um sedimento argiloso é "ajustado" para o valor que seria esperado se

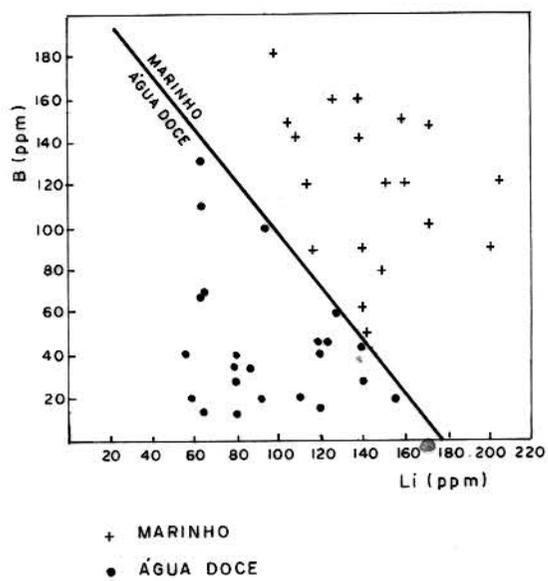


Fig.15 - Diagrama BxLi para distinção entre sedimentos argilosos de ambiente marinho e de água doce, segundo Keith e Bystrom (1959).

a amostra fosse composta de, ilita pura, através da fórmula.

$$\text{teor corrigido de boro} = \frac{\text{teor de boro (ppm)}}{\% \text{ K}_2\text{O}} \times 8,5$$

O fator 8,5 é equivalente a concentração teórica do K_2O na ilita (8,5% em peso). A fórmula para o cálculo do teor de boro ajustado ("adjusted boron") foi proposta por Walker (1962). Walker e Price (1963) construíram um diagrama relacionando o teor de boro corrigido e o teor de K_2O , e observaram que amostras provenientes de ambientes de salinidade semelhante apresentavam resultados incluídos em curvas bem definidas (fig. 16). Eles concluíram daí que cada curva definia uma determinada salinidade. A partir deste gráfico eles traçaram curvas teóricas para diferentes salinidades, usando como unidade padrão para esta salinidade o chamado "teor equivalente de boro" ("equivalent boron").

O teor equivalente de boro é o "teor de boro ajustado" que existiria em equilíbrio em uma ilita contendo 5% K_2O , proveniente do mesmo ambiente. Ressalte-se que, embora a concentração teórica de K_2O na ilita seja de 8,5% em peso, os teores reais encontrados variam de 1,0% a 8,5% em peso de K_2O . O gráfico obtido para diferentes teores equivalentes de boro em função dos teores ajustados de boro e dos teores de K_2O , ou seja, para diferentes salinidades é mostrado na fig. 17. As curvas obtidas foram denominadas pelos autores de "departure curves".

Não foi definida até o presente uma relação direta entre o teor de boro equivalente e a salinidade do meio, expressa em %. Baseado, no entanto, em determinações efetuadas em diferentes amostras paleontologicamente bem estudadas, Walker e Price (1963) estabelecem a correspondência expressa na tabela 6.

TEOR DE BORO EQUIVALENTE	SALINIDADE
< 200 ppm	- água suficientemente doce para impedir o desenvolvimento de fauna marinha normal.
200 - 300	- ambiente transicional
300 - 400 ppm	- ambiente marinho normal

Tabela 6 - Relação entre o teor de boro equivalente e a salinidade do ambiente deposicional (segundo Walker e Price, 1963).

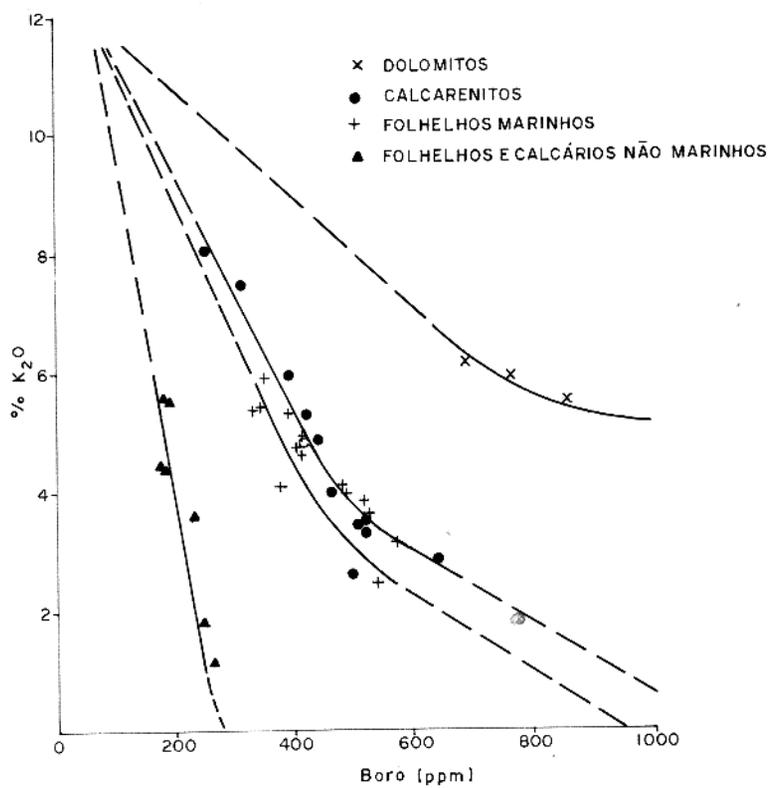


Fig.16- Relação entre o "teor de boro ajustado" e o teor de K₂O em ílitas de quatro ambientes de salinidade diferentes, segundo Walker e Price (1963). Detalhes no texto.

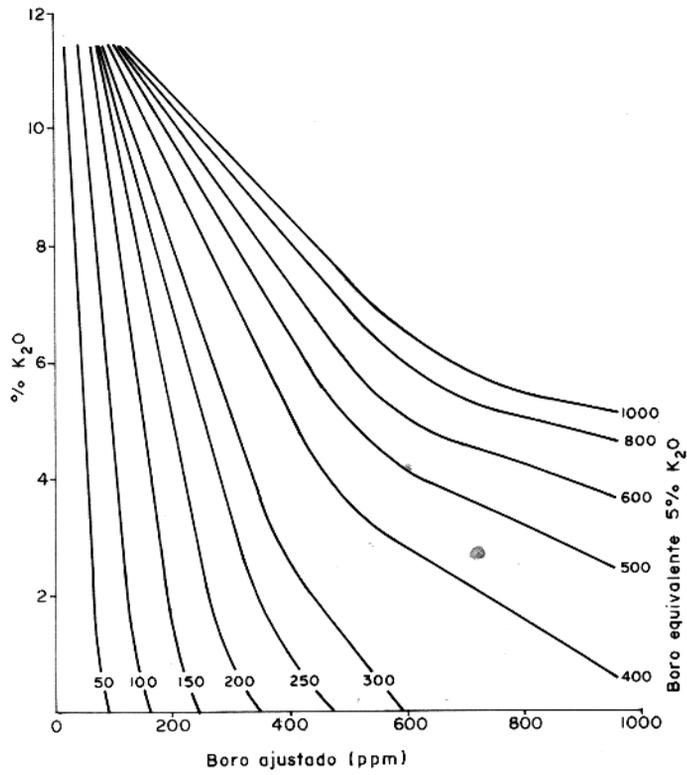


Fig.17 - "Departure Curves" para o cálculo do teor equivalente de boro, segundo Walker e Price (1963).

Ressalte-se que este método foi utilizado por Curtis (1964), que concluiu que seu emprego não produz melhores resultados do que aqueles obtidos pelo simples uso do teor de boro como indica dor de salinidade.

6.3.2.5 Relação B/Ga/Rb

A relação entre os teores de B, Ga e Rb foi aplicada por Degens et al. (1957, 1958) na distinção de folhelhos e calcários marinhos e de água doce, obtendo um grau de acerto de 80% nas de terminações.

A relação B-Ga-Rb é representada por esses autores em um diagrama triangular, cujos vértices são ocupados por cada um dos três elementos. O teor de Ga multiplicado pelo fator 10, o teor de B e o teor de Rb são recalculados para perfazerem 100% para que sejam plotados no diagrama (fig. 18).

Aplicando o referido diagrama às 60 amostras de folhelhos de ambientes de deposição previamente conhecidos, Degens et al. (1957) observaram que apenas quatro dessas amostras foram classi ficadas incorretamente.

6.3.3 Relação Entre as Concentrações de Dois Isótopos na Rocha

Relações entre concentrações de determinados isótopos em rochas argilosas tem sido empregadas nos últimos anos como parâ metro indicador de ambientes deposicionais. Entre estas relações destaca-se a razão $\sigma D/\sigma^{18}O$, empregada com sucesso por Savin e Epstein (1970) e Lawrence e Taylor (1971) em sedimentos argilo sos e argilo-minerais. Este tipo de parâmetro pode se revelar bas tante promissor no futuro, mas os dados atualmente disponíveis sobre os mesmos são ainda em quantidade relativamente pequena, de modo que seu uso não pode ainda ser generalizado. Acrescente-se a isso, o fato de que a metodologia analítica é bastante complica da, além da possibilidade de alterações na razão $\sigma D/\sigma^{18}O$ pelo contato da rocha argilosa com águas subterrâneas.

6.3.4 Considerações Gerais Sobre os Parâmetros Utilizados

Entre os parâmetros atualmente em utilização para a carac

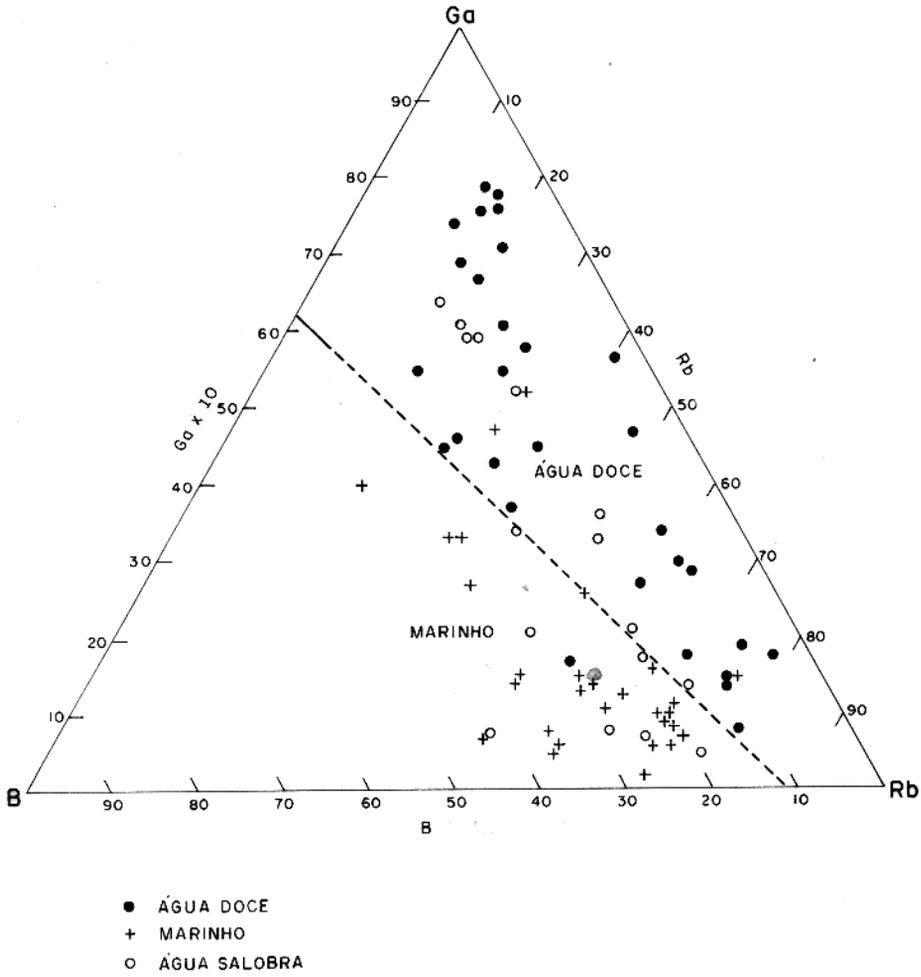


Fig.18 - Diagrama triangular B-Ga-Rb para distinção entre sedimentos argilosos de ambientes marinho e de água doce, segundo Degens et al. (1957, 1958).

terização de ambientes deposicionais, aquele referente a relação entre dois tipos de isótopos é o menos conhecido e de aplicação, até o momento, menos geral. Sobre os dois outros tipos de parâmetros (relação entre teores de elementos e teor de um único elemento) existe já uma quantidade considerável de informações, que permite uma análise mais detalhada.

Desta análise resulta que o emprego do teor de um único elemento, como o boro, para caracterização de ambientes apresenta, apesar dos bons resultados já registrados, algumas inconveniências. O teor de um elemento em uma rocha está sujeito a variações locais no conteúdo mineralógico. O teor de um elemento, como única variável, pode apresentar, assim, variações não acompanhadas por outros eventuais elementos indicadores, constituindo-se portanto em um dado de confiabilidade limitada.

No caso específico do boro, vários fatores têm sido apontados como prejudiciais a utilização generalizada de seu teor como caracterizador de ambientes. Entre esses fatores destacam-se:

a) a granulometria do sedimento - o boro é fixado no ciclo sedimentar preferencialmente nos sedimentos de granulação fina. Assim, se o seu teor deve ser empregado para caracterizar ambientes, deve-se ter o cuidado de não amostrar sedimentos de granulometrias variadas. Na verdade, o método é utilizado comumente apenas com sedimentos argilosos.

b) a presença de turmalina nos sedimentos analisados - as turmalinas são minerais resistatos comuns e contêm concentrações de boro variando entre 2,5 e 3,1% (Deer et al. (1972). A presença de turmalina no sedimento implica no aumento do teor de boro e pode provocar erros na determinação.

c) presença de minerais não pertencentes ao grupo das argilas nos sedimentos - a presença de minerais não argilosos na amostra, dos quais os mais comuns são o quartzo e os carbonatos, implica em teores baixos de boro na amostra, desde que a capacidade de fixação do boro por estes minerais seja inferior a essa capacidade nos minerais argilosos. Para evitar erros desta natureza, as amostras selecionadas para análise devem possuir baixos teores de quartzo e de carbonato. Segundo Potter et al (1963) se as amostras analisadas possuírem um teor de carbonato que ultrapasse 20% em peso, o valor obtido para o teor de boro deve ser corrigido para uma base livre de carbonato.

d) diferenças na capacidade de fixação do boro nos vários tipos de argilo-minerais - o boro é fixado nos argilo - minerais como B^{+3} , principalmente em substituição ao Al^{+3} . Segundo Harder (1961) as taxas de fixação de boro diferem, no entanto, nos vários tipos de argilo-minerais. Deste modo, de acordo com trabalhos experimentais daquele autor, em contato com soluções contendo boro, a illita incorpora este elemento em quantidades muito superiores a caulinita e a montmorilonita.

A ocorrência de diferentes tipos de argilo-minerais em um determinado perfil poderia levar, assim, a detecção de grandes variações no teor de boro ao longo deste perfil, que não estariam necessariamente relacionadas a variações de ambientes, mas refletiriam simplesmente diferentes capacidades de fixação de boro por estes minerais.

e) redeposição de sedimentos - sedimentos marinho com teor elevado de boro, redepositados em ambiente de água doce, podem preservar seu alto teor de boro. Segundo Schroll (1976) este fato pode ocorrer principalmente se a redeposição ocorre em regiões de clima frio ou glacial, nas quais o intemperismo químico apresenta intensidade relativamente pequena e não conduz a liberação do boro a partir dos sedimentos originais. Análises do sedimento redepositado indicarão, assim, a presença de teores altos de boro, levando a errônea conclusão de que seu último ambiente de deposição era marinho.

f) concentração elevada de boro em ambiente não marinho - teores elevados de boro são observados não apenas na água do mar como também em lagos salinos em regiões desérticas. O teor de boro nos sedimentos depositados nestes lagos (playas) serão evidentemente elevados, sendo comparáveis em ordem de grandeza aos de argilas marinhas. O teor de boro está associado a salinidade do meio e, neste sentido, será muito difícil distinguir se as altas concentrações são indicadoras de ambientes marinhos ou de playas. O problema deverá ser resolvido, neste caso, basicamente através do emprego de critérios geológicos.

Além dos indicados acima, outros fatores que podem prejudicar os resultados obtidos tem sido apontados. Entre esses citam-se, por exemplo, a velocidade de sedimentação e o tempo durante o qual perdura a interação sedimento-solução (água doce-marinha).

É evidente, portanto, que em vista desses fatores torna-se impossível fixar um valor para a concentração de boro que sirva de limite indicador para as argilas depositadas em água doce e em ambiente marinho. Mais seguro seria, assim seguir a orientação de Ernst et al (1958) em não definir valores fixos como limites mas identificar em um dado perfil "teores baixos" e "teores altos" de boro, que definiriam ambiente de água doce e ambiente marinho, respectivamente.

Como regra geral, baseado nos limites fornecidos pelos vários autores que pesquisaram o assunto, pode-se indicar que o teor-limite de boro para distinção entre ambientes marinho e de água doce situa-se normalmente entre 70 e 100 ppm.

Os melhores resultados tem sido obtidos com o uso de dois ou mais elementos como indicadores de ambientes. Fatores como granulometria do sedimento, presença de minerais não argilosos na amostra e diferenças na capacidade de fixação dos elementos pelos vários tipos de argilo-minerais parecem ser minimizados através desse procedimento, levando a resultados mais seguros.

Uma limitação do método - não discutida explicitamente até o momento - é o grau de precisão com que o ambiente pode ser determinado. Como verificado na discussão precedente, a preocupação básica dos vários autores que estudaram o assunto foi a distinção entre ambientes "marinho" e de "água doce". Uma distinção baseada, portanto, na salinidade da água no ambiente deposicional.

Essa distinção, no entanto, é bastante vaga. O que significam os termos "marinho" e "água doce" que expressam os resultados das determinações geoquímicas de ambiente? A precisão da resposta é muito baixa. Dado que a maioria dos parâmetros foi testada em rochas sedimentares antigas cujo ambiente de deposição tinha sido previamente determinado por métodos paleontológicos e levando-se em conta que esses métodos não determinam o grau de salinidade em termos exatos, é óbvio que os métodos geoquímicos também não podem - pelo menos até o presente - apresentar uma precisão suficiente para definir a salinidade em termos das unidades comumente empregadas para tal fim (g/l, ‰, etc...). Tentativas de definir, também, ambientes de "água salobra" representam um avanço na precisão do método, mas estão longe do grau de detalhamento desejável. Os resultados que mais se aproximam do ideal são, sem dúvida alguma, aqueles fornecidos pelo método B-K₂O de Walker e Pri

ce (1963), que exprimem em si, através do "teor equivalente de boro", uma escala para a salinidade do meio. Infelizmente, a relação entre essa escala e as unidades de uso comum (% , por exemplo) não está bem determinada.

Assim, os dados atualmente disponíveis não permitem ainda uma determinação exata da salinidade do meio. Para fins práticos a melhor definição do significado dos termos "marinho", "salobro" e "água doce" resultantes da utilização dos parâmetros apresentados é aquela dada por Walker e Price (1963). "Marinho" seria assim, o ambiente suficientemente salino para permitir o desenvolvimento de "fauna marinha normal" - o que pode ser entendido como um ambiente onde a água apresenta salinidade em torno de 35%. "Água doce" seria o ambiente onde a salinidade da água seria suficientemente baixa para impedir o desenvolvimento dessa "fauna marinha normal" e o termo "salobro" abrangeria a ampla gama de ambientes de salinidade intermediária entre esses dois extremos.

Ressalte-se, no entanto, que, em nenhum caso, o teor de um elemento ou a relação dos teores de dois ou mais elementos em um sedimento pode ser considerado como critérios definitivos para a determinação do ambiente de deposição. Eles constituem tão somente indicações, que não devem ser deixados de lado sem um estudo mais aprofundado, quando divergirem de outras indicações; uma conclusão definitiva sobre o ambiente de deposição do sedimento só poderá ser obtida pela soma de todas as evidências geológicas, paleontológicas, mineralógicas e geoquímicas disponíveis.

6.4 Aplicação à Formação Pedra de Fogo

Como verificado no item anterior, os elementos utilizados nas determinações geoquímicas de ambientes são fixados principalmente pelas argilas e nestas, em diferentes taxas de acordo com o tipo de argilo-mineral predominante. Na escolha dos parâmetros a serem utilizados deve-se levar em conta, portanto, a composição mineralógica das amostras.

No caso da Formação Pedra de Fogo, o argilo-mineral predominante é a illita. Para reduzir as interferências causadas pelas variações mineralógicas, os parâmetros selecionados para aplicação devem, assim, ser limitados aos elementos que se encontrem fixados preferencialmente neste mineral. Assim sendo, perfeitemen

te aplicáveis à Formação Pedra de Fogo são apenas os parâmetros: teor de boro, a relação B vs V, a relação B vs K_2O , a relação Ga vs B e a relação B-Ga-Rb. O diagrama B vs Li não é aplicável, de vez que o lítio não mostra qualquer tendência de fixação preferencial na illita.

Os resultados obtidos pela aplicação dos parâmetros de B-V, B- K_2O , Ga-B, B-Ga-Rb e o teor de B às rochas da Formação Pedra de Fogo são discutidos a seguir.

Diagramas B-V para as amostras dos perfis 1, 2 e 3 são mostrados nas figuras 19, 20 e 21, respectivamente. De acordo com a figura 20, o perfil 2 (Carolina), parte média da Formação Pedra de Fogo, contém três níveis classificados como marinhos, situados em sua porção basal (amostra P_2-C_{30}), média (amostra P_2-C_{11}) e superior (amostra P_2-C_3). O restante das amostras, representativas da maior parte do perfil, é classificado como proveniente de ambiente de água doce. No perfil 1 (Morro Pelado) apenas a parte mais inferior (amostra P_1-C_{13}) é classificada como marinha. As amostras restantes são classificadas como sedimentos de água doce. No perfil 3 (Km 19), correspondente ao topo da Formação Pedra de Fogo, o diagrama B vs V classifica uma amostra localizada na base do perfil (amostra P_3-C_8) como marinha e as restantes como de água doce.

Os diagramas B vs K_2O (figuras 22, 23 e 24), indicam resultados praticamente semelhantes. Das 43 amostras classificadas como de água doce pelo diagrama B vs V, 41 receberam a mesma classificação pelo diagrama B vs K_2O . As duas outras foram classificadas como de água salobra. Das cinco amostras classificadas como marinhas pelo diagrama B vs V, três também receberam a mesma classificação pelo diagrama B vs K_2O , sendo as duas restantes classificadas como de água salobra.

Todas as amostras classificadas como de ambiente de água doce pelo método Ga-B (fig. 25, 26 e 27) receberam idêntica classificação pelos métodos B-V e B- K_2O .

Todas as amostras classificadas como de água salobra pelo método B- K_2O foram classificadas como de ambiente marinho pelo método Ga-B. Cinco outras amostras classificadas como marinhas pelo método Ga-B obtiveram uma classificação absolutamente discordante (água doce) quando classificadas pelos métodos B-V e B-K.

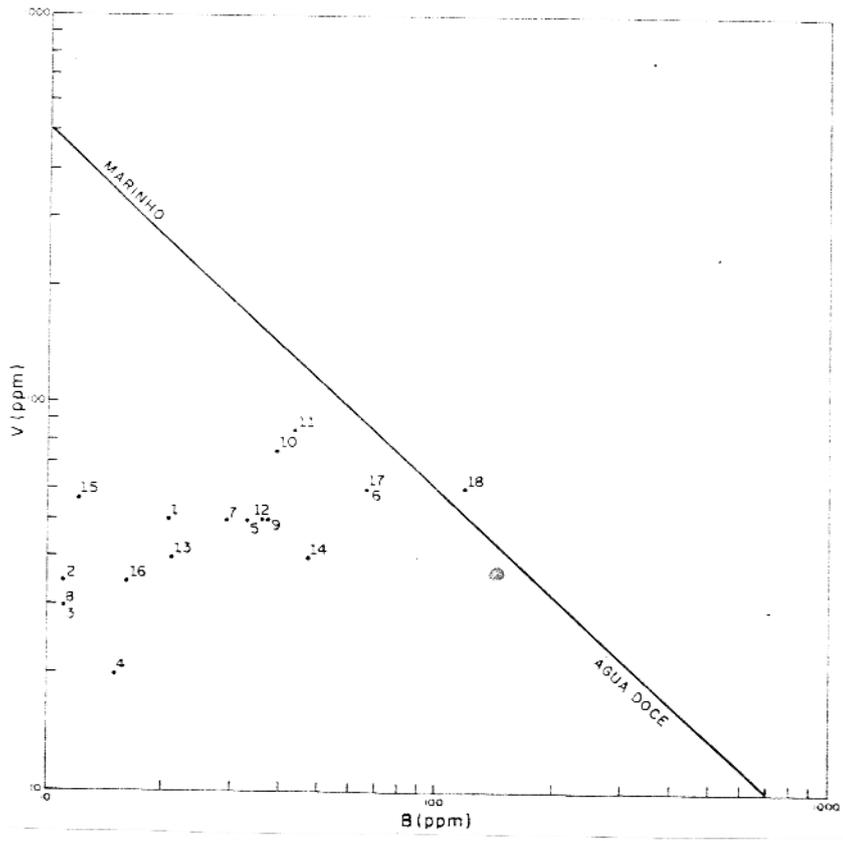


Fig. 19 - Diagrama B vs V, segundo Potter et al. (1963), aplicado às amostras do Perfil 1, (~~Norro Pelado, Rodevia Araguaína-Filadélfia~~), 2 e 3 (- - -)

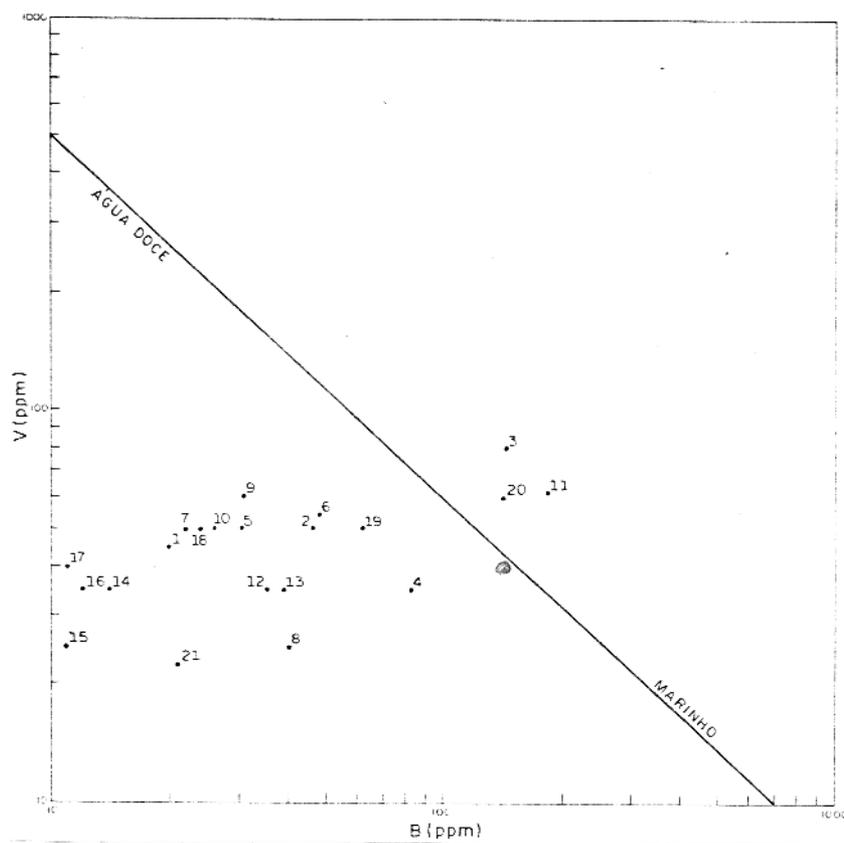


Fig. 20 - Diagrama B vs V, segundo Potter et al. (1963), aplicado às amostras do Perfil 2 (Carolina, às margens do Rio Tocantins).



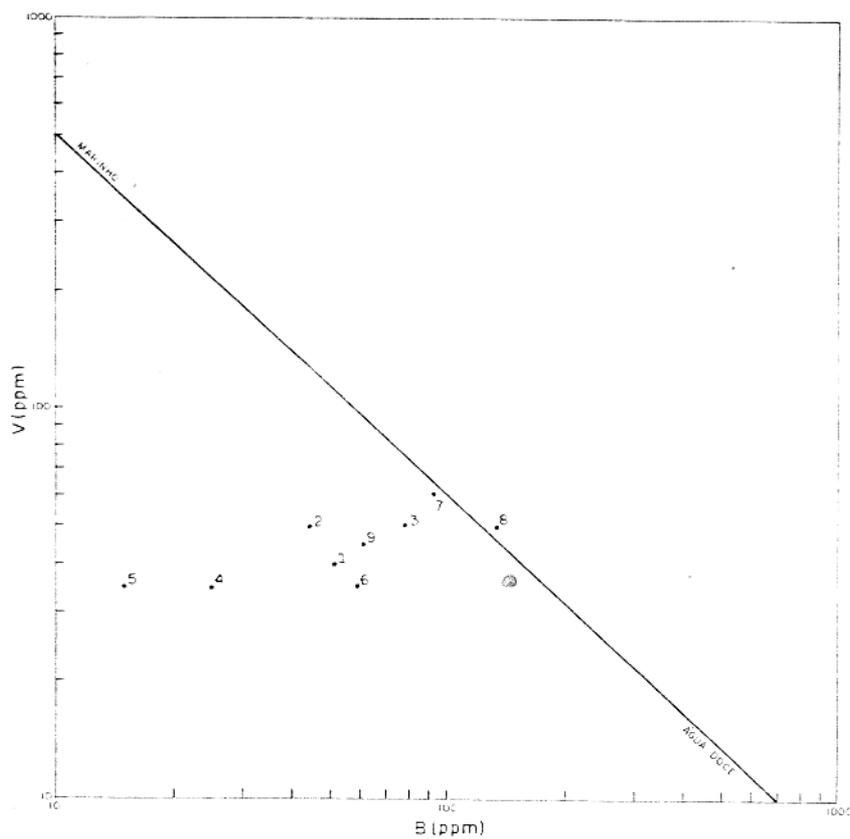


Fig. 21 - Diagrama B vs V, segundo Potter et al. (1963), aplicado às amostras do Perfil 3 (Km 19, Rodovia Carolina-Balsas).



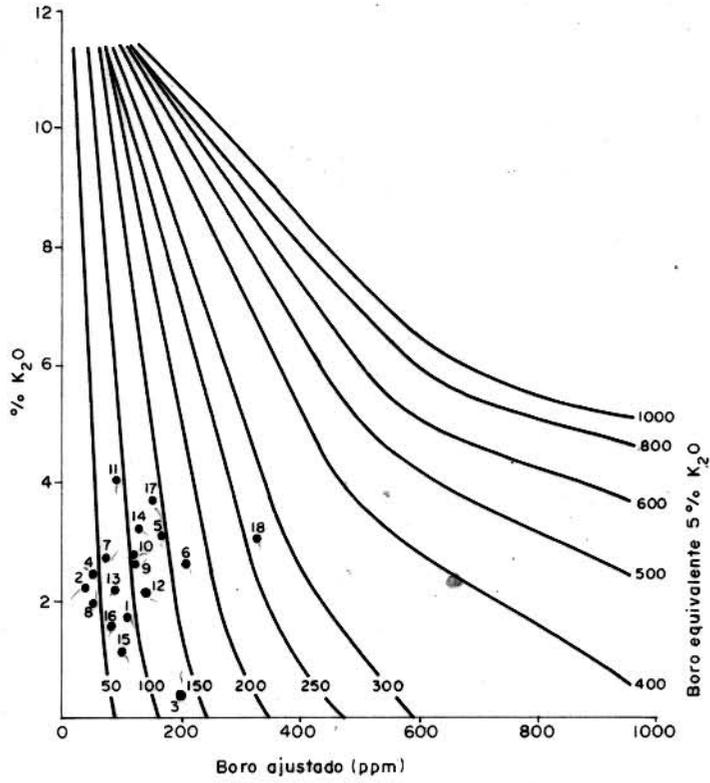


Fig.22- Diagrama B x K₂O, segundo Walker e Price (1963), aplicado às amostras do perfil 1 (Morro Pelado, Rodovia Araguaína-Filadélfia).

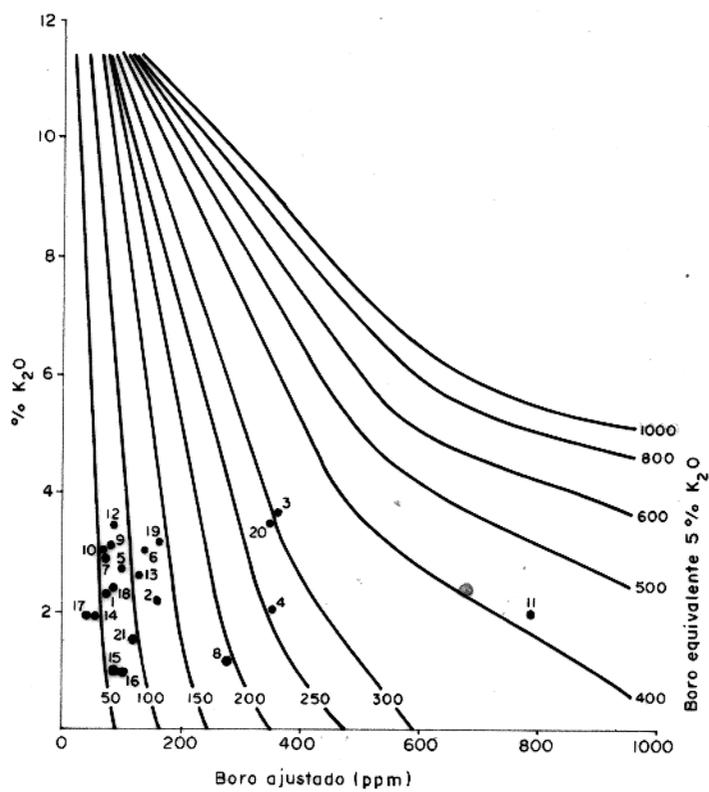


Fig.23- Diagrama B x K₂O, segundo Walker e Price (1963), aplicado às amostras do perfil 2 (Carolina, às margens do Rio Tocantins).

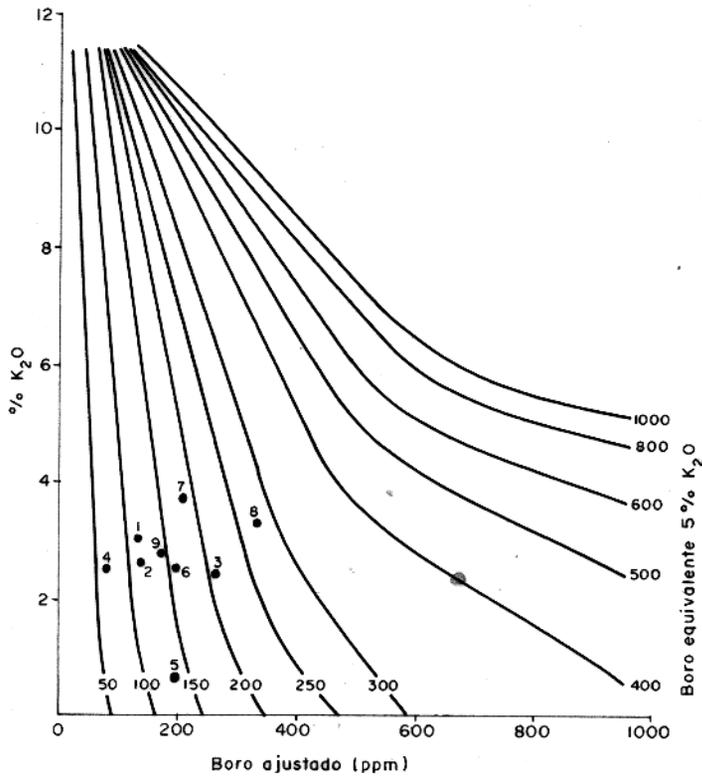


Fig.24 - Diagrama B-K₂O, segundo Walker e Price (1963), aplicado às amostras do perfil 3 (Km 19, Rodovia Carolina-Balsas).

1, 2 e 3 (Morro Pelado, Rodovia Araguinha 5, lado L, Carolina, às margens do Rio Tocantins)
 Km 19, Rodovia Carolina - Balsas)

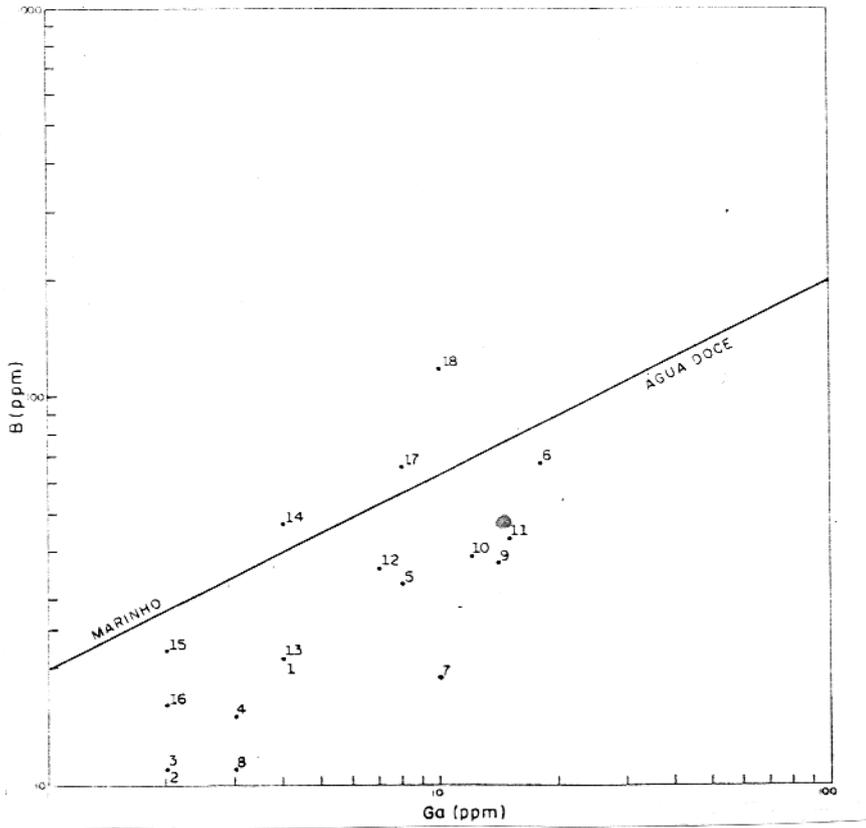


Fig. 25 - Diagrama Ga ~~vs~~ B, segundo Degens et al. (1957), aplicado às amostras do Perfil 1 (Morro Pelado, Rodovia Araguaína-Filadélfia).

○

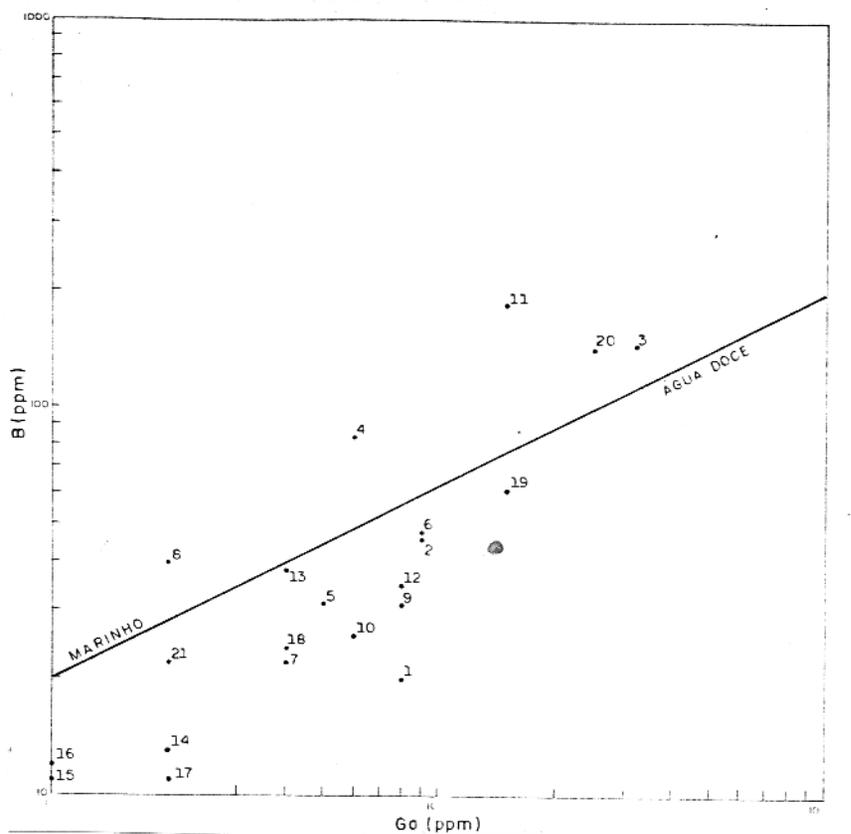


Fig. 26 - Diagrama Ga vs B, segundo Degens et al. (1957), aplicado às amostras do Perfil 2 (Carolina, às margens do Rio Tocantins).

△

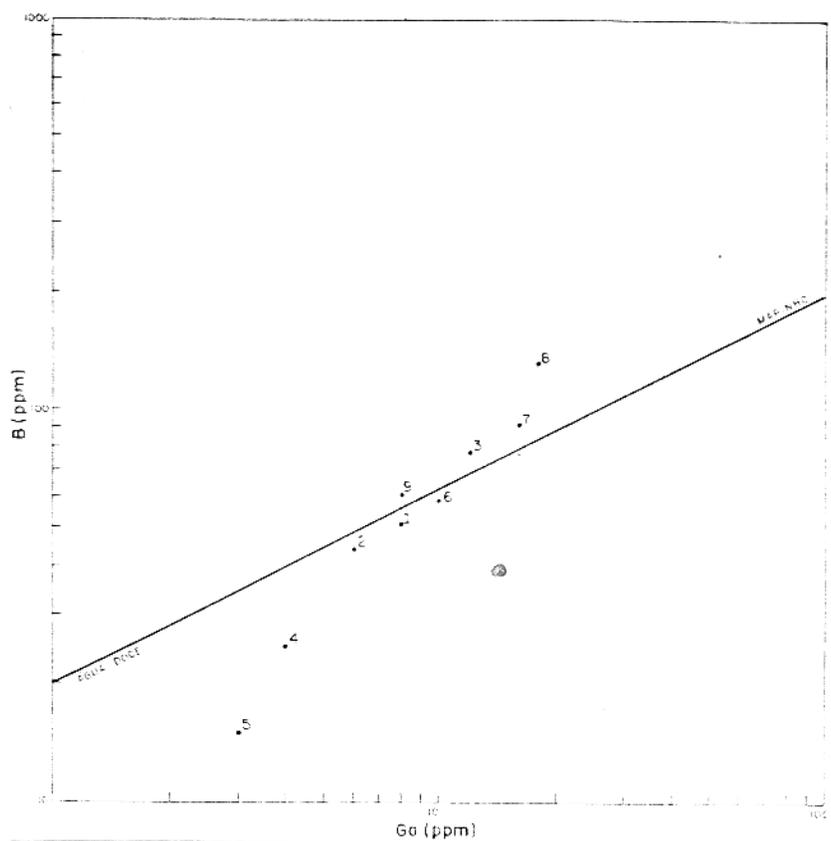


Fig. 27 - Diagrama Ga ~~B~~ B, segundo Degens et al. (1957), aplicado às amostras do Perfil 3 (Km 49, Rodovia Carolina-Balsas). 1, 2 e 3 (Novo Relado).

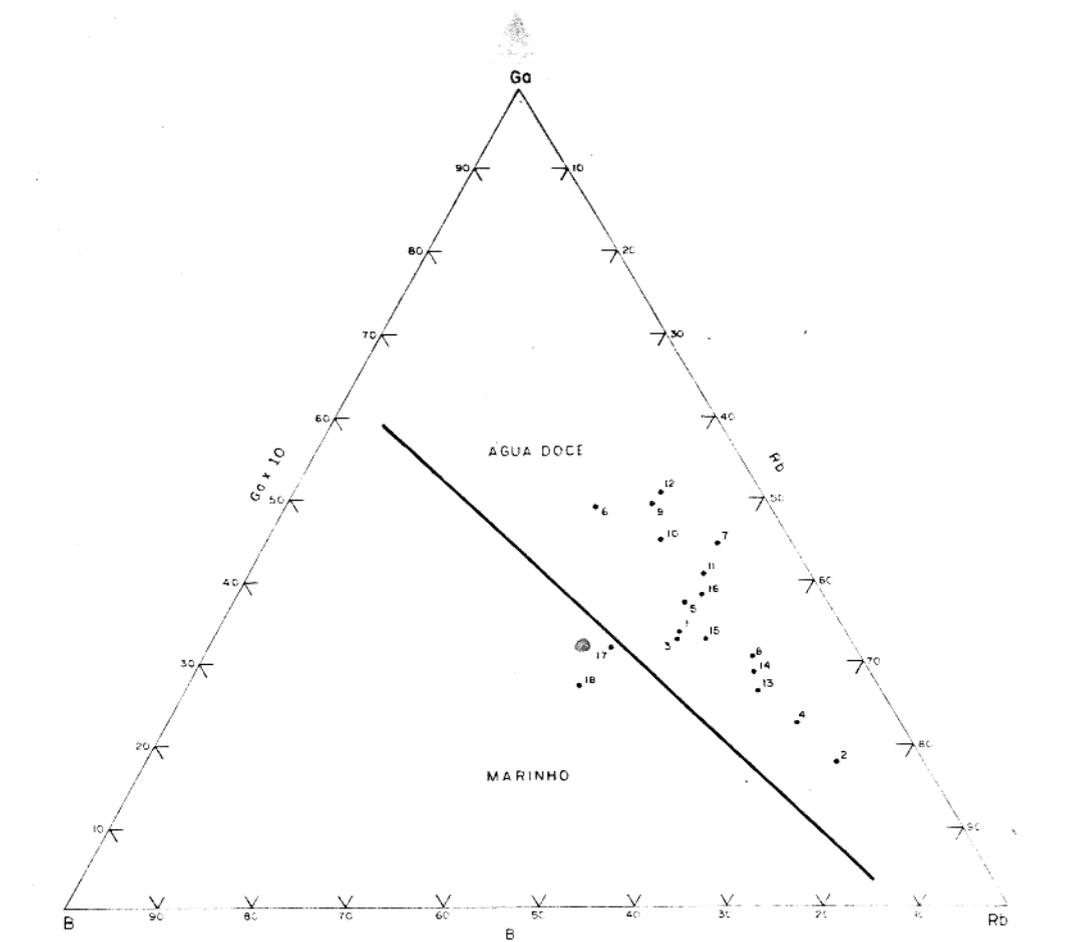
□

A aplicação do método B-Ga-Rb (figuras 28, 29, 30) reduz essa discordância para apenas quatro amostras. As restantes foram classificadas do mesmo modo que pelos métodos B-V e B-K₂O, com as amostras de água salobra (método B-K₂O) sendo ora classificadas como marinha pelo método B-Ga-Rb, ora como de água doce.

As tabelas 7, 8 e 9 resumem os resultados obtidos com a utilização dos vários parâmetros citados. Observa-se que a semelhança entre os vários resultados é muito grande, existindo uma clara concordância na classificação como marinho de cinco níveis ao longo do pacote estudado. Três destes níveis situam-se no membro médio da Formação (Perfil 2 - Carolina) e dois outros no membro superior (base do perfil 1 - Morro Pelado e base do perfil 3 - Km 19). Tomando-se o teor de boro como indicativo do ambiente de sedimentação e estipulando-se arbitrariamente um valor de 100 ppm como limite de separação entre ambientes marinho e de água doce, obtem-se novamente, uma excelente concordância com os resultados fornecidos pelos outros parâmetros, conforme indicado nas tabelas 7, 8 e 9.

Os resultados obtidos com a aplicação de parâmetros geoquímicos indicam, portanto, que a Formação Pedra de Fogo, em seus membros médio e superior, é constituída por intercalações de camadas depositadas em ambientes marinho com camadas depositadas em ambiente de água doce, com as últimas predominando ao longo do pacate sedimentar. Esses resultados são compatíveis com a maioria das interpretações geológicas e paleontológicas sobre o ambiente de deposição da Formação Pedra de Fogo, que, como mostrado no capítulo 3, prediz a alternância de camadas depositadas em ambiente continental com camadas depositadas em ambiente marinho (Barbosa e Gomes 1957; Oliveira, 1961; Mesner e Wooldridge, 1962; Moore, 1964; Aguiar, 1964; Cunha, 1964; Ojeda e Bembom, 1966 e Ojeda e Perillo, 1967). Os resultados obtidos também são compatíveis com a conclusão de Ojeda e Bembom (1966) de que a salinidade de água variou amplamente durante a deposição, desde forte até muito fraca.

Finalmente os resultados obtidos concordam com as interpretações geológicas e paleontológicas dos autores acima citados, de que a contribuição marinha foi maior durante a deposição das partes inferiores da Formação e se reduziu em direção ao seu topo.



Triangular
 Fig. 28 - Diagrama Ga vs B, segundo Degens et al. (1957, 1958),
 aplicado às amostras do Perfil 1 (Morro Pelado,
 Rodovia Araguaína-Filadélfia).

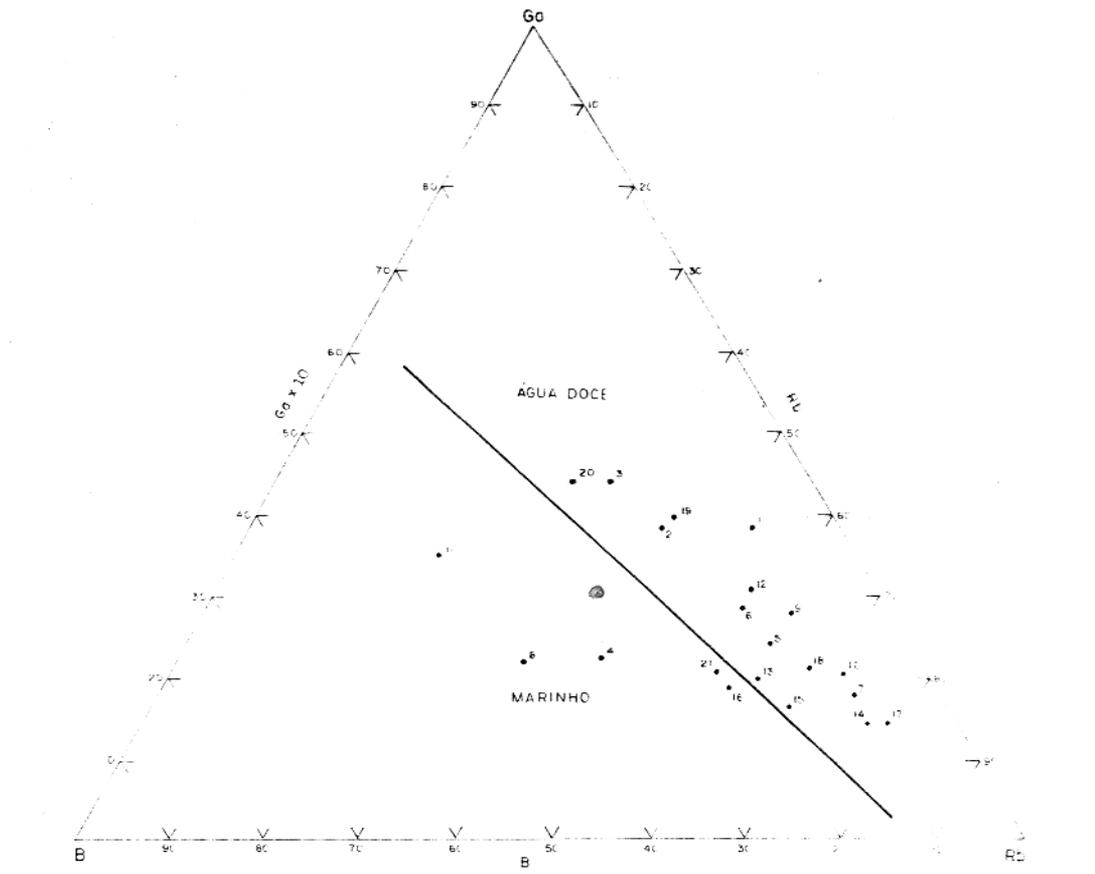


Fig. 29 - Diagrama Triangular B-Ga-Rb, segundo Degens et al. (1957, 1958), aplicado às amostras do Perfil 2 (Carolina, às margens do Rio Tocantins).



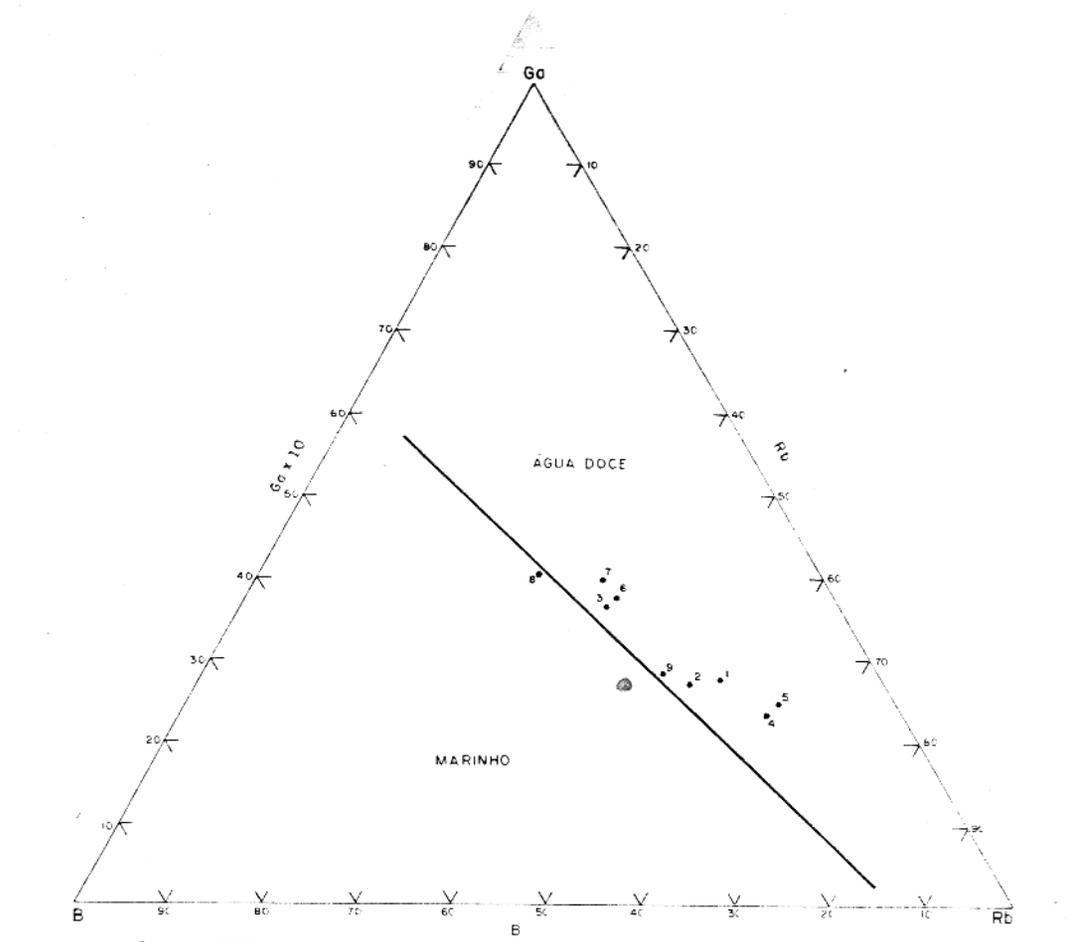


Fig. 30 - Diagrama triangular B-Ga-Rb, segundo Degens et al. (1957, 1958), aplicado às amostras do Perfil 3 (Km 19, Rodovia Carolina-Balsas).

Tabela 7 - Resultados obtidos pela aplicação dos parâmetros B-V, Ga-B, B-K₂O, B-Ga-Rb e B à caracterização do ambiente de deposição das amostras do Perfil 1 (Morro Pelado).

AMOSTRAS	B-V	Ga-B	B-K ₂ O	B-Ga-Rb	B
P1 - C1	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C2	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C3	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C4	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C5	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C6	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C7	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C8	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C9	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C10	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C11	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C12	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C13	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C14	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C15	Água doce	<u>Marinho</u>	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C16	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C17	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P1 - C18	Água doce	<u>Marinho</u>	Água doce	<u>Marinho</u>	Água doce
P1 - C19	<u>Marinho</u>	<u>Marinho</u>	Água salo bra	<u>Marinho</u>	<u>Marinho</u>

Tabela 8 - Resultados obtidos pela aplicação dos parâmetros B-V, Ga-B, B-K₂O, B-Ga-Rb e B à caracterização do ambiente de deposição das amostras do perfil 2 (Carolina).

AMOSTRAS	B-V	Ga-B	B-K ₂ O	B-Ga-Rb	B
P ₂ - C ₁	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₂ - C ₂	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₂ - C ₃	<u>Marinho</u>	<u>Marinho</u>	<u>Marinho</u>	Água doce	<u>Marinho</u>
P ₂ - C ₄	Água doce	<u>Marinho</u>	Água salobra	<u>Marinho</u>	Água doce
P ₂ - C ₅	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₂ - C ₆	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₂ - C ₇	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₂ - C ₈	Água doce	<u>Marinho</u>	Água doce	<u>Marinho</u>	Água doce
P ₂ - C ₉	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₂ - C ₁₀	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₂ - C ₁₁	<u>Marinho</u>	<u>Marinho</u>	<u>Marinho</u>	<u>Marinho</u>	<u>Marinho</u>
P ₂ - C ₁₂	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₂ - C ₁₃	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₂ - C ₁₄	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₂ - C ₁₅	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₂ - C ₁₆	Água doce	Água doce	Água doce	<u>Marinho</u>	Água doce
P ₂ - C ₁₇	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₂ - C ₁₈	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₂ - C ₁₉	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₂ - C ₂₀	<u>Marinho</u>	<u>Marinho</u>	<u>Marinho</u>	Água doce	<u>Marinho</u>
P ₂ - C ₂₁	Água doce	Água doce	Água doce	<u>Marinho</u>	Água doce

Tabela 9 - Resultados obtidos pela aplicação dos parâmetros B-V , Ga-B, B-K₂O, B-Ga-Rb e B à caracterização do ambiente de deposição das amostras do perfil 3 (Km 19).

AMOSTRAS	B-V	Ga-B	B-K ₂ O	B-Ga-Rb	B
P ₃ - C ₁	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₃ - C ₂	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₃ - C ₃	Água doce	<u>Marinho</u>	Água salo bra	Água doce	Água doce
P ₃ - C ₄	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₃ - C ₅	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₃ - C ₆	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce	Água doce
P ₃ - C ₇	Água doce	<u>Marinho</u>	Água doce	Água doce	Água doce
P ₃ - C ₈	<u>Marinho</u>	<u>Marinho</u>	Água salo bra	<u>Marinho</u>	<u>Marinho</u>
P ₃ - C ₉	Água doce	<u>Marinho</u>	Água doce	Água salo bra	Água salo bra

De um modo geral, portanto, os resultados fornecidos com o uso de parâmetros geoquímicos são compatíveis com aqueles obtidos pelos estudos geológicos e paleontológicos. Para se verificar, porém, se esta compatibilidade também ocorre a nível de detalhe, é necessária a realização de um estudo paleontológico de detalhe dos sedimentos amostrados, para verificar se todos os níveis aqui classificados como marinhos e de água doce apresentam realmente características faunísticas e florísticas características desses ambientes. Sugere-se a realização futura desse estudo para determinar em definitivo a validade da aplicação de parâmetros geoquímicos à determinação de paleoambientes.

7 CONCLUSÕES

Os pelitos dos perfis Carolina, Morro Pelado e Km 19, pertencentes a parte média e superior da Formação Pedra de Fogo, são compostos predominantemente por ilita e dolomita e, subordinadamente, por smectita, calcita, quartzo e feldspato potássico. De um modo geral, o teor de ilita aumenta em direção ao topo da formação, ao mesmo tempo em que diminui o teor de carbonatos.

Os elementos B, Co, Cr, Cu, Ga, K, Ni, Pb, Rb e V estão fixados preferencialmente na ilita. B, Ga e V ocupam, provavelmente, posições definidas dentro da estrutura do mineral em substituição ao alumínio. O Rb também ocupa uma posição estrutural, porém em substituição ao potássio. Co, Cr, Cu, Ni e Pb são fixados no mineral, mas provavelmente através de processos de adsorção. É possível, porém, que a distribuição das cinco últimos elementos citados seja pelo menos em parte controlada por óxidos de ferro.

O Mn é fixado preferencialmente nos carbonatos, aparentemente, em substituição ao magnésio da dolomita. Os elementos Li, P, Sr e Zn mostram apenas uma leve preferência pela ilita, devendo a distribuição do Li e do Zn ser controlada em parte pelo conteúdo de smectita das amostras estudadas. As distribuições do P e do Sr parecem ser influenciadas, por outro lado, pelas variações de salinidade do meio, ocorridas durante a deposição das rochas estudadas.

Com exceção do potássio e do boro, cujos teores são comparáveis aos das respectivas médias mundiais, todos os outros elementos determinados apresentam teores abaixo das respectivas médias mundiais de seus teores em folhelhos. Comparados com essas médias, Co, Ni, Pb e Sr são fortemente empobrecidos nas amostras estudadas, Cr, Cu, Ga, Mn, P, V e Zn são medianamente empobrecidos e Ba, Li e Rb são pouco empobrecidos. Os baixos teores de alguns elementos são consequentes da presença de carbonatos nas amostras estudadas. Todavia, para a maioria dos elementos a explicação para o empobrecimento está provavelmente relacionada à baixa salinidade do ambiente deposicional, considerando que as médias mundiais são fortemente influenciadas pela maior abundância de folhelhos marinhos, os quais apresentam teores de elementos

traços via de regra mais acentuados que folhelhos de água doce.

Os dados obtidos com a utilização dos parâmetros B-V, Ga-B, B-K₂O, B-Ga-Rb e o teor de B indicam que a salinidade do ambiente deposicional variou dentro de amplos limites durante a sedimentação das rochas estudadas. De acordo com esses dados, a seqüência estudada constitui-se de intercalações de sedimentos depositados em ambiente marinho e de água doce, com acentuada predominância do segundo. As intercalações de sedimentos marinhos são mais frequentes na base do pacote sedimentar estudado, tornando-se raras em direção ao topo, onde predominou um ambiente tipicamente de água doce.

Os parâmetros utilizados mostraram uma boa concordância entre si. Os resultados obtidos na sua aplicação mostram também excelente concordância com o modelo geral para a deposição da Formação Pedra de Fogo deduzidos a partir de dados geológicos e paleontológicos por diversos autores.

Tendo em vista que os dados paleontológicos sobre as amostras estudadas ainda são insatisfatórios com respeito ao seu grau de detalhamento, conclui-se que a acurácia das determinações ainda não pode ser definitivamente testada. Recomenda-se, portanto, para que este teste definitivo possa ser realizado, um estudo paleontológico detalhado da seqüência estudada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, G.A. - 1964 - Semi-detelhe da Região de Sudoeste de Balsas; Relatório 21 BM. Belém, DIREX/RENOR, PETROBRÁS, 40 p.
- BARBOSA, O.; GOMES, F.A. - 1957 - Carvão Mineral na Bacia Tocantins-Araguaia. Boletim do Dep. Nac. de Prod. Mineral, nº 174, 35 p.
- BRADACS, L.K.; ERNST, W. - 1956 - Geochemische Korrelationen im Steinkohlenbergbau. Naturwiss. 10(45):33-38.
- BREHLER, B.; WEDEPOHL, K.H. - 1972 - Zinc. In: Wedepohl, K.H. Handbook of Geochemistry. Berlin, Springer - Verlag. v. II-2. p. irreg.
- BRINKMANN, R.; DEGENS, E. - 1956 - Die geochemische Verteilung einiger Elements im Ruhrkarbon. Naturwissenschaften. 43:56-65.
- BROCKAMP, O. - 1973 - Borfixierung in authigenen und detritischen Tonen. Geoch. Cosmoch. Acta. 37:1339-1351.
- BRUNTON, G. - 1955 - Vapor pressure glycolation of oriented clay minerals: Am Mineralogist 40:124-126.
- CHRIST, C.L.; HARDER, H. - 1969 - Boron. In: Wedepohl, K.H. Handbook of Geochemistry. Berlin, Springer - Verlag. v. I-2. p. irreg.
- COCCO, G.; FANFANI, L.; ZANAZZI, P.F.; HEIER, K.S.; BILLINGS, G.K. - 1969 - Lithium. In: Wedepohl, K.H. Handbook of Geochemistry. Berlin, Springer - Verlag. v. I-2. p. irreg.
- COCCO, G.; FANFANI, L.; ZANAZZI, P.F.; HEIER, K.S.; BILLINGS, G.K. - 1972 - Ruididium. In: Wedepohl, K.H. Handbook of Geochemistry. Berlin, Springer - Verlag. v. II-3 p. irreg.
- COCCO, G.; FANFANI, L.; ZANAZZI, P.F.; HEIER, K.S.; BILLINGS, G.K. - 1974 - Potassium - In: Wedepohl, K.H. Handbook of Geochemistry. Berlin, Springer - Verlag. v. II-3. p. irreg.
- CUNHA, F.M.B. - 1964 - Geologia do Sudeste de Balsas; Relatório 224 M. Belém, DIREX/RENOR, PETROBRÁS, 46 p.
- CURTIS, C.D. - 1964 - Studies on the use of boron as a paleoenvironmental indicator. Geoch. Cosmoch. Acta. 28:1125-1137.

- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMANN, J. - 1972 - Rock-Forming Minerals; Ortho- and Ring Silicates. Londres. Longmann v.1 333 p.
- DEGENS, E.T.; WILLIAMS, E.G.; KEITH, M.L. - 1957 - Environmental studies of Carboniferous sediments. Part. I; Geochemical criteria for differentiating marine and fresh-water shales. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol. 41:2427-2455.
- DEGENS, E.T.; WILLIAMS, E.G.; KEITH, M.L. - 1958 - Environmental studies of Carboniferous sediments. Part. II: Application of Geochemical criteria. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol. 42:981-997.
- DIEULFAIT, L. - 1877 - L'acide borique. Ann. Chim. et Phys. 5(12):318.
- ERNST, W. - 1963 - Diagnose der Salinitätsfazies mit Hilfe des Bors. Fortschr. Geol. Rhenld. u. Westf. 10:253-266.
- ERNST, W.; KREJCI-GRAF, K.; WERNER, G. - 1958 - Parallelisierung von Leithorizonten im Ruhrkarbon mit Hilfe des Bor-Genaltes. Geoch. Cosmoch. Acta. 14:211-222.
- EVANS, Jr., H.T.; LANDERGREN, S. - 1972 - Vanadium. In: Wedepohl, K.H. Handbook of Geochemistry. Berlin, Springer Verlag. v. II-2. p. irreg.
- FARIA, A. - 1964 - Levantamento Geológico Detalhado das Áreas de Natal e Norte de Teresina-PI; Relatório 212M. Belém, DIREX/RENOR, PETROBRÁS. 31 p.
- FARIA Jr., L.E.C. - ¹⁹⁷⁸1980 - Estudo sedimentológico da Formação Pedra de Fogo - Permiano Bacia do Maranhão; Tese de Mestrado. Belém, UFPa-NCGG. 57 p.
- FISCHER, K.; PUCHELT, H. - 1972 - Barium. In: Wedepohl, K.H. Handbook of Geochemistry. Berlin, Springer - Verlag. v. II-3. p. irreg.
- FLEET, M.E.L. - 1965 - Preliminary investigations into the sorption of boron by clay minerals. Clay Minerals. 6:3-16.
- FREDERICKSON, A.F. - 1962 - Partition coefficients - New Tool for studying Geological Problems. Bull. Amer. Assoc. Petr. Geol. 46:518-528.
- FREDERICKSON, A.F.; REYNOLDS, R.C. - 1960 - Geochemical method

- for determination of paleosalinity. *Clay Minerals*. 8:203-213.
- GOLBERG, E.D.; ARRHENIUS, G.O.S. - 1958 - Chemistry of Pacific Pelagic sediments. *Geoch. Cosmoch. Acta*. 13:153-212.
- GOLDSCHMIDT, V.M.; PETERS, K. - 1932 - Zur Geochemie des Bors I und II. *Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math. Phys.* 2:402-528.
- GOTTARDI, G.; BURTON, J.D.; CULKIN, F. - 1970 - Gallium. In: Wedepohl, K.H. *Handbook of Geochemistry*. Berlin, Springer - Verlag. v. II-2, p. irreg.
- HARDER, H. - 1959 - Beitrag zur Geochemie des Bors. II: Bor in Sedimenten. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. phys.* 6:123-183.
- HARDER, H. - 1961 - Einbau des Bors in detritische Tonminerale. *Geoch. Cosmoch. Acta*. 21:234-294.
- HARDER, H. - 1963 - Inwieweit ist das Bor ein marines Leitelement? *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.* 10:239-252.
- HEIER, K.S.; ADAMS, J.A.S. - 1969 - The Geochemistry of the alkali metals. *Phys. Chem. Earth*. 5:253-381.
- HEM, J.D. - 1977 - Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. *Geoch. Cosmoch. Acta*. 4:527-538.
- KEITH, M.L.; BYSTROM, A.M. - 1959 - Comparative analysis of marine and fresh-water shales. *State Univ. Mineral Ind. Expt. Sta. Bull.* 26(2):103-117.
- KRAUSKOPF, K.B. - 1956 - Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water. *Geoch. Cosmoch. Acta*. 9:1-32B.
- LANDERGREN, S. - 1945 - Contribution to the Geochemistry of Boron II. The boron cycle in the upper lithosphere. *Ark. Chem. Miner. Geol.* 19A:1-31.
- LAWRENCE, J.R.; TAYLOR, H.P. - 1971 - Deuterium and oxygen-18 correlation; Clay minerals and hydroxides in Quaternary soils compared to meteoric waters. *Geoch. Cosmoch. Acta*. 35:993-1003.
- LERMAN, A. - 1966 - Boron in clays and estimation of paleosalinities. *Sedimentology*. 6:267-286.
- LEVINSON, A.A.; LUDWICK, J.C. - 1966 - Speculation on the incorporation of boron into argillaceous sediments. *Geoch.*

Cosmoch. Acta. 30:855-861.

- LINS, C.A.C.; LIMA, E.A.M. - 1978 - O boro como elemento indicador de paleosalinidade na Bacia Sedimentar do Parnaíba. In: XXX Congresso Brasileiro de Geologia; resumo das comunicações, Recife, Soc. Bras. Geol. p. 214.
- MABESOONE, J.M. - 1977 - Paleozoic-Mesozoic Deposits of the Piauí-Maranhão Syncline (Brazil): Geological History of a Sedimentary Basin. Sedimentary Geology. 19:7-38.
- MELO, M.T.; PRADO, G.O. - 1968 - Geologia da Região Sudeste de São Raimundo das Mangabeiras-Maranhão; Relatório 297M. Belém, DIREX/RENOR, PETROBRÁS. 37 p.
- MESNER, J.C.; WOOLDRIDGE, L.C. - 1962 - Maranhão Basin Study Revision, Relatório 205 M. Belém, DIREX/RENOR, PETROBRÁS. 3v.
- MOORE, B. - 1964 . Geological Reconnaissance of the Southern Margin of the Maranhão Basin; Relatório 216 M. Belém, DIREX/RENOR, PETROBRÁS. 46 p.
- NORTHFLEET, A.A. - 1965 - Semi-detelhe da Região Noroeste do Alto Parnaíba; Relatório 240 M. Belém, DIREX/RENOR, PETROBRÁS. 52p.
- OJEDA, H.A.; BEMBOM, F.C. - 1966 - Mapeamento geológico em semi-detelhe do Sudoeste de Riachão; Relatório 260 M. Belém, DIREX-RENOR, PETROBRÁS. 67 p.
- OJEDA, H.A.; PERILLO, I.A. - 1967 - Geologia do Sudoeste de Carolina; Relatório 270 M. Belém, DIREX/RENOR, PETROBRÁS. 53 p.
- OLIVEIRA, M.A. - 1961 - Reconhecimento geológico no Flanco Oeste da Bacia do Maranhão; Relatório 171. Belém, DIREX/RENOR, PETROBRÁS, 77 p.
- PLUMMER, F.B. - 1946 - Report on Maranhão - Piauí Geosyncline; Relatório 1M. Belém, DIREX/RENOR, PETROBRÁS. 83 p.
- PORRENGA, D.H. - 1963 - Bor in Sedimenten als Indiz für den Salinitätsgrad. Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf. 10:267-270.
- POTTER, P.E.; SHIMP, N.F.; WITTERS, J.W. - 1963 - Trace elements in marine and fresh-water argillaceous sediments. Geoch. Cosmoch. Acta. 27:669-694.
- REYNOLDS Jr., R.C. - 1965 - The concentration of boron in Precambrian seas. Geoch. Cosmoch. Acta. 29:1-16.
- RONOV, A.B. - 1958 - Organic carbon in sedimentary rocks (in

- relation to the presence of petroleum). *Geochemistry*, 5:510-522.
- SAHAMA, Th. G. - 1945 - Spurenelemente der Gesteine im südlichen Finnisch-Lappland. *Bull. Comm. Géol. Finl.* 135: 39-45.
- SAHL, K.; DOE, B.R.; WEDEPOHL, K.H. - 1970 - Lead. In: Wedepohl K.H. *Handbook of Geochemistry*. Berlin, Springer - Verlag. v. II - 4 p. irreg.
- SAVIN, S.M.; EPSTEIN, S. - 1970 - The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geoch. Cosmoch. Acta.* 34:25-42.
- SCHROLL, E. - 1976 - *Analytische Geochemie*. Stuttgart. Ferdinand Enke Verlag. 374 p.
- SPEARS, D.A. - 1974 - Relationship between water-soluble cations and paleosalinity. *Geoch. Cosmoch. Acta.* 38:567-575.
- TUREKIAN, K.K. - 1974 - The Oceans, Streams, and Atmosphere. In: Wedepohl, K.H. *Handbook of Geochemistry*. Berlin, Springer Verlag. 297-323.
- TUREKIAN, K.K.; WEDEPOHL, K.H. - 1961 - Distribution of the Elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 72:175-192.
- WALKER, C.T. - 1962 - Separation techniques in sedimentary geochemistry illustrated by studies of boron. *Nature.* 194:1073-1074.
- WALKER, C.T.; PRICE, N.B. - 1963 - Departure Curves for computing paleosalinity from boron in illites and shales. *Bull. Amer. Ass. Petr. Geol.* 47(5):833-841.
- WARSHAW, C.M.; ROY, R. - 1961 - Classification and a scheme for the identification of layer silicates: *Geol. Soc. Am. Bull.* 72(10):1455-1492.
- WEDEPOHL, K.H. - 1971 - *Geochemistry*. New York, Holt, Rinehart and Winston, Inc. 231 p.
- WHITTAKER, E.J.W.; MUNTUS, R. - 1970 - Ionic radii for use in geochemistry. *Geoch. Cosmoch. Acta.* 34:945-956.
- ZEMANN, J.; WEDEPOHL, K.H. - 1970 - Cooper. In: Wedepohl, K.H. *Handbook of Geochemistry*. Berlin, Springer-Verlag. v.II-2. p. irreg.