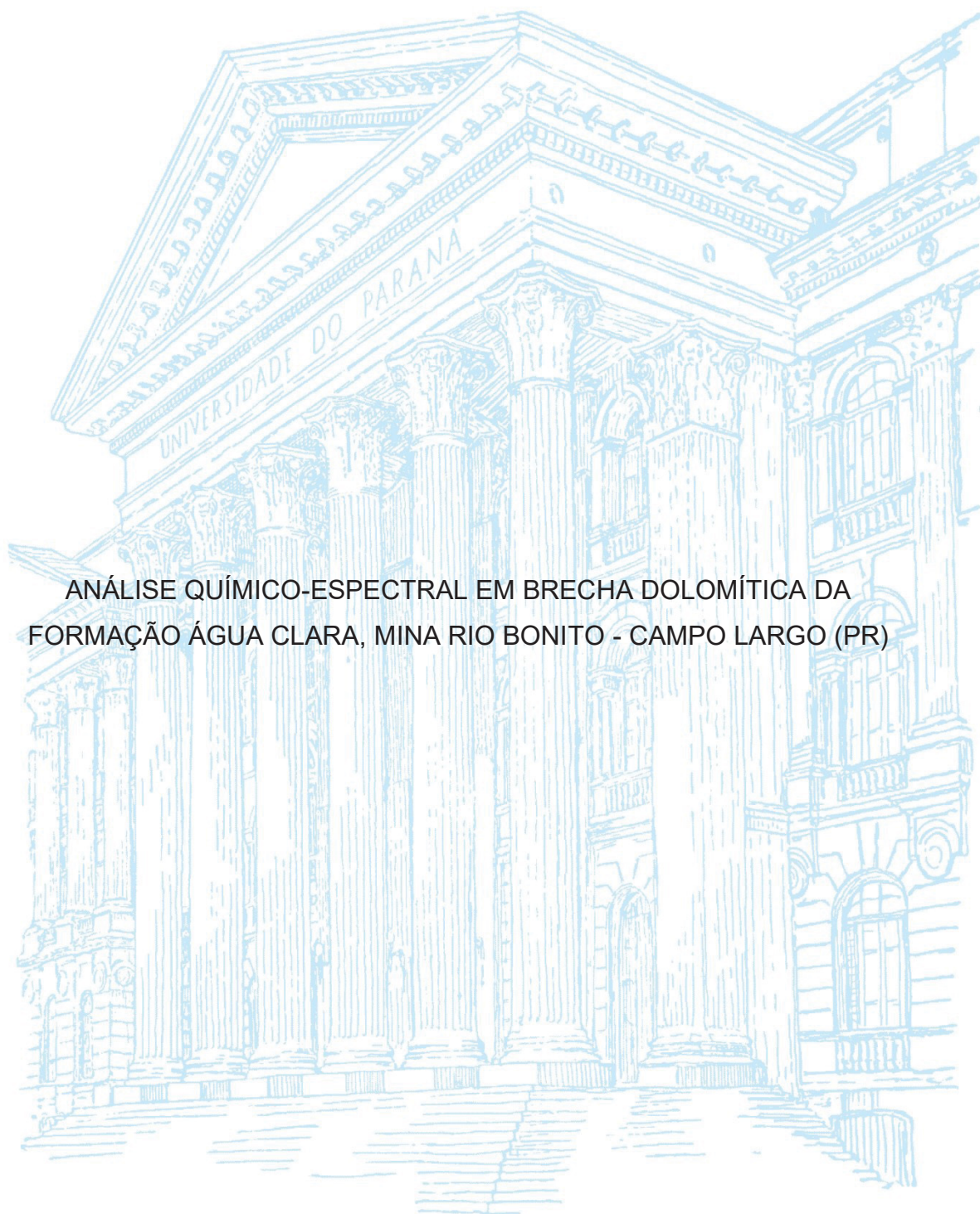


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MURILO HENRIQUE TAQUES CAMARGO



ANÁLISE QUÍMICO-ESPECTRAL EM BRECHA DOLOMÍTICA DA  
FORMAÇÃO ÁGUA CLARA, MINA RIO BONITO - CAMPO LARGO (PR)

CURITIBA  
2022

MURILO HENRIQUE TAQUES CAMARGO

ANÁLISE QUÍMICO-ESPECTRAL EM BRECHA DOLOMÍTICA DA  
FORMAÇÃO ÁGUA CLARA, NA MINA RIO BONITO – CAMPO LARGO (PR)

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do grau de Mestre em Geologia Exploratória, no Programa de Pós-Graduação em Geologia do Setor de Ciências da Terra da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Saulo Pomponet Oliveira

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristina Valle Pinto-Coelho

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Camargo, Murilo Henrique Taques.

Análise químico-espectral em brecha dolomítica da formação Água Clara – Mina Rio Bonito – Campo Largo - Paraná. / Murilo Henrique Taques Camargo. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Saulo Pompenet Oliveira.

Coorientadora: Profa. Dra. Cristina Valle Pinto-Coelho.

1. Geologia. 2. Rochas. 3. Brechas (Geologia) - Paraná. 4. Campo Largo (PR). I. Oliveira, Saulo Pompenet. II. Pinto-Coelho, Cristina Valle. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Geologia. IV. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Júnior CRB-9/1797



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO GEOLOGIA -  
40001016028P5

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação GEOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MURILO HENRIQUE TAQUES CAMARGO** intitulada: **ANÁLISE QUÍMICO-ESPECTRAL EM BRECHA DOLOMÍTICA DA FORMAÇÃO ÁGUA CLARA, MINA RIO BONITO - CAMPO LARGO (PR)**, sob orientação do Prof. Dr. SAULO POMPONET OLIVEIRA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 15 de Setembro de 2022.

Assinatura Eletrônica

27/09/2022 15:31:51.0

SAULO POMPONET OLIVEIRA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

28/09/2022 10:56:09.0

ELEONORA MARIA GOUVÊA VASCONCELLOS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

27/09/2022 15:54:22.0

CAROLINE LESSIO CAZARIN

Avaliador Externo (PETRÓLEO BRASILEIRO SA)

---

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA-CENTRO POLITÉCNICO-UFPR - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3365 - E-mail: posgeol@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 225335

**Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 225335**



## AGRADECIMENTOS

Sou grato primeiramente a meus pais, Luiz e Margarete, pelo apoio e suporte de sempre. Este trabalho jamais seria possível sem a confiança e incentivo de vocês ao longo de todos esses anos;

a meu orientador Prof. Dr. Saulo Oliveira Pomponet, pelo apoio, dedicação e suporte em todos os momentos de dúvidas;

à minha coorientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristina Valle Pinto-Coelho, pela confiança, amizade e por ser um grande exemplo profissional;

especialmente à Marcella, pelos momentos de amparo, apoio, e principalmente, pela paciência. Nossas discussões acadêmicas nos momentos de lazer são sempre produtivas e me fazem evoluir;

ao meu grande amigo André Davi Ferreira. Obrigado pela companhia, pelo suporte técnico, mas principalmente, obrigado pela amizade;

à equipe do VizLab da Unisinos, especialmente à Doutoranda Tainá Guimarães e ao Prof. Dr. Maurício Veronez, pelo auxílio na coleta de dados hiperespectrais e geração de modelos tridimensionais;

à CAPES-DS pela concessão da bolsa de estudos, apoiando a pesquisa; aos meus colegas Lorena Alfaro e Jeasy P. de Assis pelo auxílio nos trabalhos de campo e no tratamento dos dados;

à geóloga Dr<sup>a</sup>. Caroline Cazarin, pelo ímpeto na produção de ciência e apoio incondicional às pesquisas nacionais;

à minha família pelo apoio em momentos difíceis e pelas alegrias divididas: Isabelle, Anna, Sérgio, João Victor, Tassiana e Carla;

ao Engenheiro Osvaldo Lameiras Claus (Companhia de Cimentos Itambé) pela liberação de acesso e atenção durante as visitas à Mina Rio Bonito;

ao Prof. Dr. Leonardo E. Lagoeiro pelo empréstimo do scanner e de recurso para a etapa de campo;

ao CRTI pela realização das análises, especialmente ao técnico Vinicius Guimarães, pela qualidade e profissionalismo na coleta dos dados;

à UFPR e ao Departamento de Pós-Graduação em Geologia pela atenção e contribuição para a realização deste trabalho.

## RESUMO

As rochas carbonáticas são importantes objetos de estudo, pois atuam como reservatórios de óleo e gás natural e são associados a mineralizações. Uma forma de estudar e caracterizar processos atuantes nessas rochas, como a dolomitização, é a partir da análise hiperespectral na região do infravermelho próximo. Estudos anteriores comumente utilizam amostras sintéticas ou preparadas em laboratório, para analisar parâmetros isolados, como granulometria ou relação Ca/Mg, desconsiderando a assinatura original da rocha. Esse estudo caracteriza a assinatura hiperespectral de amostras naturais de brecha dolomítica, livre de alteração intempérica, utilizando um espectrorradiômetro não-imageador, com o objetivo de determinar a influência de fatores físicos e químicos no estudo hiperespectral. Para entender a influência química, foi utilizada a técnica de microsonda eletrônica de modo complementar à análise de difratometria de raios X, enquanto a influência física foi analisada a partir da cor e granulometria dos carbonatos. São descritos os parâmetros de posição, amplitude, *full-width half maximum* e assimetria para as bandas de absorção características do íon carbonato entre 2320 nm e 2340 nm, na região do infravermelho-próximo (1000 nm - 2500 nm). Nessas análises surgem correlações positivas entre: posição/Ca ( $R^2 = 0,81$ ); granulometria/amplitude ( $R^2 = 0,84$ ); e granulometria/assimetria ( $R^2 = 0,60$ ), enquanto a principal correlação negativa ocorre entre o *full-width half maximum*/granulometria ( $R^2 = 0,60$ ). Outras bandas de absorção também ocorrem no espectro, causadas pela presença de água molecular, Fe e Mn nestes carbonatos. O íon  $Fe^{2+}$  ocorre substituindo os íons  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  na estrutura cristalina da dolomita em sela, enquanto o  $Mn^{2+}$  é identificado próximo a 380 nm na calcita.

**Palavras-chave:** Análise hiperespectral; brecha dolomítica; dolomitização; infravermelho-próximo.

## ABSTRACT

The carbonate rocks are important objects of study in the oil and mineral industry, as they occur as reservoirs and present mineralization processes. A great technique to characterize processes in these rocks, such as dolomitization, is the hyperspectral analysis in the short-wave infrared. In previous studies, synthetic or laboratory-prepared samples were commonly analyzed for isolated parameters, such as granulometry or Ca/Mg ratio, disregarding the original rock signature. Here, hyperspectral signatures of natural non-weathered dolomitic breccia samples were determined using a non-imaging spectroradiometer to determine the influence of physical and chemical factors in hyperspectral studies. In addition to the X-ray diffractometry analysis, electron probe microanalysis was applied to the dolomitic breccia samples to better understand chemical influences on such studies. Physical influences were studied from chromatic, and granulometric aspects of the carbonates. Position, depth, full-width half maximum, and, asymmetry were the parameters described for characteristic absorption bands of the carbonate ion between 2320 nm and 2340 nm in the shortwave infrared region (1000 nm - 2500 nm). Positive correlations were observed between position/Ca ( $R^2 = 0.81$ ); granulometry/depth ( $R^2 = 0.84$ ); and granulometry/asymmetry ( $R^2 = 0.60$ ), while a main negative correlation was found between the full-width half maximum/granulometry ( $R^2 = 0.60$ ). Additional absorption bands were also present, due to the presence of molecular water, Fe, and Mn in the carbonate. In the crystal structure of the saddle dolomite the  $Fe^{2+}$  substitutes for  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$ , while  $Mn^{2+}$  was identified near 380 nm in calcite.

**Keywords:** Hyperspectral analysis; dolomitic breccia; dolomitization; shortwave infrared.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Figura de localização da Mina Rio Bonito – Campo Largo (PR). ..... 14
- Figura 2.** Contexto geotectônico regional. **A** – Extensão da Província Mantiqueira do Sul da Bahia, ao Rio Grande do Sul. Retângulo branco – área de estudo. **B** – Cinturão Ribeira, na porção central da Província Mantiqueira, leste paranaense. Retângulo branco – Área de estudo. **C** – Mina Rio Bonito, localizada na porção sul da Formação Água Clara, próximo das zonas de cisalhamento Morro Agudo e Lancinha. Fonte: Modificado de Pinto-Coelho et al. 2019a..... 16
- Figura 3.** Principais zonas de cisalhamento regionais: Lancinha, Morro Agudo e Falha do Cerne, com destaque para MRB (Retângulo vermelho). Z.C. = Zona de Cisalhamento..... 18
- Figura 4.** Espectro eletromagnético apresentando faixa de raios gama, raios X, ultravioleta, espectro visível (entre  $4 \times 10^{-5}$  e  $7 \times 10^{-5}$  cm), infravermelho, radar, micro-ondas, ondas de televisão e rádio. Destaque para os raios X, que variam de  $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  cm, em verde e destaque em vermelho para o infravermelho ( $7,5 \times 10^{-5}$  a  $10^{-2}$  cm). Fonte: Britannica (2019). ..... 20
- Figura 5.** Representação de um tubo de raios X. O filamento de tungstênio se aquece e faz com que elétrons sejam vaporizados. A diferença de potencial entre filamento e alvo de metal induz os elétrons em direção ao alvo (metal puro). A produção de raios X ocorre com o choque dos elétrons no metal, após atravessarem a janela de berilo. Fonte: modificado de Klein e Dutrow (2009). ..... 21
- Figura 6.** Representação esquemática do sistema de Microsonda Eletrônica por WDS. O sistema (i) elétron-óptico é representado pelas bombas de íons, fonte de elétrons e estabilizador de feixe. O sistema (ii) óptico é representado pela câmera com dispositivo de carga acoplada e pela objetiva reflectiva, enquanto o sistema (iii) de raios X é representado pelo detector de WDS e pelos cristais de difração, responsáveis por amplificar os comprimentos de onda para detecção. Fonte: traduzido de Rinaldi e Llovet (2015). ..... 24
- Figura 7.** Contexto geotectônico regional. **(A)** Extensão da Província Mantiqueira entre o leste e extremo sul do Brasil. Destaque em vermelho para a área de estudo. **(B)** Porção Central da Província Mantiqueira, na porção leste do estado do Paraná. Destaque para a Mina Rio Bonito inserida na porção sul da Formação Água Clara, corpos ígneos da região e principais zonas de cisalhamento. Retângulo vermelho: Mina Rio Bonito. Mapa geológico baseado em Campanha et al. (2008). ..... 36
- Figura 8.** **(A)** Afloramento de brecha dolomítica, com cerca de 20 m de largura, limitada por falhas transpressivas (N50W/50SW) no mármore calcítico. Área 1: destaque para contato entre brecha dolomítica e mármore calcítico (retângulo amarelo). **(B)** Área 1: contato entre brecha dolomítica e mármore calcítico limitado por falha (N30E/65NW) com geração de cataclasito. .... 37
- Figura 9.** **(A)** Momento da leitura hiperespectral em amostra de brecha dolomítica com espectrorradiômetro Spectral Evolution SR-3500 ® e geração dos resultados hiperespectrais no software DarWinSP. **(B)** Detalhe do feixe de luz do aparelho atingindo amostra com cerca de 2 cm de diâmetro. .... 39
- Figura 10.** **(A)** Definições das características de absorção no espectro: Posição, Amplitude (Depth – em vermelho), Full Width Half Maximun (FWHM – em verde) e

Assimetria, representada pelo logaritmo da razão entre as áreas B (cinza claro) e A (cinza escuro). Fonte: modificado de Van der Meer (1995)..... 41

**Figura 11.** (A) Brecha dolomítica com destaque para as fases Dol1 (cinza-escuro), Dol2 (castanho-amarelado) e CalF (branco). (B) Brecha dolomítica em afloramento com cavidades centimétricas associadas (setas vermelhas). (C) Seção petrográfica de brecha dolomítica, com destaque para Dol1 (clastos), Dol2 (dolomita em sela de preenchimento) e CalF (preenchimento). Polarizadores paralelos. (D) Seção petrográfica de brecha dolomítica com destaque para Dol1 (clastos), Dol2 (dolomita em sela de preenchimento) e CalF (preenchimento). Polarizadores cruzados. As características petrográficas dos tipos texturais de carbonatos são apresentados na Tabela 1..... 43

**Figura 12.** Distribuição das fases Dol1 e Dol2 em função de estequiometria (Mol%CaCO<sub>3</sub>) e grau de ordenamento. Destaque para os dados agrupados de Dol1 (laranja). As variações para grau de ordenamento, para Dol1 e Dol2 situam-se entre: 0.740 e 0.742, enquanto as variações na estequiometria para Dol1 variam entre: 50.37 e 52.78Mol%CaCO<sub>3</sub>; para Dol2 esses valores encontram-se entre 50.14 e 54.72Mol%CaCO<sub>3</sub>..... 44

**Figura 13.** Gráficos de correlação entre (A) CaO-MgO (linha cinza marca o valor de 18 wt.%CaO) e (B) FeO-MgO em wt.%, e histogramas de distribuição dos valores médios de (C) CaO, MgO, FeO e MnO em escala logarítmica, destacando os diferentes teores entre as fases, e (D) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, SrO, BaO e Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para as fases Dol1, Dol2 e CalF..... 46

**Figura 14.** (A) Imageamento por elétrons retroespalhados das fases Dol2 e CalF. Mapas químicos das fases Dol2 e CalF, com distribuição de (B) Ca, (C) Mg, (D) Fe, e (E) Mn, das fases Dol2 e CalF. Setas destacam a fase CalF com altas concentrações de Ca (B) e Mn (E), e baixos valores de Mg (C) e Fe (D)..... 46

**Figura 15.** (A) Espectro com o contínuo removido da fase Dol1, com bandas de absorção a 370 nm, 1420 nm, 1920 nm, 2320 nm e 2480 nm. (B) Espectros com o contínuo removido das fases Dol1, Dol2 e CalF. Picos em Dol2 e CalF ocorrem a: 380 nm, 650 nm, 1420 nm, 1920 nm, 2320 nm, 2340 nm e 2480 nm. (C) Espectros com o contínuo removido da fase Dol2 e em cavidade com porosidade associada (vug). (D) Correlação positiva entre Granulometria e Amplitude (E) Correlação negativa entre Granulometria e Assimetria, indicando correlação negativa; (F) Correlação positiva entre Granulometria e FWHM. .... 49

**Figura 16.** Gráficos de correlação com equação da reta de tendência e valores de R<sup>2</sup>: (A) Correlação negativa entre Amplitude e FWHM; (B) Correlação negativa entre FWHM e Assimetria; (C) Correlação positiva entre Amplitude e Assimetria; (D) Correlação positiva entre FeO (wt%) e Assimetria; (E) Correlação positiva entre CaO (wt%) vs Posição; (F) Correlação negativa entre MgO (wt%) e Posição..... 51



**Figura 17.** Esquema das principais bandas de absorção nas fases texturais de carbonatos estudados. Entre 350 nm e 1000 nm, ocorrem bandas associadas ao  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  presente nas fases Dol1 e Dol2, e  $\text{Mn}^{2+}$  presente na fase CalF. Bandas de absorção na faixa entre 1200 nm e 1300 nm indicam substituição do íon  $\text{Ca}^{2+}$  pelo íon  $\text{Fe}^{2+}$  na estrutura cristalina da dolomita (1200 nm) e calcita (1300 nm). Bandas de absorção relacionadas a presença de água ocorrem nas faixas de 1400 nm ( $\text{OH}^-$ ) e 1900 nm ( $\text{H}_2\text{O}$ ). As bandas de absorção associadas ao íon carbonato -  $(\text{CO}_3)^{2-}$  variam entre 2320 nm e 2340 nm, sendo associadas à dolomita e calcita, respectivamente. Uma segunda banda vibracional, associada ao íon, ocorre próxima de 2480 nm. Posições das bandas baseadas em: Hunt (1970); Gaffey (1985; 1986); Clark (1999); Zaini et al. (2012; 2014).  
..... 58

**Figura 18.** Matriz de correlação para os parâmetros petrográficos, cristalográficos, químicos e hiperespectrais. O esquema de cores representa o coeficiente de Pearson, que varia entre -1 a 1, indicando correlações negativas e positivas perfeitas, respectivamente. Valores próximos de zero não apresentam correlações. As principais correlações são destacadas através de seus valores de  $R^2$ , abaixo da diagonal principal da matriz, sendo: Granulometry vs Asymmetry ( $R^2=0.60$ ); Granulometry vs Depth ( $R^2=0.84$ ); Granulometry vs FWHM ( $R^2=0.60$ ); Position vs CaO ( $R^2=0.81$ ); Position vs MgO ( $R^2=0.77$ ); Asymmetry x FeO ( $R^2=0.32$ ); Depth vs Asymmetry ( $R^2=0.36$ ); Depth vs FWHM ( $R^2=0.43$ ).  
..... 60

## SUMÁRIO

<b>1. CAPÍTULO I.....</b>	<b>11</b>
1.1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	11
1.2 INTRODUÇÃO.....	11
1.3 JUSTIFICATIVA.....	12
1.4 OBJETIVOS.....	13
1.4.1 Objetivos específicos .....	13
1.5 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....	13
<b>2. CAPÍTULO II.....</b>	<b>14</b>
2.1 CONTEXTO GEOLÓGICO .....	14
2.1.1 Geologia Regional .....	14
2.1.2 Geologia Local: Mina Rio Bonito.....	17
<b>3. CAPÍTULO III.....</b>	<b>19</b>
3.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	19
3.1.1 Difractometria de raios X .....	19
3.1.2 Microsonda Eletrônica.....	22
3.1.3 Análise hiperespectral SWIR (shortwave infrared).....	24
<b>4. CAPÍTULO IV .....</b>	<b>26</b>
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS .....	26
4.1.1 Revisão bibliográfica .....	26
4.1.2 Levantamento de campo.....	26
4.1.3 Análise petrográfica .....	27
4.1.4 Difractometria de raios X .....	27
4.1.5 Microsonda Eletrônica.....	28
4.1.6 Análise hiperespectral.....	29
<b>5. CAPÍTULO V – “The influence of physical and chemical parameters on hyperspectral (SWIR) characterization of dolomitic rocks: a case study in Rio Bonito Quarry, Brazil” .....</b>	<b>31</b>
5.1 AGRADECIMENTOS.....	31

5.2	RESUMO .....	31
5.3	INTRODUÇÃO .....	32
5.4	CONTEXTO GEOLÓGICO .....	34
5.5	MATERIAIS E MÉTODOS .....	37
5.5.1	Análise por difratometria de raios X .....	38
5.5.2	Análise por microsonda eletrônica .....	38
5.5.3	Aquisição dos espectros de reflexão SWIR .....	38
5.5.4	Processamento de dados espectrais e parâmetros de análise .....	40
5.6	RESULTADOS.....	41
5.6.1	Aspectos petrográficos .....	41
5.6.2	Difratometria de raios X (DRX) .....	44
5.6.3	Microsonda eletrônica .....	45
5.6.4	Análise hiperespectral SWIR .....	48
5.7	DISCUSSÃO.....	53
5.7.1	Identificação mineral pela análise SWIR.....	53
5.7.2	Bandas de absorção do ferro.....	55
5.7.3	Bandas de absorção da água .....	56
5.7.4	Amplitude e FWHM.....	57
5.7.5	Assimetria .....	59
5.7.6	Porosidade hiperespectral .....	59
5.8	CONCLUSÕES .....	61
5.9	REFERÊNCIAS .....	63
6.	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>68</b>
	<b>ANEXO 1 – PRINCIPAIS FICHAS PETROGRÁFICAS.....</b>	<b>71</b>
	<b>ANEXO 2 - RESULTADOS QUÍMICOS (MICROSSONDA ELETRÔNICA)</b> <b>.....</b>	<b>81</b>

## 1. CAPÍTULO I

### 1.1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está estruturada em seis capítulos. O **capítulo I** refere-se à Introdução, abordando o tema da pesquisa, justificativa, seus objetivos e a localização da área de estudo. O **capítulo II** contém o contexto geológico regional (leste do Paraná) e da Mina Rio Bonito (MRB), localizada no município de Campo Largo (PR), destacando os principais litotipos e relações estruturais que afetaram as rochas carbonáticas. O **capítulo III** exibe a fundamentação teórica dos principais métodos empregados neste trabalho: difratometria de raios X, microsonda eletrônica e análise hiperespectral. O **capítulo IV** exibe as especificações dos materiais e métodos empregados na pesquisa. O **capítulo V** apresenta os resultados na forma do artigo científico intitulado "*The influence of physical and chemical parameters on hyperspectral (SWIR) characterization of dolomitic rocks: a case study in Rio Bonito Quarry, Brazil*". Este capítulo segue as normas da revista "*Carbonates and Evaporites*" para a qual este artigo será submetido, após tradução. Todas as imagens e tabelas contidas neste capítulo já estão em língua inglesa.

### 1.2 INTRODUÇÃO

O estudo das rochas carbonáticas é de grande importância nas áreas de petróleo e gás natural, geologia exploratória e na evolução paleoambiental (Warren, 2000; Davies e Smith, 2006; Camargo et al., 2022). Na indústria petrolífera, essas rochas são comumente estudadas como reservatórios de óleo e gás natural, porém, muitas vezes essas jazidas estão em grandes profundidades. Por isso, surgem o estudo de análogos que apresentam características semelhantes, mas estão expostos em superfície. Dessa forma, é necessária uma caracterização detalhada dessas rochas e dos processos atuantes durante sua evolução, como a dolomitização.

Além de técnicas consolidadas no estudo de carbonatos, como difratometria de raios X (DRX), catodoluminescência, espectroscopia por energia dispersiva em microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS) e microsonda eletrônica, a análise hiperespectral surge como uma técnica com alto potencial de utilização nessas rochas (Hunt e Salisbury, 1970). Com alta sensibilidade, praticidade na preparação das amostras e caráter não-destrutivo, a técnica consiste na interação entre a luz e uma

amostra de mão de face plana. Na região do infravermelho próximo (*Shortwave infrared* - SWIR; 1000 nm - 2500 nm), as rochas carbonáticas exibem boas respostas devido aos processos vibracionais do íon carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (Crowley, 1986; Van der Meer 1995, Clark 1999). A resposta deste íon permite a caracterização das fases minerais entre dolomita e calcita, quando as bandas de absorção atingem valores de 2320 nm e 2340 nm, respectivamente (Zaini et al., 2012; 2014).

Fatores secundários também contribuem para a resposta hiperespectral, sendo comuns na análise de carbonatos: (I)  $\text{H}_2\text{O}$ ; (II)  $\text{Fe}^{2+}$ ; (III)  $\text{Fe}^{3+}$ ; e (IV)  $\text{Mn}^{2+}$  (Gaffey, 1985; Krupnik e Khan, 2019). As bandas de água são reconhecidas a partir de dois picos, próximos de 1400 nm ( $\text{OH}^-$ ) e 1900 nm ( $\text{H}_2\text{O}$ ), comumente associadas à presença de minerais hidratados ou inclusões fluidas aquosas nos minerais (Clark et al., 1990; Van der Meer, 1995). As bandas de Fe e Mn, por outro lado, tendem a ocorrer nos carbonatos com menores comprimentos de onda (inferiores a 1300 nm) e são comuns devido às suas altas taxas vibracionais, características de metais de transição (Clark, 1999).

### 1.3 JUSTIFICATIVA

Embora as rochas carbonáticas sejam alvos de estudos hiperespectrais há mais de 50 anos, alguns processos ainda são pouco compreendidos. Muitos destes estudos são realizados em amostras artificiais ou processadas em laboratório, minimizando sua heterogeneidade e dificultando a análise de processos naturais, como a dolomitização (Windeler e Lyon, 1991; Clark, 1999; Zaini et al., 2014). Recentemente, avançam estudos hiperespectrais imageadores, em escala de alforamento (e.g. Kurz et al., 2012; Krupnik et al., 2016), úteis para um entendimento em maior escala. Porém, a análise hiperespectral não-imageadora possibilita uma investigação de detalhe em amostras de escala centimétrica, incluindo a avaliação de espaço poroso (Kupssinkü et al., 2022).

Portanto, para elucidar essas questões, este trabalho analisou amostras de brecha dolomítica da Mina Rio Bonito (MRB), no município de Campo Largo (PR). Foram utilizadas as técnicas de DRX e microsonda eletrônica, para compreender a influência de parâmetros químicos na análise hiperespectral (SWIR) de amostras dolomíticas naturais.



## 1.4 OBJETIVOS

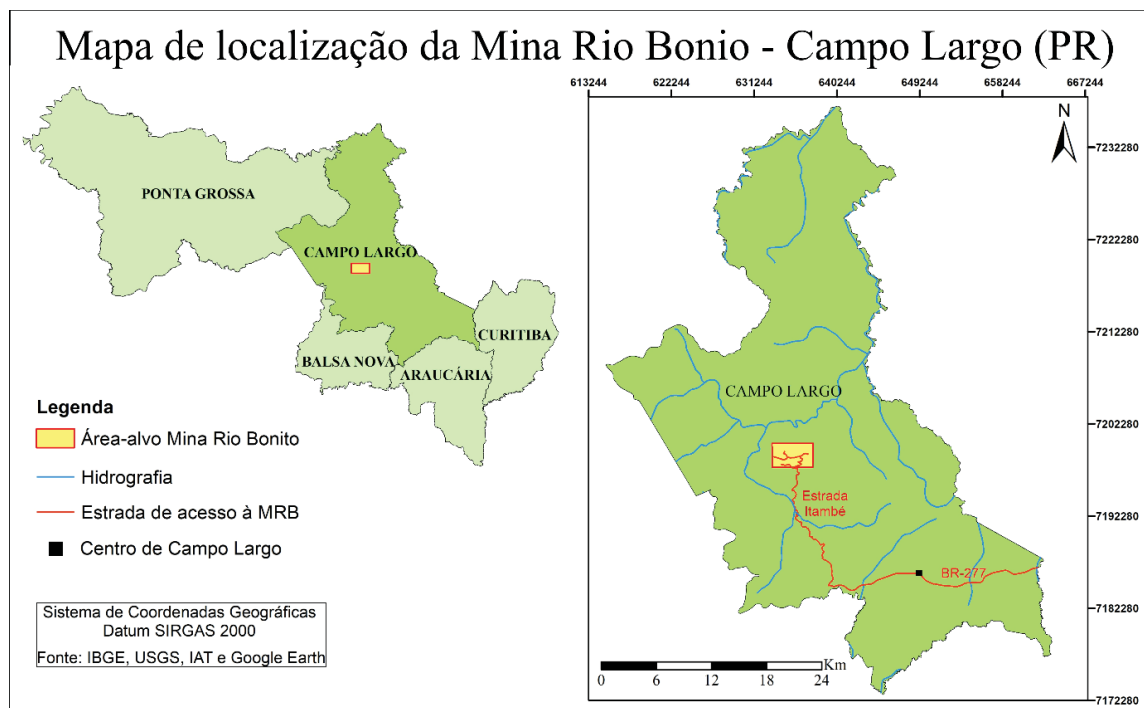
O objetivo deste trabalho é entender a influência de parâmetros físicos e químicos na análise hiperespectral de amostras naturais de brecha dolomítica, a partir da caracterização mineral, química e hiperespectral das fases carbonáticas presentes na brecha dolomítica da Mina Rio Bonito, localizada no município de Campo Largo (PR).

### 1.4.1 *Objetivos específicos*

- Determinação dos tipos texturais de carbonatos;
- Caracterização mineral a partir de difratometria de raios X;
- Caracterização química por análise em microsonda eletrônica;
- Análise hiperespectral (SWIR) de carbonatos;
- Correlação entre parâmetros físicos e químicos, com parâmetros hiperespectrais da brecha dolomítica.

## 1.5 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área alvo deste trabalho, a MRB, está situada no município de Campo Largo (PR), a cerca de 55 km da capital paranaense (Figura 1). A principal via de acesso é a BR-277, também conhecida como “Rodovia do Café”, que liga Curitiba ao município de Ponta Grossa (PR). A 32 km a noroeste do município de Campo Largo situa-se a fábrica da Companhia de Cimentos Itambé, proprietária da MRB, e em estrada secundária asfaltada, após cerca de 22 km, atinge-se a mina.



**Figura 1.** Figura de localização da Mina Rio Bonito – Campo Largo (PR). Fontes consultadas no ano de 2020.

## 2. CAPÍTULO II

### 2.1 CONTEXTO GEOLÓGICO

Neste tópico são abordados os principais aspectos do contexto geológico da área de estudo, inserida na porção central da Província Mantiqueira. São apresentadas suas compartimentações - características litológicas, geocronológicas e estratigráficas. Em seguida, são comentados aspectos locais da MRB, abordando aspectos geológicos, estruturais e eventos de dolomitização que afetaram essas rochas.

#### 2.1.1 Geologia Regional

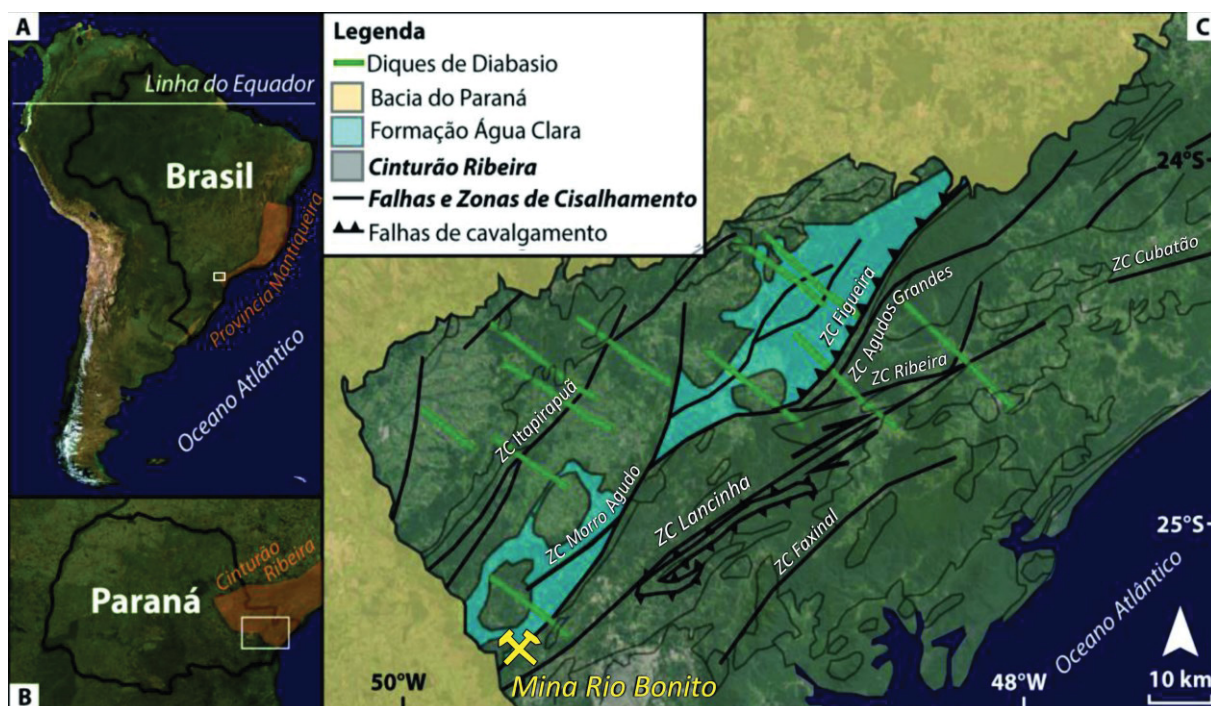
A MRB está inserida na Província Mantiqueira (Figura 2A), sul do Brasil, desenvolvida durante o ciclo Brasileiro-Pan Africano (1,0 Ga - 0,5 Ga) e com mais de 3.000 km de extensão. Sua porção central, na Faixa Ribeira (Figura 2B), é subdividida nos terrenos Apiaí, São Roque e Embu (Heilbron et al., 2004). Unidades metassedimentares aflorantes a sudeste do Terreno Apiaí, nas quais a área-alvo está inserida, foram inicialmente englobadas na classificação de Grupo Açungui, porém, esse grupo foi posteriormente considerado como formado por três megassequências

estratigráficas discordantes, Perau, Água Clara (Figura 2C) e Votuverava (Fiori, 1990; Brito Neves, 2011).

Estas megassequências englobam faixas orientadas NE-SW, controladas por zonas de cisalhamento predominantemente dextrais. A unidade basal metavulcanossedimentar corresponde à Formação Perau, constituída por quartzitos, mármore, rochas calciossilicáticas, xistos grafitosos, cálcio-filitos e formações ferríferas bandadas, com intercalações de basaltos toleíticos subalcalinos (Fiori, 1990).

A Formação Votuverava, considerada uma extensa unidade turbidítica, representa o topo das sequências metavulcanossedimentares e é composta por metarritmitos, metassiltitos, metarenitos e filitos grafitosos. Localmente, ocorrem metaconglomerados, anfibolitos, turmalinitos, formações ferríferas bandadas e gonditos (Fiori, 1991; 1992).

A Formação Água Clara (Figura 2C) é a unidade intermediária no empilhamento destas três megassequências e apresenta caráter essencialmente carbonático, com mármore, rochas calciossilicáticas, cálcio-filitos, quartzitos e metacherts, associados a anfibólio-xistos, granada-clorita-biotita xistos, metatufos básicos e intermediários, e anfibolitos. A formação é limitada a oeste pelo batólito Três Córregos, enquanto o contato a leste, com rochas da Formação Votuverava, se dá pela Zona de Cisalhamento Morro Agudo (Figura 3) (Fiori, 1990; 1994).



**Figura 2.** Contexto geotectônico regional. **A** – Extensão da Província Mantiqueira do Sul da Bahia, ao Rio Grande do Sul. Retângulo branco – área de estudo. **B** – Cinturão Ribeira, na porção central da Província Mantiqueira, leste paranaense. Retângulo branco – Área de estudo. **C** – Mina Rio Bonito, localizada na porção sul da Formação Água Clara, próximo das zonas de cisalhamento Morro Agudo e Lancinha. Fonte: Adaptado de Pinto-Coelho et al. 2019a.

A implantação da bacia Açungui teve início durante o Neoproterozóico, por volta de 1,0 Ga - 0,8 Ga, sobre margem litosférica adelgada. Os depósitos basais evidenciam atividade glacial, gradando a sequências turbidíticas de águas profundas. Uma consequente estabilidade tectônica gerou subsidência na bacia, com a deposição de unidades carbonáticas espessas e intercalações de quartzitos e filitos, caracterizando variações no nível do mar. Por fim, entre 700Ma e 650 Ma ocorreu o fechamento da bacia (Fiori, 1990; 1994).

O intenso tectonismo é indicado por vastos cavalgamentos, originados pela colisão continente - arco - continente. Durante o estágio final da colisão continental e fechamento da bacia de retroarco, ocorreram dobramentos, falhamentos transcorrentes e/ou rotação horizontal de blocos. A falha transcorrente de maior expressão regional é a Lancinha, associada a falhas antitéticas (N-20W), sintéticas (N60-80E), empurrões e dobras (N30-40E). Por volta de 550 Ma, corpos graníticos tiveram seu alojamento favorecido pela movimentação de falhas transcorrentes, em dobras escalonadas (Fiori, 1994).

Os sedimentos carbonáticos foram durante o Neoproterozóico/Paleozóico, litificados, metamorfisados, recristalizados e submetidos a dobramentos e

falhamentos. Entre 700Ma e 600 Ma ocorreram eventos magmáticos representados por batólitos graníticos e granodioríticos (Três Córregos e Cunhaporanga), seguidos por suítes quartzo-monzoníticas (600 Ma) e sienograníticas (550 Ma). Uma última fase, pós-orogênica (550 Ma - 480 Ma) é representada por intrusões graníticas de caráter alcalino a peralcalino. Próximo à região de estudo, esta fase é representada pelo granito Passa Três, um corpo quartzo sienítico de filiação híbrida crosta-manto (Soares & Góis, 1987; Siga Jr. et al., 2011; Dressel, 2018; Pinto-Coelho et al., 2019b).

Durante o Cambro-Ordoviciano ocorreu a estabilização da área, com deposição de conglomerados, brechas, arenitos, siltitos e ritmitos imaturos, característicos de leques progradantes e retrogradantes de ambientes costeiros, constituindo a Formação Camarinha (Fiori, 1994). Por fim, novos eventos magmáticos afetaram a região durante o Eo-Cretáceo, formando intrusões de diques e soleiras básicas, pertencentes à Província Magmática do Paraná. Este magmatismo ocorreu ao longo de falhas regionais pré-existentes e novos falhamentos de direção preferencial NW-SE (Siga Jr. et al., 2011).

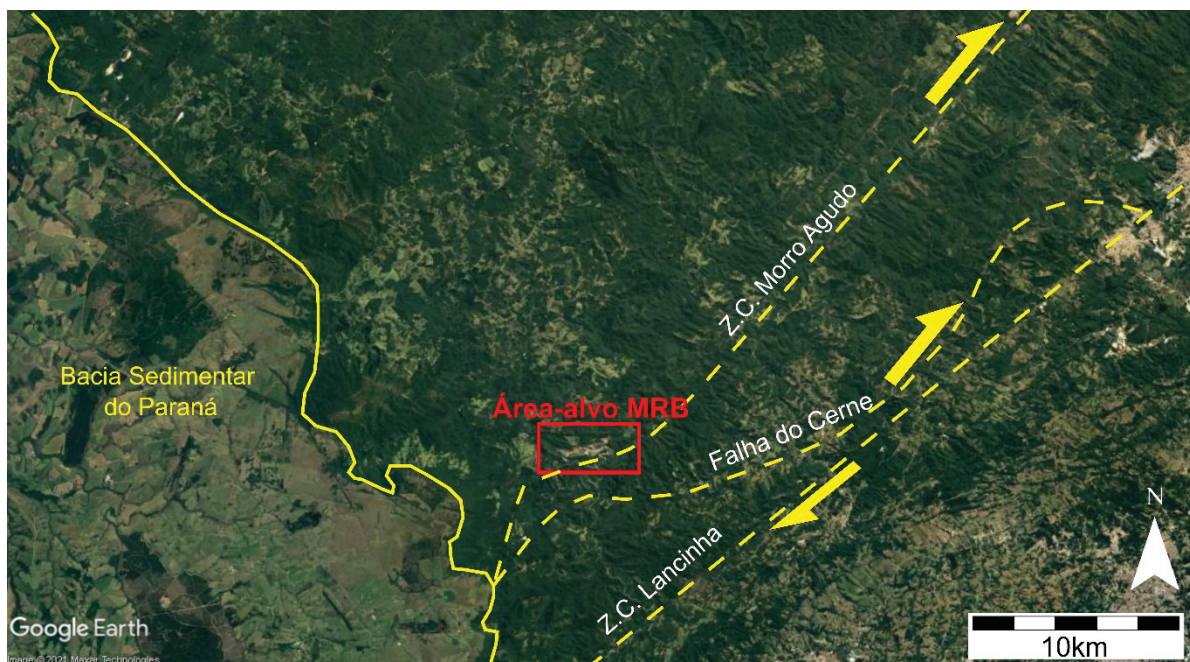
### 2.1.2 Geologia Local: Mina Rio Bonito

A Formação Água Clara aflora a noroeste da Falha da Lancinha (Figura 3), com rochas carbonáticas mesoproterozoicas, xistos, metacherts, metatufos, metabasitos, todas metamorfisados em fácies xisto verde, além de anfibolitos. Localmente, ocorrem também auréolas de contato de mármore calcítico esbranquiçado, associadas às rochas da Província Magmática do Paraná. A MRB, localizada na porção sul da Formação Água Clara (Figura 2C), exhibe influência das Zonas de Cisalhamento Lancinha e Cerne, além do destaque para a Zona de Cisalhamento Morro Agudo, aflorante na porção sudeste da área. Na MRB o litotipo predominante é o mármore calcítico, extraído para produção de cimento, o qual ocorre localmente brechado, delimitado por falhas N30-70W. Subordinadamente, ocorrem metamargas, metabásicas, hornfels associados a basaltos e diabásios de diques e soleiras da Província Magmática do Paraná, e brecha dolomítica localizada ao longo de corredores de direção N30-70W (Pinto-Coelho et al., 2019a; Camargo et al. 2022).

Mármore e metamargas exibem estruturas primárias, com acamamento sedimentar preservado ( $S_0$ ), definido pela intercalação de níveis argilosos e carbonáticos. Esse acamamento é paralelo à clivagem contínua espaçada, incipiente



e formada pela orientação preferencial de carbonatos, definindo a foliação  $S_n$ . Rochas milonitizadas próximas à Zona de Cisalhamento Morro Agudo, com cerca de 5m de largura (*damage zone*), têm direção média N70E com mergulhos variando de 50-80NW e estruturas miloníticas, como *boudins*, que caracterizam a foliação  $S_{n+1}$  (Pinto-Coelho et al., 2019b).



**Figura 3.** Principais zonas de cisalhamento regionais: Lancinha, Morro Agudo e Falha do Cerne, com destaque para MRB (Retângulo vermelho). Z.C. = Zona de Cisalhamento. Fonte: Modificado de Pinto-Coelho et al. (2019a).

A brecha dolomítica ocorre ao longo de um *front* de brechação de 60 m de largura, com orientação preferencial N30-70W e disposição oblíqua em relação à foliação  $S_1$  do mármore calcítico encaixante. A rocha caracteriza-se pela cor castanha, presença de fragmentos de mármore dolomítico angulosos a subangulosos e ausência de orientação preferencial. Os processos de dolomitização multifásica que geraram a brecha dolomítica ocorreram em estágios de soterramento bacinal, metamorfismo regional e, um terceiro evento com influência de fluidos hidrotermais magmáticos e meteóricos. Nestes processos multifásicos, foram formados diferentes tipos texturais de dolomita e calcita, afetando a porosidade dessas rochas. Durante esta evolução, também ocorreu a formação de diferentes tipos de estilólitos, além de falhas e fraturas que atuaram como condutos e barreiras de fluidos (Pinto-Coelho et al., 2019b; Camargo et al., 2022).

### 3. CAPÍTULO III

#### 3.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A seguir serão discutidos os aspectos teóricos das técnicas de difratometria de raios X, microsonda eletrônica e análise hiperespectral. Também serão abordadas as relações entre as técnicas e sua empregabilidade no estudo de rochas carbonáticas.

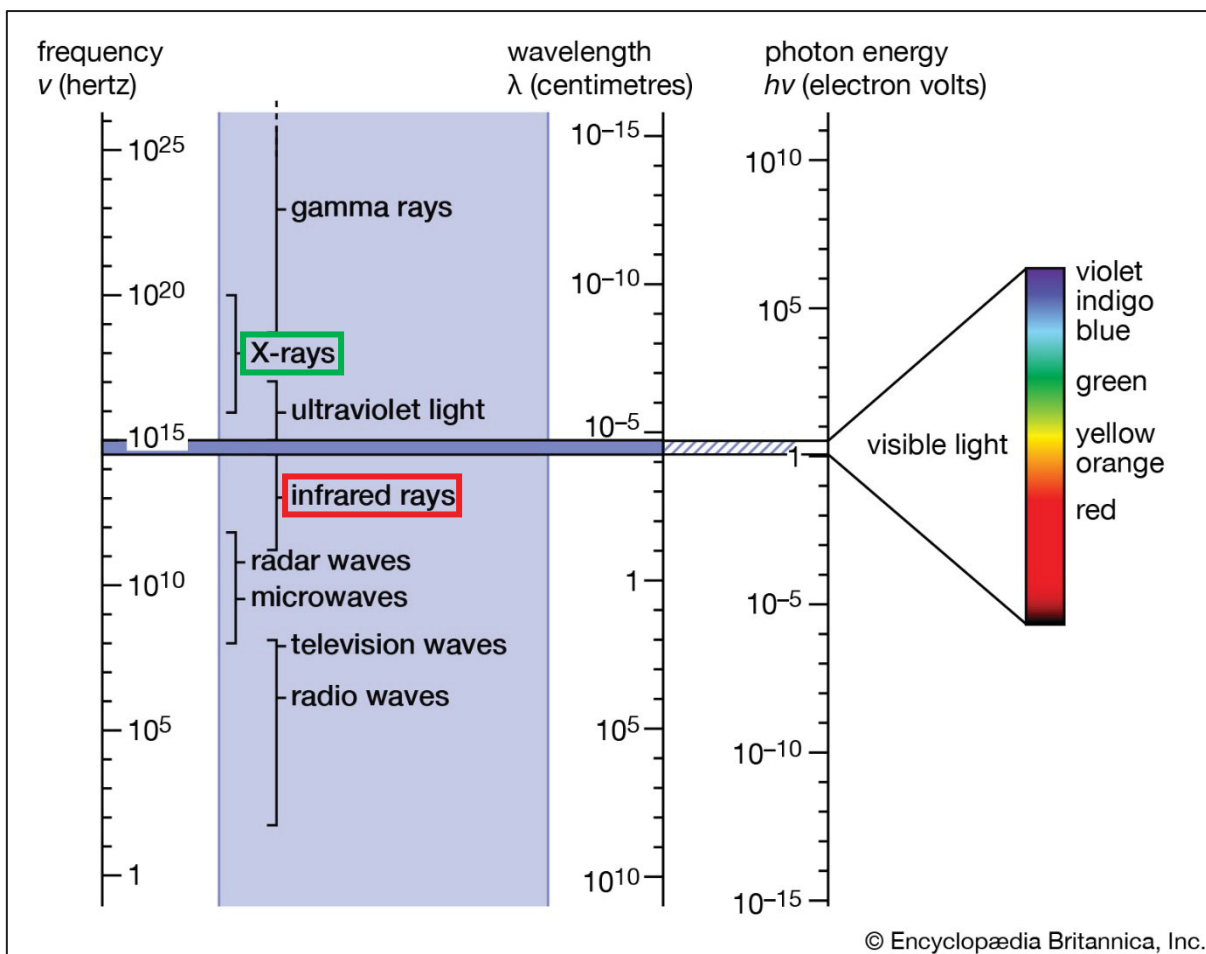
##### 3.1.1 Difratometria de raios X

Descoberta por Wilhelm Conrad Roentgen em 1895 e, após as primeiras aplicações ao estudo de cristais por Max von Laue, em 1912, as técnicas por difratometria de raios X se estabeleceram como fundamentais no estudo de estruturas cristalinas. Suas contribuições auxiliaram no entendimento do posicionamento dos átomos, suas dimensões e ligações nas estruturas cristalinas, parâmetros cristalográficos, como simetria e grupo espacial, além da composição química, principalmente no estudo em monocristais. Modernamente, o método de difratometria de raios X de pó é mais utilizado, sendo rápido e de baixo custo, especialmente importante no estudo de minerais de granulometria inferior e de difícil observação em microscopia óptica (Pecharsky e Zavalij, 2009; Tilley, 2006; Klein e Dutrow, 2009).

Os raios X são ondas eletromagnéticas e, portanto, fazem parte do espectro eletromagnético contínuo (Figura 4), que varia desde ondas de rádio, até raios gama e radiações cósmicas. Todas estas formas de radiação se propagam na velocidade de 300.000 km/s no vácuo, podem ser refletidas, difratadas, polarizadas, refratadas e guardam uma relação inversamente proporcional entre energia e comprimento de onda, descrita pela equação de Einstein:

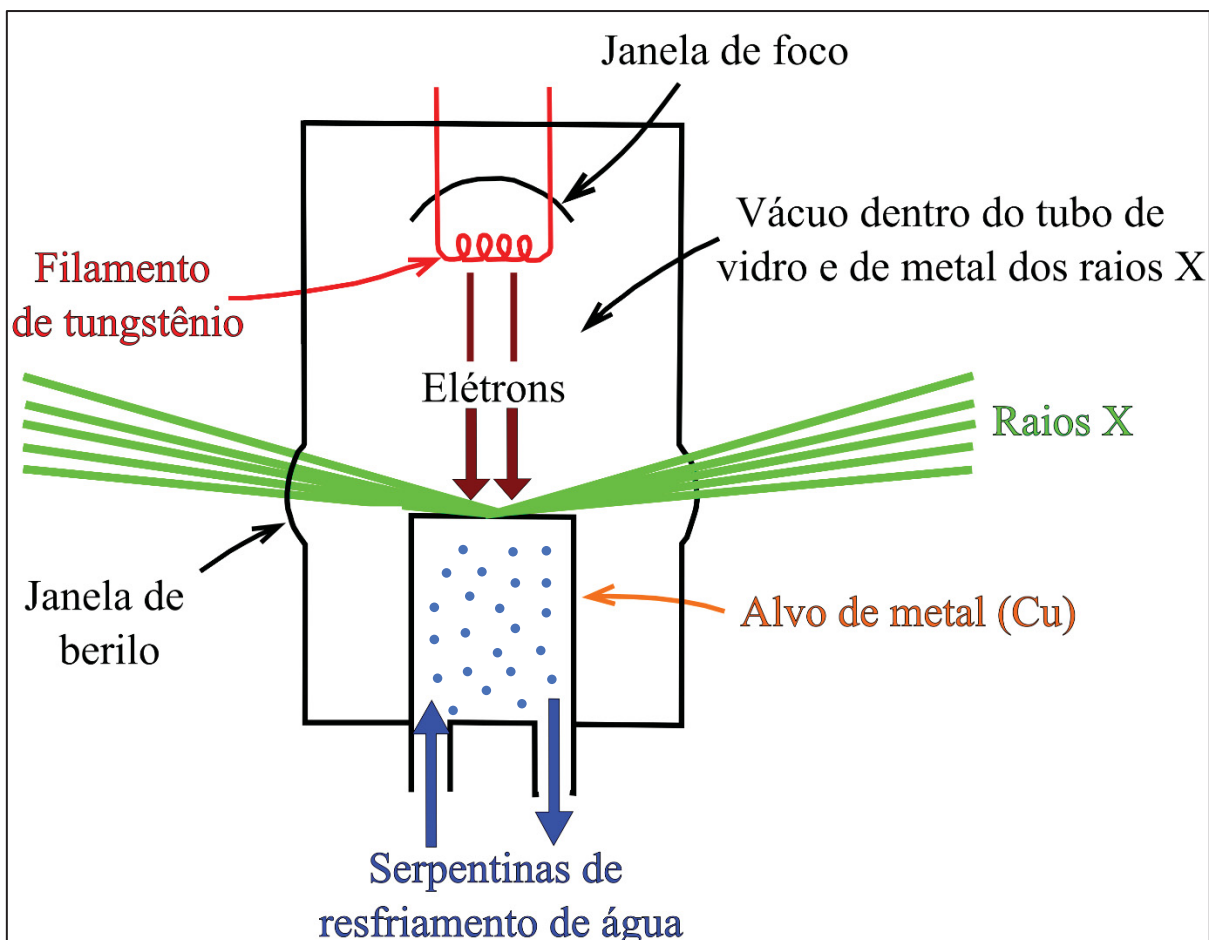
$$E = hv = hc/\lambda$$

onde **E** é a energia, **v** é a frequência da onda, **c** é sua velocidade de propagação, **λ** é o comprimento de onda e **h** é a constante de Planck. Os raios X apresentam comprimentos de onda entre  $2 \times 10^{-10}$  cm e  $10^{-5}$  cm no espectro eletromagnético, sendo o comprimento de onda de  $10^{-8}$  cm mais comumente utilizado na difratometria de cristais (Tilley, 2006).



**Figura 4.** Espectro eletromagnético apresentando faixa de raios gama, raios X, ultravioleta, espectro visível (entre  $4 \times 10^{-5}$  e  $7 \times 10^{-5}$  cm), infravermelho, radar, micro-ondas, ondas de televisão e rádio. Destaque para os raios X, que variam de  $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  cm, em verde e destaque em vermelho para o infravermelho ( $7,5 \times 10^{-5}$  a  $10^{-2}$  cm). Fonte: Britannica (2019).

Basicamente, um tubo de raios X é equipado com um filamento de tungstênio que funciona como um emissor de elétrons (catodo), enquanto o ânodo consiste em um metal puro (Mo, Cu ou Fe) e serve como alvo para os elétrons (Figura 5). Quando este filamento é aquecido por uma corrente elétrica, são emitidos elétrons que geram raios X ao impactar no ânodo. Se a voltagem aplicada no filamento for suficientemente elevada, linhas monocromáticas de radiação característica ficarão sobrepostas ao espectro contínuo (*background*) e produzirão o espectro característico de raios X do material analisado (Gomes 1984; Tilley, 2006; Pecharsky e Zavalij, 2009).



**Figura 5.** Representação de um tubo de raios X. O filamento de tungstênio se aquece e faz com que elétrons sejam vaporizados. A diferença de potencial entre filamento e alvo de metal induz os elétrons em direção ao alvo (metal puro). A produção de raios X ocorre com o choque dos elétrons no metal, após atravessarem a janela de berilo. Fonte: adaptado de Klein e Dutrow (2009).

Quando um feixe de raios X atinge uma estrutura cristalina, faz com que elétrons vibrem na mesma frequência destes raios. Esses elétrons absorvem parte dessa energia e espalham-na em novas frentes de onda que, quando geram interferências positivas, produzem a difratometria. A equação que descreve o fenômeno da difratometria foi elaborada por Bragg e é representada por:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

onde **d** é o espaçamento interplanar cristalino, **n** é um número inteiro,  **$\lambda$**  é o comprimento de onda e  **$\theta$**  é o ângulo de incidência e “reflexão” do feixe de raios X em relação a um plano atômico (Gomes, 1984; Tilley, 2006; Klein e Dutrow 2009).

No método do pó, ocorre a moagem da amostra até um pó fino que é compactado, e em seguida, é prensado em um porta-amostra. Esse processo é feito para assegurar que as partículas estejam em orientações aleatórias durante a análise

difratométrica. Quando o feixe monocromático interage com a amostra, difrata de acordo com os planos cristalográficos característicos ( $d$ ) dos cristais, de acordo com a lei de Bragg e gera o difratograma característico para cada espécie mineral. Neste difratograma, os picos são diretamente proporcionais às intensidades dos efeitos da difratometria, portanto, se a difração ao longo de um plano cristalográfico específico é mais comum durante a análise, este pico será mais intenso no difratograma (Pecharsky e Zavalij, 2009; Klein e Dutrow 2009).

Após obtenção deste dado, é necessário um refinamento para obtenção da estrutura cristalina do material, considerando sempre os parâmetros físicos, químicos e cristalográficos do modelo. A técnica de refinamento comumente utilizada foi desenvolvida entre 1964 e 1966, por Hugo Rietveld, que determinou a estrutura cristalina de materiais a partir de difratometria de nêutrons e mais tarde de raios X (Tilley, 2006; Pecharsky e Zavalij, 2009). Quando aplicada ao estudo de carbonatos, o refinamento apresenta grande utilidade, permitindo a determinação de parâmetros como grau de ordenamento e estequiometria em dolomitas. Neste caso, o método de Rietveld permite a identificação dos planos cristalográficos nos difratogramas. Assim, o grau de ordenamento é obtido através da razão entre as intensidades dos planos  $\frac{(015)}{(104)}$ , e a estequiometria é obtida através da fórmula:

$$S (\text{Mol\% CaCO}_3) = [333,33 \times (104)] - 911,99$$

onde o valor depende diretamente da intensidade do plano (104) da dolomita, conforme descrito em Kaczmarek e Sibley (2011) e Kaczmarek e Thorton (2017).

### 3.1.2 *Microssonda Eletrônica*

A idealização e definição dos princípios básicos da microssonda eletrônica foram estabelecidos no início da década de 1950, com grandes contribuições dos físicos franceses Castaing e Guinier. Porém, foi apenas na década de 1960, impulsionada pelo programa de investigação das rochas lunares, que a técnica se popularizou nas Geociências, gerando uma revolução na análise química quantitativa de minerais. Dentre as principais vantagens da técnica, destacam-se: (i) a alta resolução espacial (qualitativa e quantitativa) da composição química de partículas micrométricas, detectando diferenças químicas de até 0,01 wt.%; (ii) a análise *in situ*, a partir de um volume de  $1 \mu\text{m}^3 - 3 \mu\text{m}^3$ ; e (iii) o caráter não-destrutivo, para a maioria

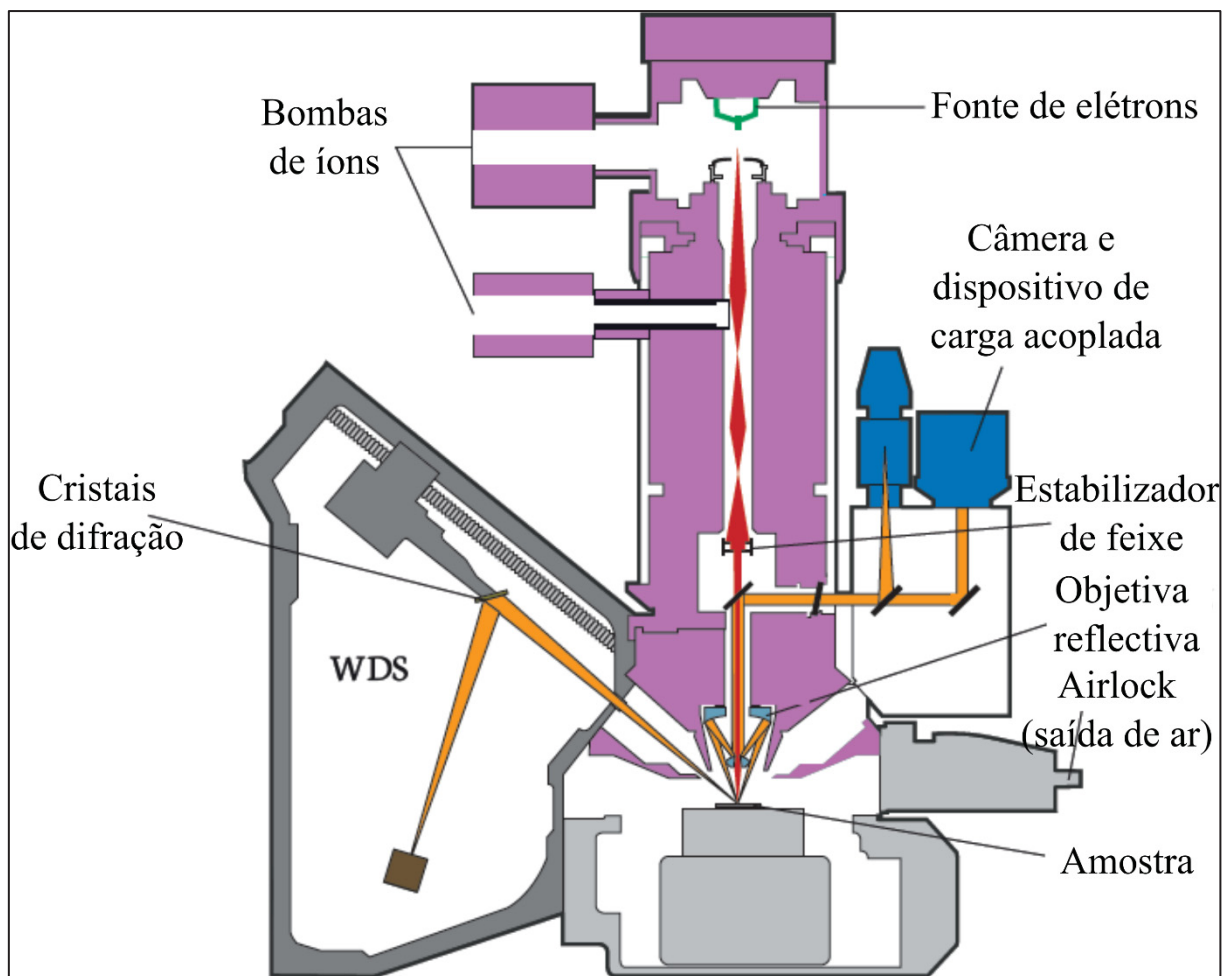


das aplicações, cuja incidência dos elétrons não modifica a composição química da amostra (Rinaldi e Llovet, 2015; Klein e Dutrow, 2009).

A microsonda eletrônica funciona a partir de um feixe de elétrons, finamente focalizado, que atinge o material de análise sob uma diferença de potencial de 5KeV - 30 KeV, gerada entre um catodo, geralmente composto de filamentos de tungstênio ou de hexaborato de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ), e a amostra analisada. A interação ocorre com estes elétrons penetrando cerca de  $10\text{-}20\mu\text{m}^3$  do material e excitando (deslocando) elétrons das camadas mais internas dos átomos que constituem a amostra. Rapidamente, elétrons de camadas mais externas preenchem essa vacância, liberando energia pela emissão de raios X em comprimentos de ondas característicos de cada elemento e em diferentes intensidades. Por fim, estes comprimentos de onda podem ser identificados por espectrômetros e comparados com substâncias químicas conhecidas e tomadas como “padrão” (Gomes, 1984; Rinaldi e Llovet, 2015).

Estes espectrômetros podem se fundamentar na dispersão de energia ou no comprimento de onda dessa energia. A análise por espectroscopia dispersão de energia (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy* - EDS) coleta um espectro energético de raios X, simultaneamente, para todos os elementos presentes na amostra, permitindo a identificação apenas de elementos maiores da amostra. Por outro lado, quando se baseia na dispersão do comprimento de onda de raios X (*Wavelength dispersive X-ray* - WDS), como na microsonda eletrônica, a técnica é capaz de medir cada comprimento de onda individualmente, elevando seu limite mínimo de detecção e permitindo a análise quantitativa de elementos traço (Rinaldi e Llovet, 2015).

De forma geral, elementos químicos desde o Boro até o Urânio podem ser analisados e é comum definir o instrumento a partir de três sistemas principais (Figura 6): (i) sistema elétron-óptico, responsável por gerar diferença de potencial suficiente para excitação dos elementos presentes na amostra; (ii) sistema óptico, composto por uma câmera e um dispositivo de carga acoplada, responsável pela visualização do material e seleção dos pontos de interesse; e (iii) sistema óptico de raios X (WDS), responsável pela detecção e análise, de acordo com o comprimento de onda e intensidade da radiação gerada. Acrescentam-se ainda, secundariamente, os componentes responsáveis pela geração do vácuo, leitura e registro dos dados (Gomes, 1984; Klein e Dutrow, 2009; Rinaldi e Llovet, 2015).



**Figura 6.** Representação esquemática do sistema de Microsonda Eletrônica por WDS. O sistema (i) elétron-óptico é representado pelas bombas de íons, fonte de elétrons e estabilizador de feixe. O sistema (ii) óptico é representado pela câmara com dispositivo de carga acoplada e pela objetiva reflectiva, enquanto o sistema (iii) de raios X é representado pelo detector de WDS e pelos cristais de difração, responsáveis por amplificar os comprimentos de onda para detecção. Fonte: traduzido de Rinaldi e Llovet (2015).

### 3.1.3 Análise hiperespectral SWIR (*shortwave infrared*)

A espectroscopia é definida como o estudo da luz em função do comprimento de onda emitido, refletido ou espalhado de um sólido, líquido ou gás. Conforme fótons interagem com um mineral, podem ocorrer os fenômenos de: reflexão, difração e absorção pelos cristais. Quando os fótons são refletidos ou refratados, diz-se que são espalhados. Essas interações podem ocorrer de acordo com o comprimento de onda, como: (i) ultravioleta (1 nm – 400 nm); (ii) visível (400 nm – 700 nm); (iii) infravermelho próximo (700 nm - 3.000 nm); (iv) infravermelho médio (3.000nm - 30.000nm); e (v) infravermelho longo (30.000nm – 100.000 nm). A faixa entre 1000 nm a 2500 nm é normalmente referida como infravermelho de ondas curtas (SWIR - *shortwave Infrared*) (Hunt e Salisbury 1970; Clark 1999).

Quando fótons encontram um meio com índice de refração diferente, as interações ocorrem de acordo com a Lei de Beer:

$$I = I_0 e^{-kx}$$

onde  $I$  é a intensidade observada,  $I_0$  é a intensidade de luz original,  $k$  é o coeficiente de absorção e  $x$  é a distância percorrida no meio. O coeficiente de absorção se relaciona com o índice de refração por meio da equação:

$$k = \frac{4\pi K}{\lambda}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz e  $K$  é o coeficiente de extinção. A partir da geração do espectro, é feita a suavização do espectro e remoção do contínuo, para obtenção precisa dos valores espectrais. O contínuo é a absorção de fundo, portanto, sua remoção e normalização são feitas para filtrar as feições do material analisado. O formato final da banda gerada reflete a precisão do dado e permite análise dos parâmetros: (i) posição; (ii) amplitude; (iii) espessura da banda; e (iv) assimetria (Van Der Meer 1995; Zaini et al. 2012).

A posição se refere ao valor do comprimento de onda (em nanômetros) com menor valor de refletância, ou maior absorção, enquanto a espessura da banda é obtida através do *Full Width Half Maximum* - FWHM, definido como a largura do comprimento de onda a 50% de sua função, sendo calculado pela diferença entre os comprimentos de onda na metade da amplitude da banda. A amplitude (*depth*) é a diferença entre a linha base e o menor valor de refletância, enquanto o fator de assimetria é obtido a partir do log da razão entre as áreas geradas a partir do traçado da amplitude.

Nos minerais, a absorção espectral ocorre por processos eletrônicos ou vibracionais. Os efeitos eletrônicos mais comuns estão associados a metais de transição (Ni, Cr, Co, Mn, entre outros), sendo o ferro (Fe) o mais comum. Nos carbonatos, o pico característico é gerado a partir da vibração do íon carbonato ( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup> na região do SWIR (Hunt e Salisbury 1970; Clark 1999). Em geral, a distinção entre calcita e dolomita é possível a partir da análise da posição de suas bandas, na faixa entre 2300 nm – 2350 nm (Van Der Meer 1995; Zaini et al. 2014). Enquanto o espectro ideal da calcita está próximo de 2340 nm, a banda de absorção da dolomita ideal está

na faixa de 2320 nm. Assim, amostras com diferentes teores de calcita e dolomita apresentam valores intermediários a esses dois comprimentos de onda extremos (Van der Meer 1995; Zaini et al. 2012).

Ainda são pouco compreendidos os efeitos de alguns fatores químicos na resposta de calcita e dolomita, como a presença de ferro e manganês. Presença de matéria orgânica e variações granulométricas são bem caracterizados, mas estudos sobre variações composicionais e análise de porosidade ainda avançam no estudo hiperespectral dos carbonatos (Hunt e Salisbury 1970; Van Der Meer 1995; Clark 1999; Zaini et al. 2012; 2014).

## **4. CAPÍTULO IV**

### **4.1 MATERIAIS E MÉTODOS**

Materiais e métodos utilizados para a realização deste trabalho englobam etapas de campo, descrições petrográficas e análises em laboratórios. Os procedimentos utilizados são descritos a seguir.

#### *4.1.1 Revisão bibliográfica*

A primeira etapa do trabalho foi iniciada com a revisão bibliográfica, subdividida em: (i) revisão sobre a Formação Água Clara e sua contextualização geológica no Cinturão Ribeira; (ii) leitura de trabalhos anteriores, caracterizando parâmetros petrográficos, estruturais e químicos da área-alvo Mina Rio Bonito (PR); (iii) levantamento bibliográfico sobre parâmetros cristaloquímicos em carbonatos, a partir de análises por DRX e microsonda eletrônica; e (iv) revisão sobre análises hiperespectrais em rochas carbonáticas, identificando possíveis campos de contribuição científica sobre o tema.

#### *4.1.2 Levantamento de campo*

A atividade de campo foi realizada na MRB, no município de Campo Largo (PR), região metropolitana de Curitiba (PR), onde ocorrem exposições de mármore calcítico e brecha dolomítica. A área foi selecionada levando-se em conta a contribuição de estudos anteriores, que atualmente permitem uma caracterização hiperespectral destes carbonatos (Pinto-Coelho et al. 2019b; Camargo et al. 2022). Durante a etapa

de campo, amostras foram coletadas para análises petrográficas, caracterização química (DRX e microsonda eletrônica) e análise hiperespectral.

A etapa de campo foi realizada entre os dias 5 e 8 de outubro de 2020 pelos mestrandos: André D. Ferreira (UFPR) e Murilo Camargo (UFPR), e pelos graduandos: Jeasy Parreira de Assis (UFPR) e Lorena Alfaro (UFPR). Foram coletadas 20 amostras para análise e descrição, das quais 5 foram orientadas, permitindo sua reorientação espacial em laboratório. Em função da pandemia causada pela COVID-19, o número de dias de trabalho de campo e integrantes da equipe foram reduzidos. Entretanto, amostras já coletadas em trabalhos de campo anteriores também foram utilizadas nessa pesquisa.

#### 4.1.3 Análise petrográfica

A análise petrográfica consistiu na descrição de tipos texturais de carbonatos na brecha dolomítica. A definição destes carbonatos se baseou principalmente em: (i) hábito dos cristais; (ii) granulometria; (iii) turbidez; e (iv) associação com cavidades, estilólitos e fraturas. Além disso, parâmetros secundários como exsoluções e contato entre os cristais, também foram avaliados.

Para determinação dos parâmetros petrográficos, foram confeccionadas 15 seções petrográficas. O preparo das amostras e confecção das lâminas foram realizados na PetrografiaBR, localizada no município de Contagem (MG). A descrição foi feita no microscópio petrográfico ZEISS, modelo *Imager A2m* do Laboratório de Pesquisa em Microscopia (LAPEM) do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e a granulometria foi obtida utilizando uma escala granulométrica sedimentológica, disponibilizada pelo Laboratório de estudos sedimentológicos e petrologia sedimentar da UFPR. A captura de imagens foi feita com *software* ImagePro-Plus e por meio do Scanner fotográfico EPSON, modelo *Perfection V600*<sup>®</sup>, cedido pelo Prof. Dr. Leonardo Evangelista Lagoeiro.

#### 4.1.4 Difractometria de raios X

O objetivo das análises de DRX foi diferenciar fases carbonáticas da brecha dolomítica e após refinamento pelo método de Rietveld, determinar parâmetros estequiométricos e de grau de ordenamento nas fases dolomíticas, conforme descrito

em Kaczmarek e Sibley (2011), e Kaczmarek e Thorton (2017). Estes parâmetros foram determinados para realização de uma comparação com os dados hiperespectrais, destacando possíveis influências na assinatura do espectro.

A preparação das amostras e análise foram feitas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), da Universidade Federal de Goiás, em Goiânia (GO). As medidas foram realizadas em um difratômetro *Bruker D8 Discover*, utilizando radiação monocromática de ânodo de cobre acoplado a um monocromador *Johansson* para  $K\alpha_1$ , operando em 40 kV e 40 mA, configuração Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . O detector unidimensional utilizado foi modelo *Lynxeye*<sup>®</sup>, para o intervalo de  $2\theta$  entre 5° e 80°, com *step-size* de 0,01°. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medição e foram montadas em substrato de silício zero *background* sob graxa de vácuo. A análise e interpretação dos resultados foram realizadas no software HighScore Plus 3.0.

#### 4.1.5 Microsonda Eletrônica

A análise em microsonda eletrônica teve como objetivo definir teores de CaO, MgO, FeO e MnO em 29 pontos nas fases carbonáticas de 6 amostras de brecha dolomítica. Assim, estes resultados foram comparados com as *band features* hiperespectrais para compreender a relação entre a variação química nestes carbonatos e sua assinatura hiperespectral.

A análise foi realizada no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) pelo operador do laboratório. As amostras foram recobertas com carbono em uma evaporadora a vácuo JEOL-JEE-420. A espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS) foi realizada em uma microsonda eletrônica JEOL JXA-8230, junto de um espectrômetro por dispersão de energia (EDS) JEOL acoplado ao microscópio, sob aceleração de elétrons de 15 kV, com corrente de 5 nA e *spot-size* de 10  $\mu\text{m}$ , com tempo de análise entre 20 e 60 segundos por elemento.

#### 4.1.6 Análise hiperespectral

Esta análise teve como objetivo obter as características hiperespectrais dos carbonatos em amostras de mão da brecha dolomítica, possibilitando uma comparação entre os espectros e as demais análises, para que sejam identificados fatores de influência cristaloquímica na assinatura hiperespectral.

As amostras foram serradas no Laboratório de Laminação (LAMIN) da UFPR, para que a análise fosse realizada em uma face plana e livre de alterações intempéricas. A aquisição dos dados foi realizada no Laboratório avançado de visualização 3D e Geoinformática - VizLab da Universidade do Vale do Rio dos Sinos, no município de São Leopoldo (RS). Para isso, foi utilizado um espectrorradiômetro *Spectral Evolution, modelo SR-3500*<sup>®</sup>, com 2 cm de diâmetro por ponto de varredura, com 1018 bandas no intervalo entre 350 nm e 2500 nm, e resolução variando de 3,5 nm a 7,0 nm. As coletas foram realizadas a partir da medição espectral de refletância absoluta, utilizando sonda de contato. Assim, antes de cada varredura, o painel de referência (*Spectralon*) foi medido para correção da refletância.

Na etapa de pré-processamento dos dados, houve a suavização dos valores através do filtro de média móvel, visando diminuir ruídos da aquisição. Basicamente, o filtro assume o valor espectral médio de todos os pontos dentro de um intervalo espectral específico. Neste caso, foi utilizado um filtro de tamanho 5, onde o valor de cada ponto foi suavizado através da média entre este ponto e os 2 anteriores e 2 posteriores. Posteriormente, para destacar feições de absorção espectral, foi realizada a etapa de remoção do contínuo, para viabilizar a comparação entre espectros. Essa etapa consiste na normalização dos espectros a partir do cálculo de uma função matemática usada para isolar uma feição de absorção específica, onde o contínuo foi estimado a partir de uma envoltória convexa (*convex hull*) da assinatura espectral do material (Clark e Roush, 1984).

Por fim, na etapa de processamento, foram utilizados os softwares IDL-ENVI e GNU Octave 6.3.0, para identificação mineral dos espectros e aquisição dos parâmetros de absorção. Estes parâmetros são: posição, amplitude, *full width at half maximum* (FWHM) e assimetria, sendo calculados a partir do espectro do contínuo removido. A posição de absorção é definida como o comprimento de onda no qual o máximo de absorção (ou mínimo de refletância) de uma *absorption feature* ocorre (Van der Meer 1995; Zaini et al. 2012). A amplitude da absorção é a diferença no valor



da refletância entre a base do espectro contínuo removido, próximo de 1,0, e a mínima refletância da *band feature*, enquanto o FWHM é definido como a largura da *absorption feature* na metade de sua amplitude (Van der Meer 1995; Zaini et al. 2012). A assimetria representa o logaritmo da razão entre a área à direita da posição de absorção (área B) sobre a área à esquerda da posição de absorção (área A), onde se o resultado for igual a zero, a *absorption feature* apresenta assimetria perfeita (Clark 1999; Van der Meer 1995; Zaini et al. 2012).

## 5. CAPÍTULO V – “The influence of physical and chemical parameters on hyperspectral (SWIR) characterization of dolomitic rocks: a case study in Rio Bonito Quarry, Brazil”

Murilo Henrique Taques Camargo<sup>a</sup>, André Davi Ferreira<sup>a</sup>, Cristina Valle Pinto-Coelho<sup>a</sup>, Saulo Pomponet Oliveira<sup>b</sup>, Tainá Thomassim Guimarães<sup>c</sup>, Marcella Luiza Cavallari<sup>a</sup>, Maurício R. Veronez<sup>c</sup>

Contact e-mail: [murilo.camargo@ufpr.br](mailto:murilo.camargo@ufpr.br)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6782-2012>

<sup>a</sup> *Department of Geology, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brazil*

<sup>b</sup> *Department of Mathematics, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brazil*

<sup>c</sup> *VizLab, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, Brazil*

### 5.1 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal do Paraná pelo apoio financeiro por meio do Edital 02/2020 – PESQUISA/PRPPG/UFPR; ao engenheiro Osvaldo Lameira Claus, da Companhia de Cimentos Itambé, pelo acesso à Mina Rio Bonito. M. H. T. Camargo agradece à agência CAPES-DS pela bolsa de estudos sob processo número 40001016028P5, à Dra. Caroline L. Cazarin, pelo apoio e incentivo à pesquisa nacional e ao Centro Regional para Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), especialmente ao técnico Vinicius Guimarães pela aquisição dos dados laboratoriais. Ao Prof. Dr. Leonardo Evangelista Lagoeiro pelo empréstimo do scanner e de recursos para a etapa de campo. O autor S. P. Oliveira agradece ao CNPq pela bolsa de produtividade sob processo número 316376/2021-3

### 5.2 RESUMO

A análise hiperespectral no estudo de processos de dolomitização em carbonatos apresenta alto potencial de uso na indústria de óleo e gás. Estudos anteriores comumente utilizam amostras sintéticas ou preparadas em laboratório para analisar parâmetros isolados, como granulometria ou relação Ca/Mg, desconsiderando a assinatura original da rocha. Esse estudo caracteriza a assinatura hiperespectral de

amostras naturais de brecha dolomítica, livres de alteração intempérica, utilizando um espectrorradiômetro não-imageador, com o objetivo de determinar a influência de fatores petrográficos e químicos na assinatura hiperespectral. Para entender a influência química, foi utilizada a técnica de microsonda eletrônica de modo complementar à análise de difratometria de raios X, enquanto a influência petrográfica foi analisada a partir da cor e granulometria dos carbonatos, além da descrição petrográfica detalhada. São descritos os parâmetros de posição, amplitude, *full-width half maximum* e assimetria para as bandas de absorção características do íon carbonato entre 2320 nm e 2340 nm, na região do *shortwave infrared* (1000 nm - 2500 nm). Nessas análises surgem correlações positivas entre: posição/Ca ( $R^2 = 0,81$ ); granulometria/amplitude ( $R^2 = 0,84$ ); e granulometria/assimetria ( $R^2 = 0,60$ ), enquanto a principal correlação negativa ocorre entre o *full-width half maximum*/granulometria ( $R^2 = 0,60$ ). Outras bandas de absorção também ocorrem no espectro, causadas pela presença de água molecular, Fe e Mn nestes carbonatos. O íon  $Fe^{2+}$  ocorre substituindo os íons  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  na estrutura cristalina da dolomita em sela, enquanto o  $Mn^{2+}$  é identificável próximo a 380 nm na calcita.

### 5.3 INTRODUÇÃO

Rochas carbonáticas são importantes como rochas reservatórios de hidrocarbonetos, por hospedarem depósitos metálicos e preservarem importantes registros paleoambientais (Pettijohn 1975; Gasparrini 2003; Davies e Smith 2006). Assim, o estudo de processos atuantes nessas rochas e suas características é essencial para áreas de exploração mineral e para a indústria do petróleo em reservatórios e análogos de reservatórios.

Além das técnicas comuns no estudo de carbonatos (Nader 2017; Pinto-Coelho et al. 2019; Camargo et al. 2022), a análise hiperespectral surge como uma técnica de alto potencial de uso nessas rochas, devido à sua sensibilidade, praticidade e caráter não destrutivo. Sob análise hiperespectral, minerais carbonáticos apresentam bandas primárias diagnósticas na região do infravermelho próximo (*Shortwave Infrared* - SWIR; 1000 nm - 2500 nm), devido a processos vibracionais causados pelo íon carbonato  $(CO_3)^{2-}$  (Hunt e Salisbury 1971; Crowley 1986; Van der Meer 1995; Clark 1999). A distinção entre calcita e dolomita é feita a partir da posição de suas bandas primárias no comprimento de onda do espectro, na faixa entre 2320 nm e 2340 nm

(Van Der Meer 1995; Zaini et al. 2014) com banda principal da calcita próxima de 2340 nm e da dolomita em 2320 nm (Zaini et al. 2012; 2014).

Diversos fatores controlam a posição das bandas de absorção nos carbonatos, desde o nível atômico (e.g. defeitos cristalinos, massa catiônica, raio e valência dos cátions), até parâmetros físicos, como cor, granulometria, textura e impurezas químicas (Burns 1970; Van Der Meer 1995; Clark 1999). A relação Ca/Mg é o principal fator responsável por alterar a posição da banda primária do íon carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), permitindo a identificação entre calcita e dolomita (Hunt e Salisbury 1970; Gaffey 1985; 1986; Clark 1999; Van der Meer 1995; Zaini et al. 2012). Dentre outros fatores de influência, destacam-se: (i)  $\text{H}_2\text{O}$ ; (ii)  $\text{Fe}^{2+}$ ; (iii)  $\text{Fe}^{3+}$ , e (iv)  $\text{Mn}^{2+}$  (Gaffey 1985; Clark 1999; Krupnik e Khan 2019). Metais de transição, como Fe e Mn, exibem boas respostas hiperespectrais por meio de bandas de absorção abaixo de 1300 nm. Por outro lado, as bandas de absorção referentes à água (water bands) são próximas de 1400 nm ( $\text{OH}^-$ ) e 1900 nm ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (Clark et al. 1990; Van der Meer 1995; Clark 1999).

Embora a aplicação da técnica nessas rochas tenha iniciado há cerca de 50 anos, a maioria dos estudos se concentra em amostras artificiais ou processadas em laboratório. Este tipo de trabalho é importante na geração de modelos artificiais de refletância, mas minimiza fatores naturais importantes, como alterações hidrotermais e processos de dolomitização que trazem alterações químicas à essas rochas (Windeler e Lyon 1991; Clark 1999; Zaini et al. 2014). Para melhor avaliar a aplicação hiperespectral em amostras dolomitizadas naturais, este artigo apresenta resultados obtidos em amostras de brecha dolomítica, selecionadas devido à sua heterogeneidade, visando identificar as variáveis petroquímicas relacionadas a processos de dolomitização que alteram respostas hiperespectrais.

Para caracterização hiperespectral da brecha dolomítica e dos processos atuantes, foi selecionada a área-alvo Rio Bonito Quarry (RBQ), Cinturão Ribeira, localizada no sul do Brasil. A mina é estudada como análogo de reservatório de hidrocarbonetos registrar processos de dolomitização multifásica e fraturamento hidráulico, com geração multifásica de dolomita, incluindo dolomita em sela com porosidade associada (Pinto-Coelho et al. 2019; Camargo et al. 2022).

## 5.4 CONTEXTO GEOLÓGICO

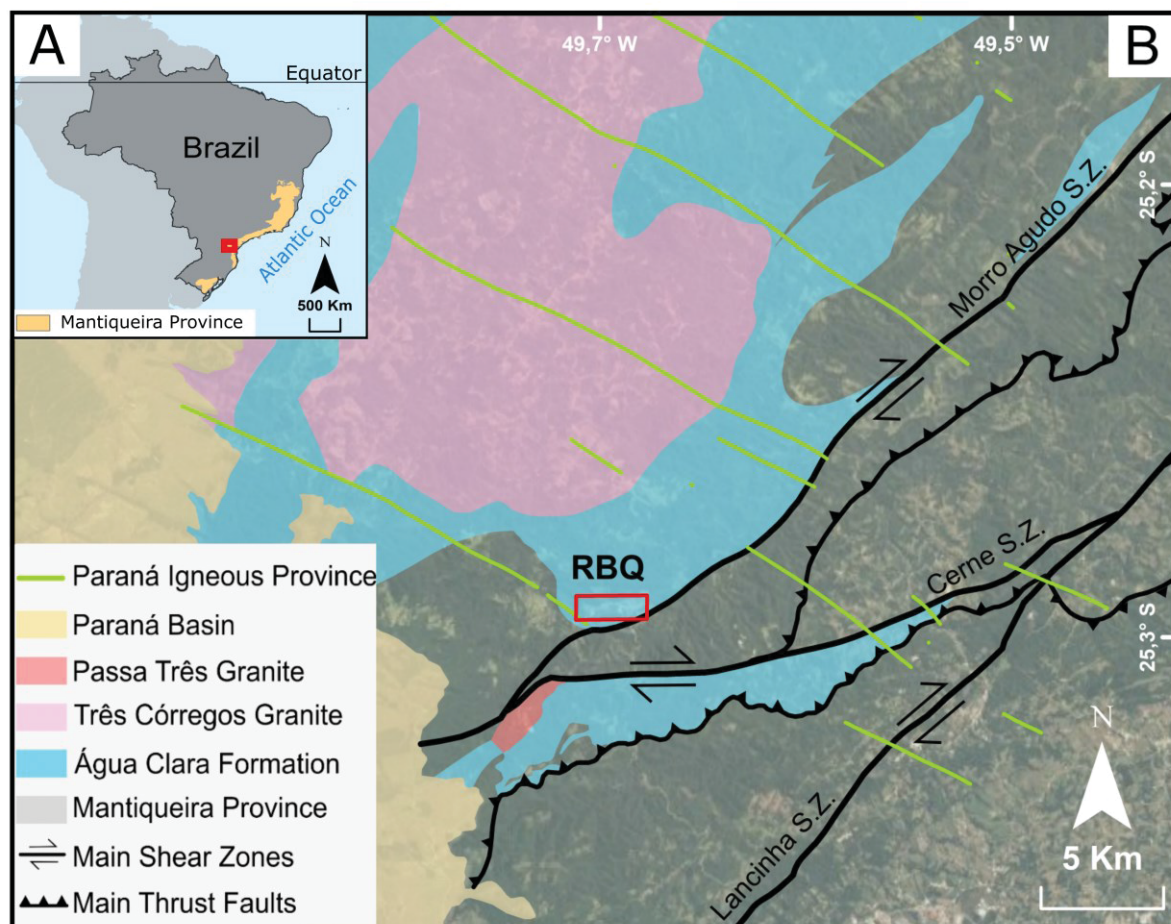
A RBQ está inserida na Formação Água Clara, porção sul do Cinturão Ribeira, no sudeste da América do Sul (Figura 7A). Essa faixa móvel de *trend* NE registra eventos tectônicos do ciclo Brasiliano-Pan Africano (1,0 Ga - 0,5 Ga; Hasui 1975; Heilbron et al. 2004; 2010; Brito Neves 2011; Brito Neves e Fuck, 2013; Santos et al. 2015) em rochas paleo a neoproterozóicas, representadas por gnaisses migmatíticos, granitoides (Campanha et al. 2008; Siga Jr et al. 2009; 2011 Passarelli et al. 2011; Almeida et al. 2012) e sequências metavulcanossedimentares, dentre as quais se destaca a Formação Água Clara (Fiori 1994; Reis Neto 1994; Weber et al. 2004).

A Formação Água Clara (Figura 7B) é constituída por rochas carbonáticas mesoproterozoicas (Fiori 1994; Weber et al. 2004), com registros de dolomitização multifásica e geração de porosidade (Pinto-Coelho et al. 2019; Camargo et al. 2022) representadas por mármore, rochas calcissilicáticas, mica xistos, anfibólio xistos e quartzitos. Localmente ocorrem brecha dolomítica, metachert, metatufos e metabasitos (Fiori 1994; Kops 1994). O regime estrutural principal é compressional-transpressional, associado a falhas de cavalgamento e zonas de cisalhamento NE de cinemática dextral (Figura 7B; Fiori 1994; Campanha et al. 2008; Passarelli et al. 2011). Próximo à RBQ, destaca-se a Zona de Cisalhamento Lancinha, limitando a sequência metavulcanossedimentar, além da zona de cisalhamento Morro Agudo, aflorante na porção sudeste da RBQ e responsável pela geração de milonitos carbonáticos (Pinto-Coelho et al. 2019). Os protólitos metassedimentares são interpretados como formados em ambiente plataformaraso, variando de proximal (Fiori 1994; Kops 1994) a distal da margem continental (Campanha et al. 2008).

Durante o Neoproterozóico, a megassequência Água Clara foi afetada por intenso magmatismo, com destaque para o batólito Três Córregos, intrudindo esta sequência entre 630 Ma e 590 Ma (Prazeres Filho et al. 2003), composto por granodioritos, monzogranitos e sienogranitos de alto K (Prazeres Filho et al. 2003). Também intrusivo na Formação Água Clara, o *stock* Passa Três é um corpo mineralizado em Au (*intrusion related*), com idades de  $611,9 \pm 5,6$ Ma, sendo interpretado como pós-colisional e composto por sienogranitos, monzogranitos e quartzo-sienitos (Piekarz 1992; Dressel 2018). Por fim, entre 131 Ma e 135 Ma, ocorreu intenso vulcanismo como resultado da ascensão mantélica e rifte do supercontinente Gondwana, gerando rochas vulcânicas e intrusivas rasas, como

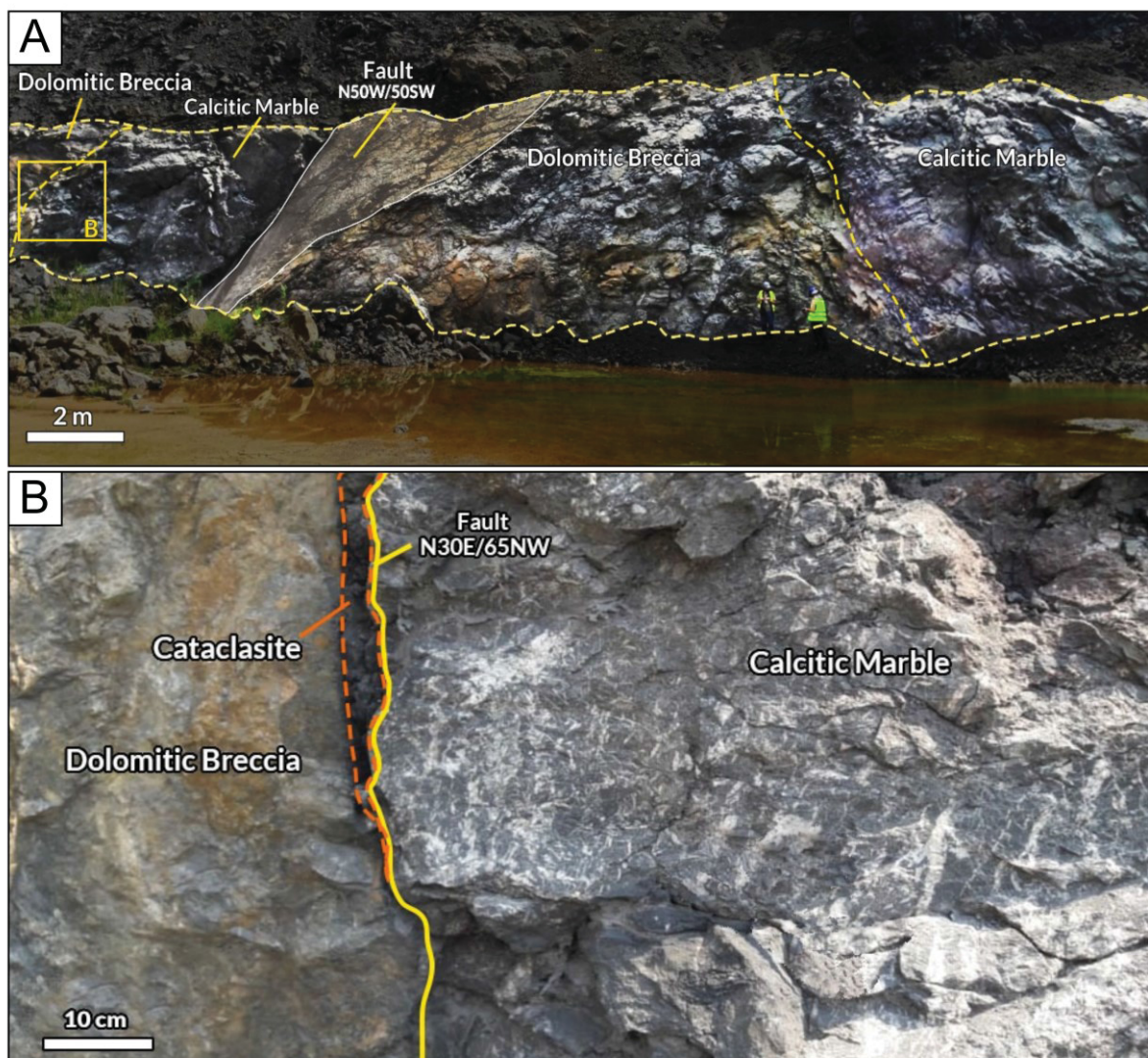
basaltos, diabásios, gabros e riolitos da Província Magmática do Paraná (Frank et al. 2009; Rossetti et al. 2018).

Na RBQ (Figura 7B) as rochas metassedimentares apresentam *trend* NE-SW, com forte controle compressivo-transpressivo associado a zonas de cisalhamento dextrais de direção nordeste, e secundariamente, por diques de diabásio com *trend* NW-SE (Fiori 1994; Rossetti et al. 2018). O litotipo predominante é o mármore calcítico, com foliação tectônica (N40-60W/20-40NE); a brecha dolomítica ocorre ao longo de um *front* de brechação N50-70W/60-75NE (Figura 8A). O contato oblíquo entre o corredor de brechação, com cor castanho amarelada característica, e o mármore calcítico, é abrupto e marcado por cataclasitos associados a falhas (Figura 8B). Próximo da Zona de Cisalhamento Morro Agudo, o mármore calcítico exibe foliação milonítica bem desenvolvida (NNE-SSW), associada a falhas transpressionais dextrais e fraturas extensionais, comumente preenchidas por calcita e dolomita (Pinto-Coelho et al. 2019). Com exceção do diabásio, todas as rochas foram metamorfizadas em fácies xisto verde durante o ciclo Brasileiro (600 Ma - 580 Ma; Weber et al. 2004).



**Figura 7.** Contexto geotectônico regional. **(A)** Extensão da Província Mantiqueira entre o leste e extremo sul do Brasil. Destaque em vermelho para a área de estudo. **(B)** Porção Central da Província Mantiqueira, na porção leste do estado do Paraná. Destaque para a Mina Rio Bonito inserida na porção sul da Formação Água Clara, corpos ígneos da região e principais zonas de cisalhamento. Retângulo vermelho: Mina Rio Bonito. Mapa geológico baseado em Campanha et al. (2008).





**Figura 8.** (A) Afloramento de brecha dolomítica, com cerca de 20 m de largura, limitada por falhas transpressivas (N50W/50SW) no mármore calcítico. Área 1: destaque para contato entre brecha dolomítica e mármore calcítico (retângulo amarelo). (B) Área 1: contato entre brecha dolomítica e mármore calcítico limitado por falha (N30E/65NW) com geração de cataclasito.

## 5.5 MATERIAIS E MÉTODOS

A brecha dolomítica foi selecionada como foco do estudo devido às suas heterogeneidades minerais e texturais, com coleta e análise de 15 amostras do *front* de brechação dolomítica da RBQ (Figura 8A). A descrição petrográfica das seções foi realizada no microscópio petrográfico ZEISS, modelo *Imager A2m*, do Laboratório de Pesquisa em Microscopia (LAPEM) do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Nesta etapa também foi realizada a medição de granulometria média dos cristais para cada fase carbonática utilizando uma escala micrométrica sedimentar.

### 5.5.1 Análise por difratometria de raios X

A análise por DRX teve como objetivo diferenciar fases de calcita e dolomita da brecha dolomítica e foi realizada em 16 pontos de 7 amostras. Em seguida, após etapas de refinamento pelo método de Rietveld, foram determinados parâmetros estequiométricos e de grau de ordenamento (Mol%CaCO<sub>3</sub>) nas fases dolomíticas, conforme descrito em Lumsden (1979), Gregg et al. (2015), Kaczmarek e Sibley (2011) e Kaczmarek e Thorton (2017). A preparação das amostras e análises foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da Universidade Federal de Goiás. As medidas foram produzidas em um difratômetro *Bruker D8 Discover*, utilizando radiação monocromática de ânodo de cobre acoplado a um monocromador *Johansson* para K $\alpha$ 1, operando em 40 kV e 40 mA, configuração Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . O detector unidimensional utilizado foi modelo *Lynxeye*<sup>®</sup>, para o intervalo de  $2\theta$  entre 5° e 80°, com *step-size* de 0,01°. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medição e foram montadas em substrato de silício zero *background* sob graxa de vácuo.

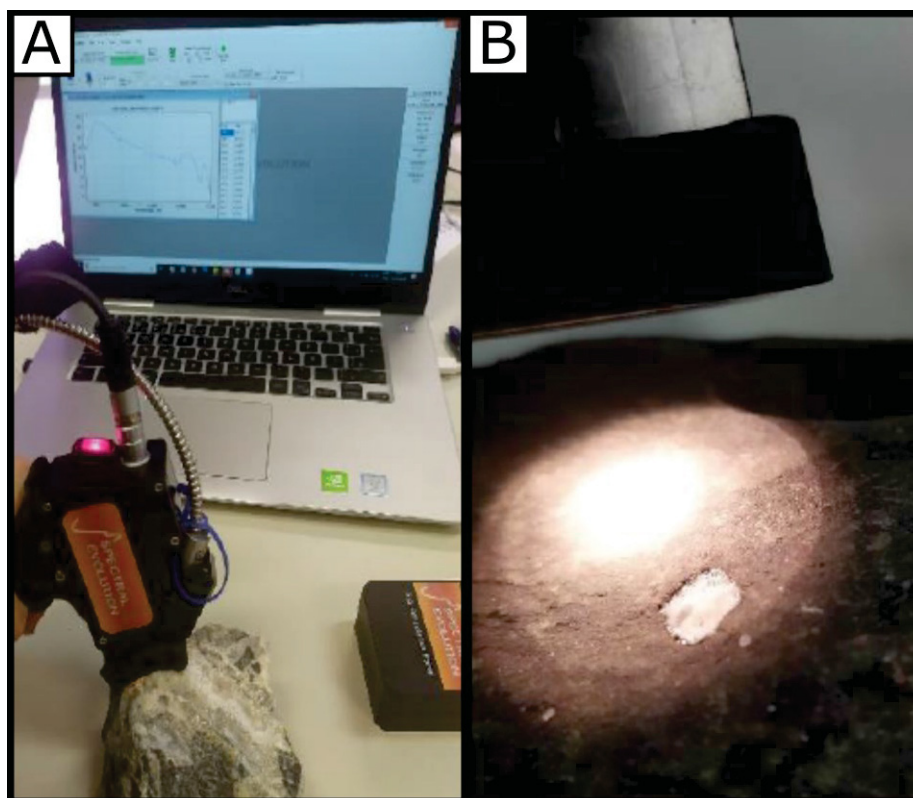
### 5.5.2 Análise por microsonda eletrônica

As análises por microsonda eletrônica determinaram teores de CaO, MgO, FeO, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, SrO, BaO e Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em porcentagem peso (wt%), a partir de um total de 35 análises pontuais em 6 amostras, visando a comparação entre as assinaturas química e espectral das fases carbonáticas. A análise foi realizada no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), onde as amostras foram recobertas com carbono condutor em uma evaporadora a vácuo JEOL-JEE-420. A análise por WDS foi realizada em EPMA JEOL JXA-8230, com feixe eletrônico por filamento de tungstênio, junto de um espectrômetro por dispersão de energia (EDS) JEOL acoplado ao microscópio (15 kV, *spot-size* de 10  $\mu$ m, corrente de 5 nA e tempo de análise entre 20 e 60 segundos por elemento).

### 5.5.3 Aquisição dos espectros de reflexão SWIR

A aquisição dos resultados hiperespectrais permite a correlação com os dados previamente adquiridos, obtendo a assinatura espectral característica dos tipos texturais de carbonatos. As amostras foram polidas no Laboratório de Laminação (LAMIN) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), para que a análise

hiperespectral fosse conduzida em faces planas e livres de alterações superficiais. Foi realizado um total de 577 leituras hiperespectrais das quais foram extraídas as leituras mais representativas de cada fase mineral. A análise foi feita no Laboratório Avançado de Visualização 3D e Geoinformática (VizLab) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos) utilizando um espectrorradiômetro *Spectral Evolution*, modelo SR-3500®, com 1018 bandas no intervalo entre 350 nm e 2500 nm (faixa do visível até o SWIR) e resolução variando de 3,5 nm a 7,0 nm (Figura 9A). O equipamento foi utilizado como sensor ativo, através de uma sonda de contato com 2 cm de diâmetro por ponto de varredura (Figura 9B). As coletas foram realizadas a partir da medição espectral de refletância absoluta, necessitando da calibração do equipamento com uma placa de referência (Spectralon), e com uma configuração de 30 scans por aquisição, sendo o software DarWin SP utilizado para conexão com o equipamento, computação e pré-processamento dos dados.



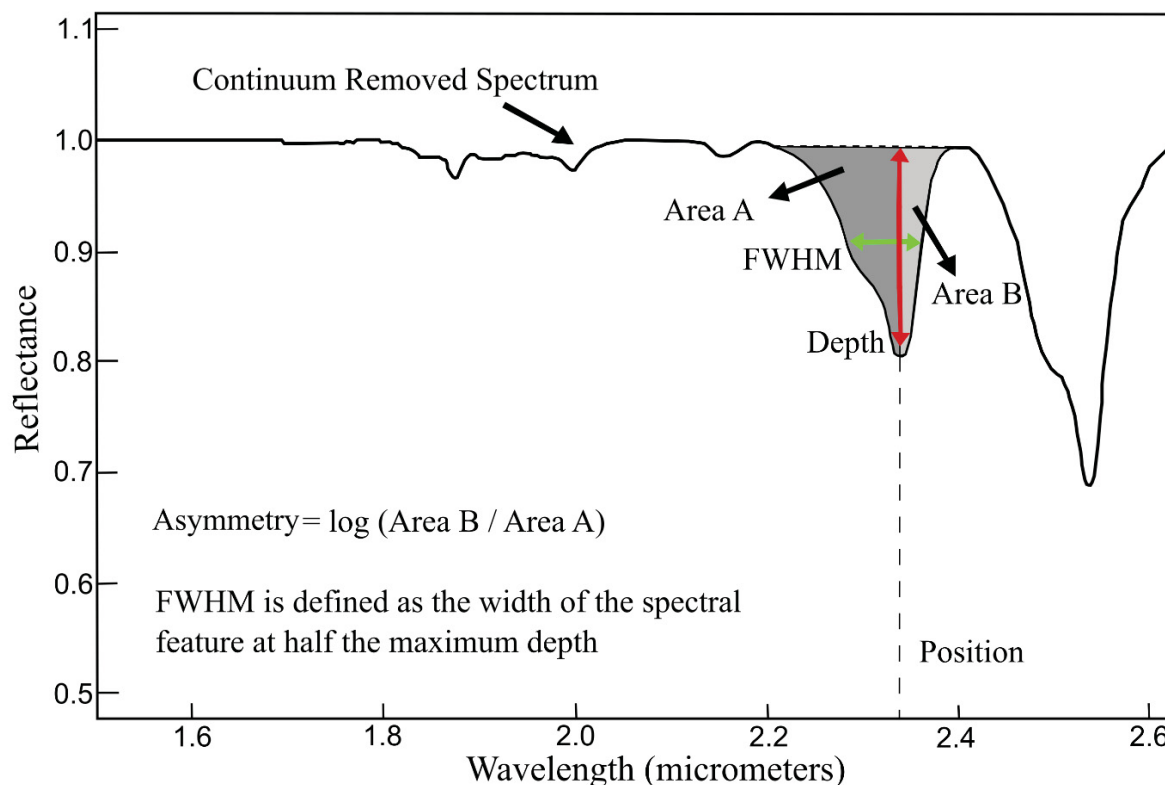
**Figura 9.** (A) Momento da leitura hiperespectral em amostra de brecha dolomítica com espectrorradiômetro Spectral Evolution SR-3500 ® e geração dos resultados hiperespectrais no software DarWinSP. (B) Detalhe do feixe de luz do aparelho atingindo amostra com cerca de 2 cm de diâmetro.



#### 5.5.4 Processamento de dados espectrais e parâmetros de análise

Na etapa de pré-processamento dos dados, houve a suavização dos valores através do filtro de média móvel de tamanho 5. Posteriormente, foi realizada a etapa de remoção do contínuo, para viabilizar a comparação entre as *absorption features* (Crowley 1986; Clark 1999; Van der Meer 1995; 2004). Essa etapa consiste na normalização dos espectros a partir do cálculo de uma função matemática usada para isolar uma feição de absorção específica, onde o contínuo foi estimado a partir de uma envoltória convexa (*convex hull*) da assinatura espectral do material (Clark e Roush 1984).

Na etapa de processamento, foram utilizados os softwares IDL-ENVI 5.1 para identificação mineral dos espectros a partir da biblioteca do software, além do software GNU Octave 6.3.0 para obtenção dos parâmetros de absorção. Estes parâmetros são: posição, amplitude, *full width at half maximum* (FWHM) e assimetria, onde todos foram calculados a partir do espectro do contínuo removido (Figura 10; Clark e Roush 1984; Van der Meer 1995; 2004). A posição de absorção é definida como o comprimento de onda no qual ocorre o máximo de absorção de uma *absorption feature* (Van der Meer 1995; 2004). A amplitude é a diferença no valor da refletância entre a base do espectro contínuo removido, próximo de 1,0 e a mínima refletância da *band feature* (Clark e Roush 1984; Van der Meer 1995). O FWHM é definido como a largura da *absorption feature* na metade de sua amplitude (Van der Meer 1995; 2004). A assimetria (Figura 10) representa o logaritmo da razão entre a área à direita da posição de absorção (área B) sobre a área à esquerda da posição de absorção (área A).



**Figura 10. (A)** Definições das características de absorção no espectro: Posição, Amplitude (Depth – em vermelho), Full Width Half Maximun (FWHM – em verde) e Assimetria, representada pelo logaritmo da razão entre as áreas B (cinza claro) e A (cinza escuro). Fonte: modificado de Van der Meer (1995).

## 5.6 RESULTADOS

### 5.6.1 Aspectos petrográficos

A brecha dolomítica (Figura 11A) ocorre no corredor de brechação, com direção preferencial N50-80W, em contato oblíquo com o mármore calcítico encaixante. Apresenta cor castanho-amarelada (Figura 11B), devido à dolomita ferrosa de preenchimento de vazios. Compõe-se por fragmentos cinza escuros de mármore dolomítico, com granulação muito fina a fina, e fases dolomíticas castanho-amareladas e calcítica branca, preenchendo cavidades (Figura 11B). De acordo com a classificação de brechas hidrotermais de Jébrak (1997), a brecha tem características de processo de brechação fluidizada, com expansão de volume e bordas de reação.

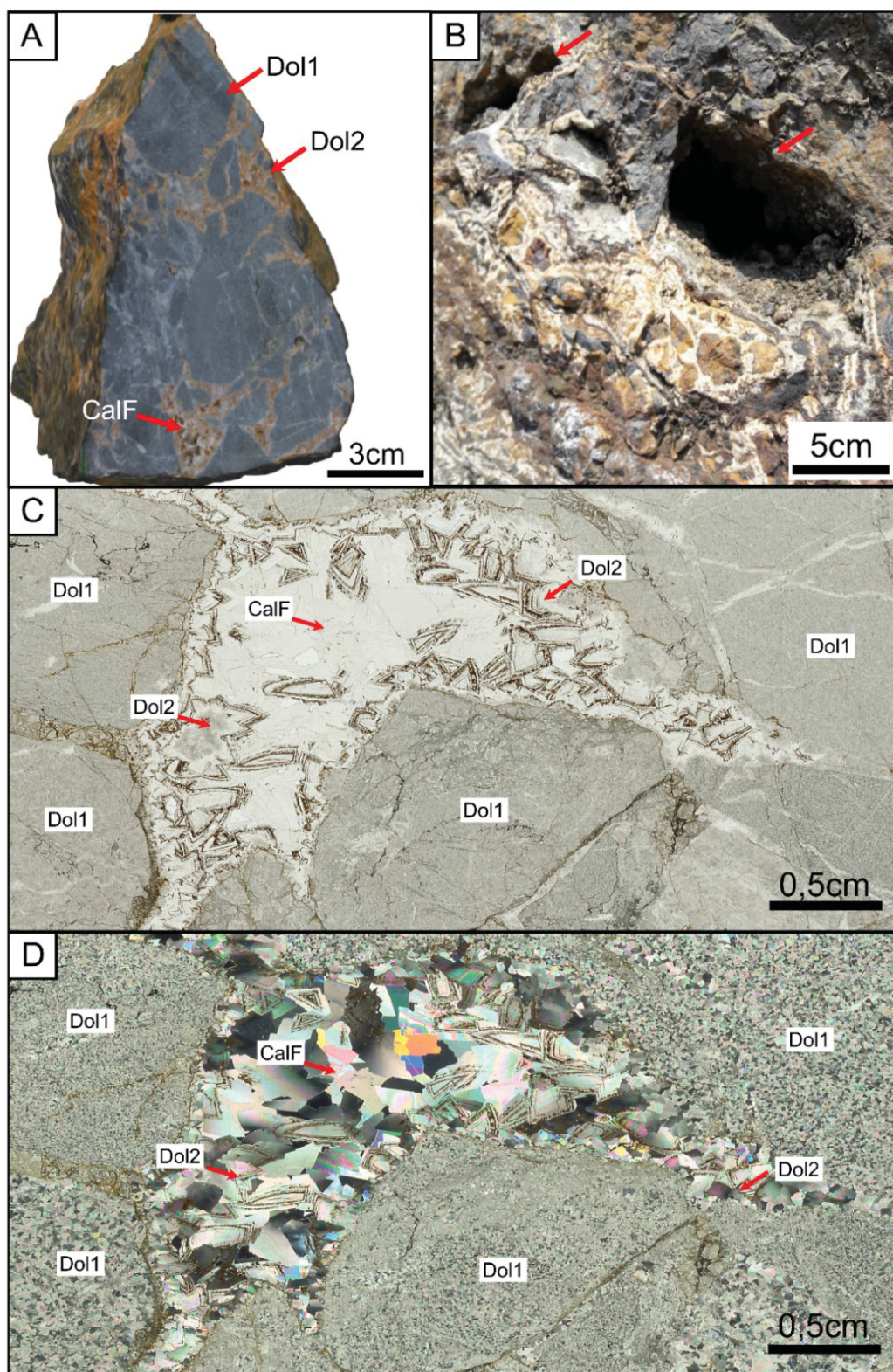
Os clastos de mármore dolomítico (*Dol1*) são cinza-escuros, monomíticos, angulosos a subangulosos (Figura 11A), com dimensões entre 0,5 cm e 3 cm, pouco deformados, associados à brechação, falhas e fraturas preenchidas por material ferruginoso e carbonático. Microscopicamente, *Dol1* é anédrica, com turbidez moderada a intensa e granulometria inferior a 0,5 mm (Figuras 11C e D; Tabela 1). As inclusões fluidas são raras, variam de 5  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$ , são classificadas como

primárias, pois ocorrem sem orientação preferencial e são comumente criptada. É possível observar foliação metamórfica (Sn) incipiente, definida como clivagem contínua espaçada, formada pela orientação preferencial de cristais de dolomita estirados. Secundariamente, ocorrem calcopirita e pirita subédricos cúbicos, quartzo anédrico, e muscovita subédrica prismática, todos com granulometria inferior a 0,3 mm. As principais fichas de descrição petrográfica são apresentadas no Anexo 1.

Nas fases de preenchimento, ocorrem as fases dolomítica (castanho-amarelada) e calcítica (branca) (Figura 11A). A fase dolomítica de preenchimento (*Dol2*) desenvolve-se a partir dos fragmentos, com granulação média e ocorre no preenchimento de cavidades milimétricas a centimétricas (Figuras 11C e D; Tabela 1), disposta em *clusters*, configurando textura geódica (Boni et al. 2000). Microscopicamente, é constituída por cristais euédricos romboédricos, hábito em ponta-de-lança, turbidez acentuada no núcleo dos cristais, bordas límpidas, e granulometria entre 1 mm e 2 mm. Extinção ondulante, e exsoluções de goethita ao longo dos planos de crescimento são frequentes (Figuras 11C e D). Segundo Radke e Mathis (1980) esses atributos são característicos de dolomita em sela. As inclusões fluidas nesta fase são mais frequentes se comparadas a *Dol1*, são primárias, pois ocorrem paralelas às linhas de crescimento dos cristais e têm áreas próximas de 21,3  $\mu\text{m}^2$ . Calcopirita ocorre subordinadamente, subédria a euédrica cúbica e com granulometria inferior a 0,2 mm, enquanto cristais de quartzo anédrico podem chegar a 1 mm.

A última fase de preenchimento, calcítica (*CalF*), ocorre com granulação média, associada a *Dol2* no preenchimento de cavidades (Figuras 11B, C e D). A fase *CalF* é anédrica (Figuras 11C e D; Tabela 1), límpida e com granulometria entre 0,5 mm e 1,5 mm. Suas inclusões fluidas são alongadas, com área de cerca de 16  $\mu\text{m}^2$  e ocorrem sem orientação preferencial no interior dos cristais (primárias) e ao longo de planos de fraturas (secundárias). Secundariamente, as fases *Dol2* e *CalF* exibem associação com quartzo anédrico no preenchimento de cavidades.





**Figura 11.** (A) Brecha dolomítica com destaque para as fases Dol1 (cinza-escuro), Dol2 (castanho-amarelado) e CalF (branco). (B) Brecha dolomítica em afloramento com cavidades centimétricas (setas vermelhas). (C) Seção petrográfica de brecha dolomítica, com destaque para Dol1 (clastos), Dol2 (dolomita em sela de preenchimento) e CalF (preenchimento). Polarizadores paralelos. (D) Seção petrográfica de brecha dolomítica com destaque para Dol1 (clastos), Dol2 (dolomita em sela de preenchimento) e CalF (preenchimento). Polarizadores cruzados. As características petrográficas dos tipos texturais de carbonatos são apresentados na Tabela 1.

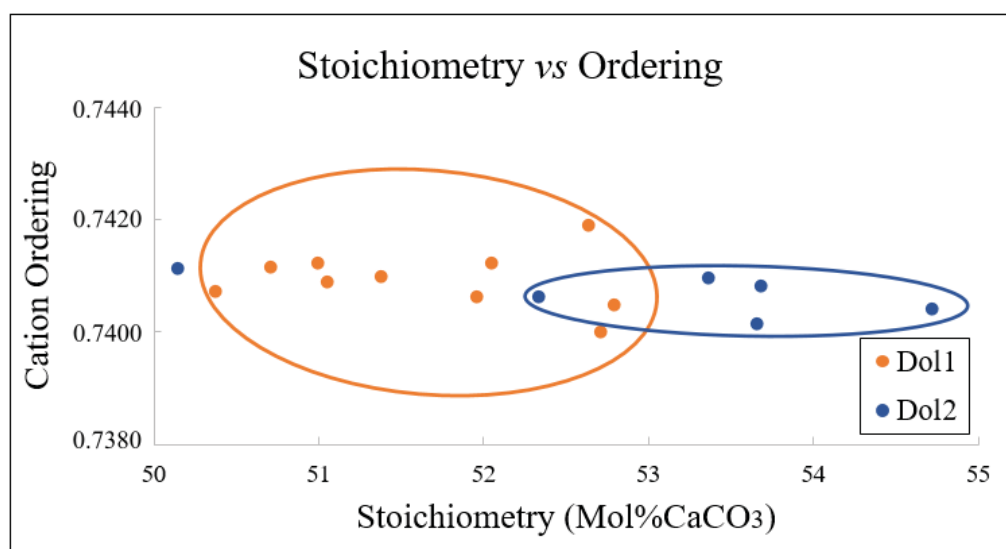


Tabela 1. Características petrográficas dos tipos texturais de carbonatos da brecha dolomítica.

Lithotype	Textural type of carbonate	Color	Occurance	Granulometry	Crystal habit	Fluid Inclusions
Dolomitic Breccia	Dol1	Dark gray	Fragments of the breccia	<0.5mm	Anhedral	Small quantity
	Dol2	Yellowish-brown	Filling phase in vugs	1 - 2mm	Spearhead shape (saddal dolomite)	Moderate quantity
	CaF	White	Late filling phase in vugs	0.5 -1,5	Anhedral	High quantity

### 5.6.2 Difractometria de raios X (DRX)

A análise por DRX permite a separação de fases carbonáticas entre calcita e dolomita. Para as fases *Dol1* e *Dol2*, após o refinamento pelo método de Rietveld, foram obtidos os parâmetros de grau de ordenamento e estequiometria, nos quais nota-se um agrupamento de dados para *Dol1*, e uma maior variação nos dados de *Dol2*, com um dado fora do agrupamento (Figura 12). A variação no grau de ordenamento das dolomitas é pequena, ocorrendo entre 0,740 e 0,742. Na análise estequiométrica, *Dol1* apresenta valores entre 50,37 e 52,78 Mol%CaCO<sub>3</sub>, enquanto *Dol2* apresenta um valor extremo a 50,14 Mol%CaCO<sub>3</sub> e agrupamento de valores entre 52,33 e 54,72 Mol%CaCO<sub>3</sub>.



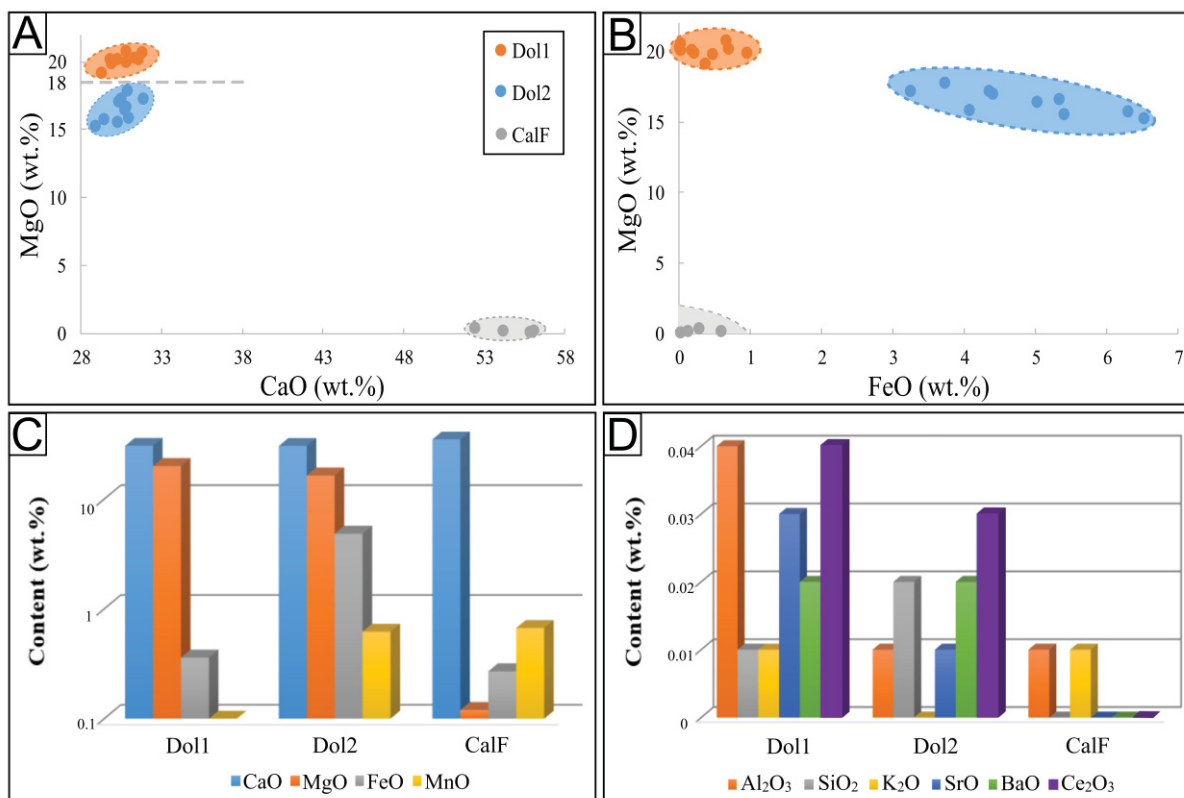
**Figura 12.** Distribuição das fases Dol1 e Dol2 em função de estequiometria (Mol%CaCO<sub>3</sub>) e grau de ordenamento. Destaque para os dados agrupados de Dol1 (laranja). As variações para grau de ordenamento, para Dol1 e Dol2 situam-se entre: 0,740 e 0,742, enquanto as variações na estequiometria para Dol1 variam entre: 50,37 e 52,78Mol%CaCO<sub>3</sub>; a fase Dol2 apresenta um ponto extremo com 50,14Mol%CaCO<sub>3</sub> e um agrupamento de valores entre 52,33 e 54,72Mol%CaCO<sub>3</sub>.

### 5.6.3 *Microsonda eletrônica*

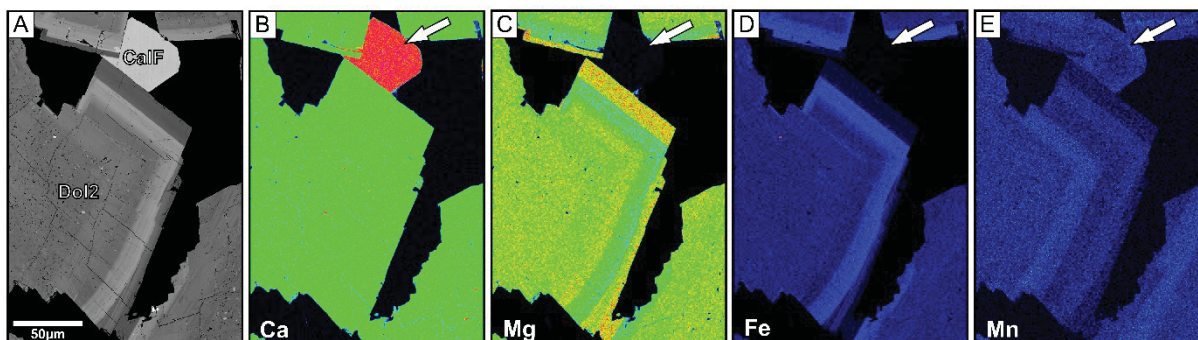
A análise por microsonda eletrônica, em wt.%, permite a determinação da composição em CaO, MgO, FeO, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, SrO, BaO e Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas fases carbonáticas *Dol1*, *Dol2* e *CalF* (Tabela 2 e Anexo 2). Na análise de CaO, MgO, FeO e MnO, a fase *Dol1* apresenta valores: 30,57 ± 1,24 wt.%CaO, 19,87 ± 0,81 wt.%MgO (Figura 13A), 0,48 ± 0,48 wt.%FeO (Figura 13B), 0,65 ± 0,65 wt.%MnO (Figura 13C). Para a fase *Dol2*, os valores são: 30,42 ± 1,47 wt.%CaO, 16,48 ± 1,27 wt.%MgO (Figura 13A), 4,89 ± 1,65 wt.%FeO (Figura 13B) e 0,81 ± 0,48 wt.%MnO (Figura 13C). Por fim, a fase *CalF* tem valores: 54,22 ± 1,70 wt.%CaO, 0,14 ± 0,13 wt.%MgO (Figura 13A), 0,32 ± 0,28 wt.%FeO (Figura 13B) e 0,83 ± 0,75 wt.%MnO (Figura 12C). Os valores médios de CaO entre as fases dolomíticas são próximos, com desvio padrão entre 0,81 e 0,85, enquanto a fase calcítica (*CalF*) exibe as maiores concentrações médias de CaO (Figura 13C). Analisando as concentrações de MgO e FeO, observa-se uma distinção entre as fases dolomíticas (*Dol1* e *Dol2*), em intervalos próximos a 18 wt.%MgO (Figura 13A) e 2 wt.%FeO (Figura 13B). Enquanto a fase *Dol1* apresenta maiores valores de MgO (Figuras 13A-C), a fase *Dol2* exibe maiores concentrações de FeO (Figuras 13B-C) sendo caracterizada como dolomita ferrosa, por exibir valores superiores a 1,60 wt.%FeO (Tucker e Wright 2009). O MnO tem um comportamento semelhante ao FeO nas fases dolomíticas, porém, exibe comportamento distinto na fase calcítica (*CalF*), com altas concentrações de MnO e baixos valores de FeO.

Na análise dos demais elementos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, SrO, BaO e Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) destacam-se em *Dol1* teores de: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,04 ± 0,03 wt.%) e K<sub>2</sub>O com valores inferiores a 0,03 wt.%, associados a muscovita fina, e Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com valores inferiores a 0,16 wt.% (*Dol1*) e com concentrações inferiores a 0,10wt.% na fase *Dol2* (Tabela 2). Valores de SrO (inferior a 0,13wt.%) e BaO (inferior a 0,06) nas fases dolomíticas têm implicações diagenéticas (Lapponi et al. 2014), enquanto o teor de SiO<sub>2</sub> é correlacionável à presença de quartzo e muscovita.

Nos mapas químicos de *Dol2* (Figura 14) destacam-se as relações negativas entre os teores de MgO-FeO e FeO-MnO, enquanto as exsoluções de FeO correspondem à goethita em planos paralelos a linhas de crescimento da dolomita (Figuras 14C-D). Na fase *CalF* (Figura 14A), observam-se maiores concentrações de CaO e MnO, e baixos teores de MgO e FeO (Figuras 14B-E).



**Figura 13.** Gráficos de correlação entre (A) CaO-MgO (linha cinza marca o valor de 18 wt.%CaO) e (B) FeO-MgO em wt.%, e histogramas de distribuição dos valores médios de (C) CaO, MgO, FeO e MnO em escala logarítmica, destacando os diferentes teores entre as fases, e (D) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, SrO, BaO e Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para as fases Dol1, Dol2 e CalF.



**Figura 14.** (A) Imageamento por elétrons retroespalhados das fases Dol2 e CalF. Mapas químicos das fases Dol2 e CalF, com distribuição de (B) Ca, (C) Mg, (D) Fe, e (E) Mn, das fases Dol2 e CalF. Setas destacam a fase CalF com altas concentrações de Ca (B) e Mn (E), e baixos valores de Mg (C) e Fe (D).



#### 5.6.4 Análise hiperespectral SWIR

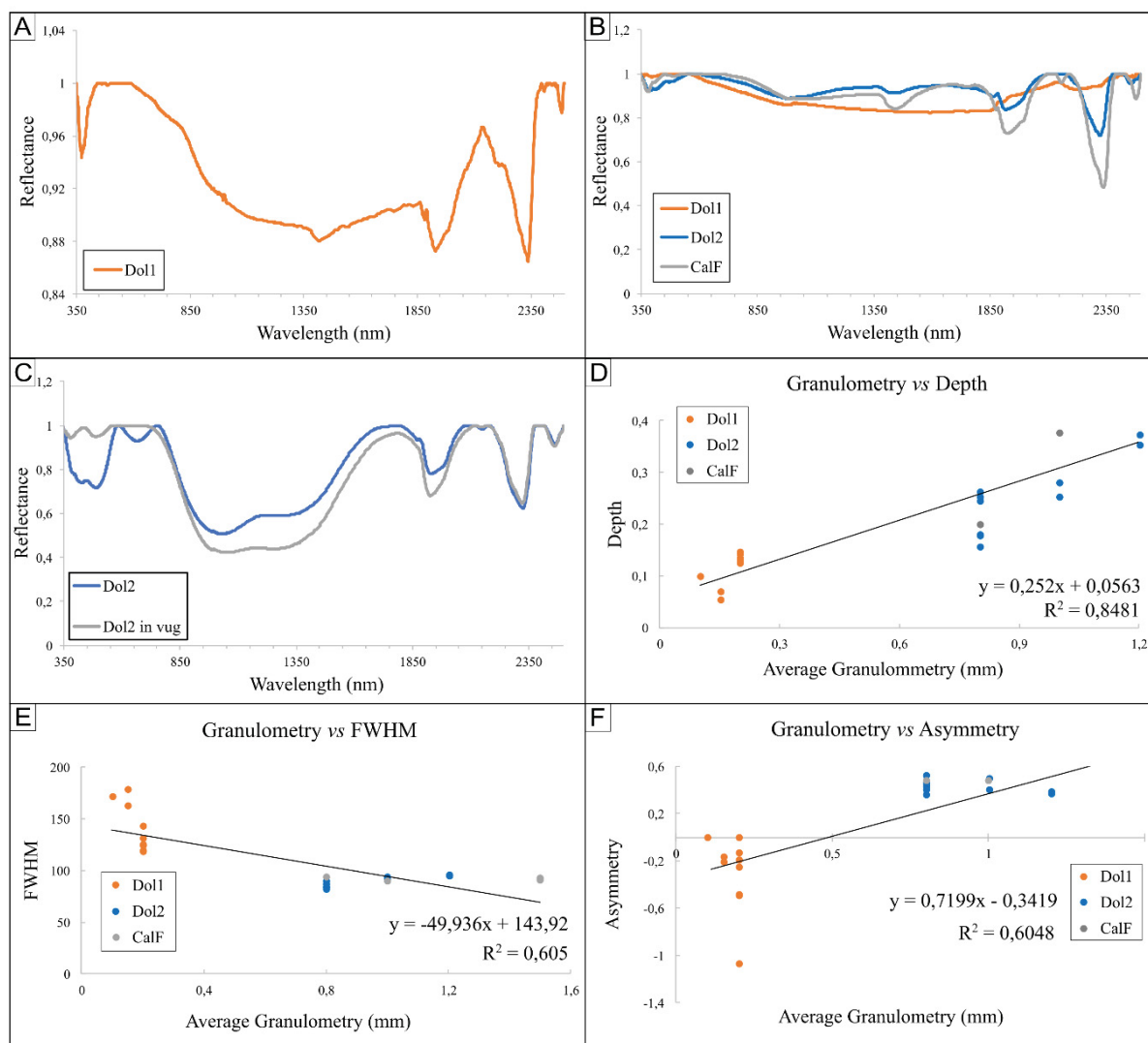
Para caracterizar fatores físicos e químicos de influência na análise hiperespectral, foram analisadas as fases *Dol1*, *Dol2* e *CalF* na brecha dolomítica. Para a *absorption band* da dolomita, próximo de 2320 nm, a fase *Dol1* mostra bandas próximas de 2324 nm, variando entre 2318 nm e 2329 nm, com baixos valores de amplitude de refletância (5 % - 13 %), altos valores de FWHM (119 nm - 179 nm) e valores predominantemente negativos de assimetria, variando entre -0,493 e zero. Outras bandas, com valores menores de amplitude, ocorrem nas faixas de 370 nm, 1420 nm, 1920 nm e 2480 nm (Figura 15A).

Na análise de *Dol2*, a *absorption band* da dolomita indica amplitudes próximas de 2324 nm, variando entre 2318 nm e 2324 nm, valores moderados de amplitude (15,7 % - 28 %), baixos valores de FWHM, entre 83 nm e 96 nm, além de assimetria positiva, variando de 0,361 a 0,524. Semelhante à fase *Dol1*, bandas de absorção secundárias ocorrem em *Dol2* nas faixas de 380 nm, 650 nm, 1300 nm, 1420 nm, 1920 nm e 2480 nm (Figuras 15B e 15C). Na fase *CalF* (Figura 15B), a banda de absorção do íon carbonato apresenta posições próximas de 2340 nm (2338 nm - 2340 nm), altas amplitudes (20 % - 51 %), baixos valores de FWHM (90 nm - 94 nm) e valores positivos de assimetria, entre 0,434 e 0,481. Bandas secundárias ocorrem em 370 nm, 900 nm, 1420 nm, 1920 nm e 2490 nm.

Para quantificar a influência de cavidades e porosidades na análise hiperespectral, foram realizadas medições em cavidades parcialmente preenchidas por *Dol2* e comparadas às assinaturas de porções totalmente preenchidas pela mesma fase (Figura 15C). Para a análise de *Dol2* em cavidade parcialmente preenchida, com porosidade associada, nota-se um pequeno aumento na amplitude nas bandas de absorção entre 850 nm e 2100 nm, sem alteração nas posições das bandas. Porém, a partir da faixa de absorção característica da dolomita (acima de 2320 nm), os valores de amplitude são semelhantes (Figura 15C).

Quando comparados com a granulometria, os parâmetros de amplitude, FWHM e assimetria, indicam separações entre dois grupos: (I) *Dol1*, e (II) *Dol2+CalF*. Não são observadas correlações entre granulometria e posição das bandas de absorção dos carbonatos. Granulometria e amplitude apresentam correlação positiva ( $y = 0,252x + 0,0563$ ;  $R^2 = 0,8481$ ; Figura 15D), enquanto é observada uma tendência de correlação negativa entre granulometria e FWHM ( $y = -49,936x + 143,92$ ;  $R^2 = 0,605$ ;

Figura 15E). Na relação granulometria - assimetria, nota-se uma individualização maior dos grupos, devido à menor granulometria da fase *Dol1*, com valores de granulometria inferiores a 0,2 mm e linha de tendência descrita por  $y = 0,7199x - 0,3419$ ; e  $R^2 = 0,6048$  (Figura 15F).



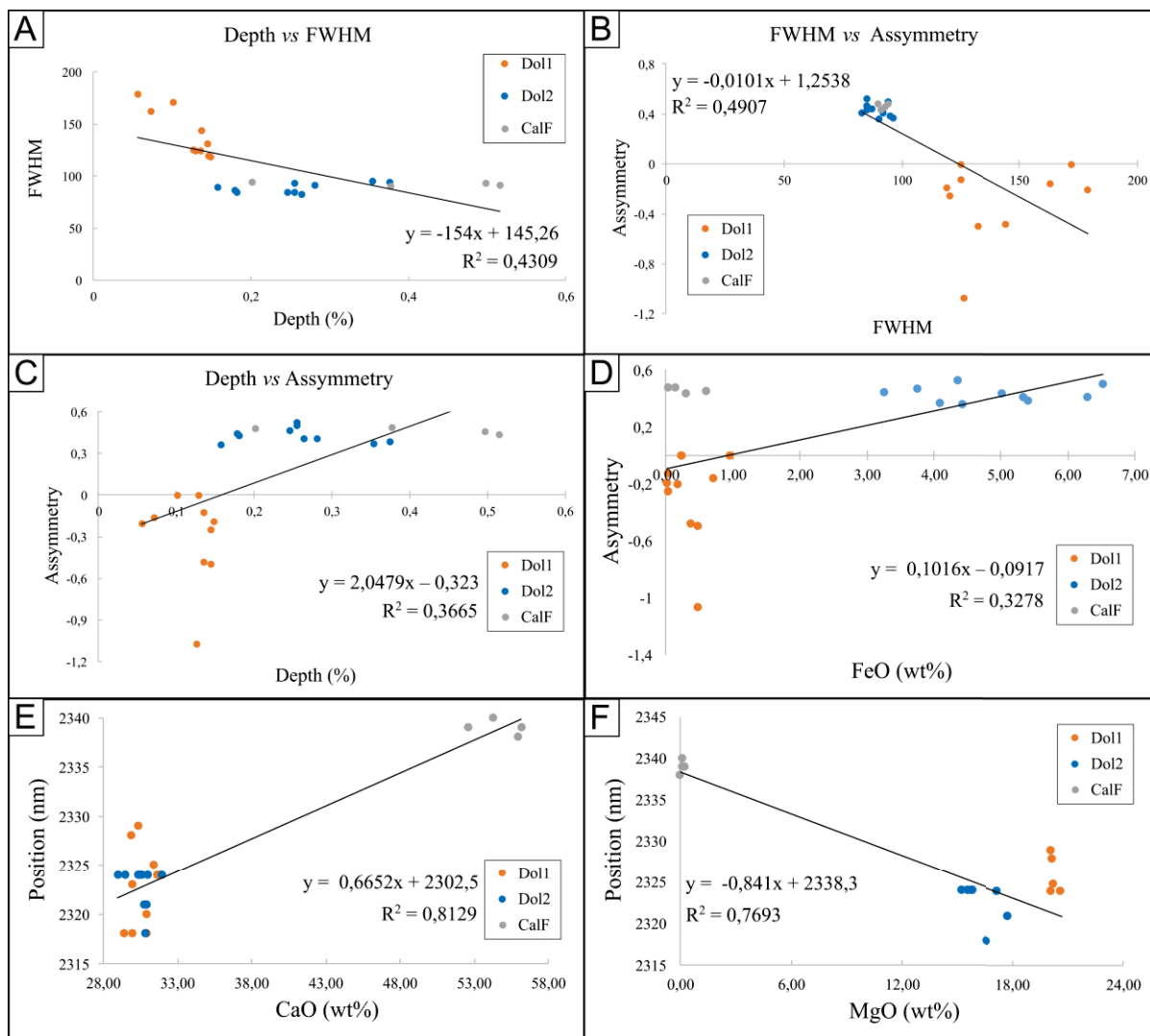
**Figura 15.** (A) Espectro com o contínuo removido da fase *Dol1*, com bandas de absorção a 370 nm, 1420 nm, 1920 nm, 2320 nm e 2480 nm. (B) Espectros com o contínuo removido das fases *Dol1*, *Dol2* e *CalF*. Picos em *Dol2* e *CalF* ocorrem a: 380 nm, 650 nm, 1420 nm, 1920 nm, 2320 nm, 2340 nm e 2480 nm. (C) Espectros com o contínuo removido da fase *Dol2* e em cavidade com porosidade associada (vug). (D) Correlação positiva entre Granulometria e Amplitude (E) Correlação negativa entre Granulometria e Assimetria, indicando correlação negativa; (F) Correlação positiva entre Granulometria e FWHM.

Nas relações entre amplitude - FWHM (Figura 16A) e FWHM - assimetria (Figura 16B), observa-se uma tendência de correlação negativa, com as mesmas individualizações entre grupos (I) e (II) e descrita pela linha de tendência  $y = -154x + 145,26$ ;  $R^2 = 0,4309$ . A fase *Dol1* apresenta baixa amplitude, altos valores de FWHM e assimetria negativa, enquanto as fases *Dol2* e *CalF* indicam maiores valores de



amplitude e assimetria, com menores valores de FWHM. Na análise entre amplitude - assimetria, há uma tendência de correlação positiva (Figura 16C), descrita pela reta  $y = -0,0101x + 1,2538$ ;  $R^2 = 0,4907$ , onde o grupo II tem valores positivos de assimetria, enquanto I (*Dol1*) exibe valores iguais ou abaixo de zero.

Na comparação entre os parâmetros hiperespectrais e químicos, destacam-se as correlações positivas entre assimetria - FeO ( $y = 0,1016x - 0,0917$ ;  $R^2 = 0,3278$ ; Figura 16D), posição - CaO ( $y = 0,6652x + 2302,5$ ;  $R^2 = 0,8129$ ; Figura 16E), e correlação negativa entre posição - MgO ( $y = -0,841x + 2338,3$ ;  $R^2 = 0,7693$ ; Figura 16F). A assimetria indica distinções para cada tipo textural de carbonato, com: (a) baixo FeO e assimetria negativa (*Dol1*); (b) alto FeO e assimetria positiva (*Dol2*); e (c) baixo FeO e assimetria positiva (*CalF*) (Figura 16D). Nas comparações entre posição - CaO e MgO (Figuras 16E e F) nota-se que estes elementos apresentam correlações inversas entre si, pois controlam a posição do carbonato entre calcita (2340 nm) e dolomita (2320 nm), conforme descrito anteriormente. Uma síntese de todos os resultados é exibida na Tabela 3.



**Figura 16.** Gráficos de correlação com equação da reta de tendência e valores de  $R^2$ : **(A)** Correlação negativa entre Amplitude e FWHM; **(B)** Correlação negativa entre FWHM e Assimetria; **(C)** Correlação positiva entre Amplitude e Assimetria; **(D)** Correlação positiva entre FeO (wt%) e Assimetria; **(E)** Correlação positiva entre CaO (wt%) vs Posição; **(F)** Correlação negativa entre MgO (wt%) e Posição.

**Tabela 3.** Tabela de dados petroquímicos e hiperspectrais agrupados de acordo com os tipos de dolomita e calcita analisados. Para detalhes petrográficos sobre os tipos texturais de carbonatos ver Tabela 1.

Petrographic features		Hiperspectral analysis (SWIR)				XRD analysis by Rietveld treatment				EPMA chemical analysis (Wt%)					
Phase	Average Granulometry (mm)	Position (nm)	Depth (% Reflectance)	FWHM (nm)	Asymmetry log(A/B)	(104)	(015)	(110)	Stoichiometry (Mol% CaCO3)	Cation Ordering	CaO	MgO	MgO/CaO	FeO	MnO
Dol1	0,2	2324	0,135	125	-0,124	2,8901	2,8420	2,1059	51,3703663	0,7410	31,82	20,59	0,65	0,03	0,03
	0,2	2324	0,145	120	-0,251	2,8921	2,8397	2,1050	52,0436929	0,7412	31,61	20,06	0,63	0,02	0,04
	0,2	2325	0,148	119	-0,192	2,8919	2,8429	2,1055	51,9503605	0,7406	31,34	20,21	0,64	0,01	0,01
	0,15	2329	0,056	179	-0,202	2,8881	2,8406	2,1054	50,700373	0,7412	30,33	20,09	0,66	0,18	0,02
	0,15	2328	0,072	163	-0,159	2,8891	2,8411	2,1050	51,0403696	0,7409	29,82	20,13	0,68	0,70	ND
	0,1	2323	0,101	172	0	2,8943	2,8464	2,1078	52,7803522	0,7405	29,88	19,84	0,66	0,96	0,13
	0,2	2318	0,144	132	-0,493	2,8939	2,8520	2,1160	52,6203538	0,7419	29,91	19,76	0,66	0,47	ND
	0,2	2318	0,136	144	-0,481	2,8941	2,8501	2,1092	52,7070196	0,7400	29,33	19,06	0,65	0,37	ND
	0,2	2318	0,129	125	0	2,8871	2,8406	2,1042	50,3703763	0,7407	30,85	19,88	0,64	0,22	ND
	0,2	2320	0,126	126	-1,07	2,8890	2,8409	2,1058	50,9870368	0,7412	30,86	20,69	0,67	0,47	0,09
Dol2	0,8	2318	0,264	83	0,407	2,9012	2,8509	2,1146	55,0769959	0,7417	30,80	16,59	0,54	5,34	0,69
	0,8	2324	0,255	85	0,524	2,9017	2,8517	2,1136	55,2203278	0,7412	30,55	17,16	0,56	4,34	0,54
	0,8	2321	0,246	85	0,465	2,9032	2,8519	2,1145	55,7236561	0,7414	30,91	17,76	0,57	3,74	0,32
	1	2324	0,281	92	0,408	2,8864	2,8389	2,1039	50,1403786	0,7411	29,47	15,74	0,53	6,30	0,84
	1	2324	0,255	94	0,502	2,8970	2,8500	2,1095	53,6503435	0,7402	28,95	15,21	0,53	6,53	1,29
	0,8	2324	0,179	87	0,445	2,8930	2,8450	2,1071	52,3303567	0,7406	31,89	17,16	0,54	3,24	0,37
	0,8	2324	0,157	90	0,361	2,8970	2,8488	2,1105	53,6736766	0,7408	30,41	17,00	0,56	4,41	0,55
	0,8	2321	0,181	85	0,432	2,8961	2,8477	2,1101	53,3570131	0,7410	30,75	16,41	0,53	5,02	0,40
	1,2	2324	0,375	95	0,387	2,9010	2,8521	2,1121	55,0103299	0,7405	30,34	15,52	0,51	5,40	0,63
	1,2	2324	0,354	96	0,368	2,9002	2,8519	2,1116	54,7169995	0,7404	30,98	15,80	0,51	4,08	0,53
CalF	0,8	2338	0,202	94	0,476	-	-	-	-	-	55,93	0,01	<0,01	0,03	0,12
	1	2339	0,378	90	0,481	-	-	-	-	-	56,13	0,10	<0,01	0,15	0,08
	1,5	2339	0,516	91	0,434	-	-	-	-	-	52,52	0,27	<0,01	0,30	1,58
	1,5	2340	0,498	93	0,452	-	-	-	-	-	54,27	0,12	<0,01	0,60	0,89

## 5.7 DISCUSSÃO

A análise hiperespectral mostra variações nos parâmetros de posição, amplitude, FWHM e assimetria. Essas alterações apresentam correlações com fatores petrográficos (cor e granulometria) e químicos (Ca, Mg, Fe e Mn) para as fases carbonáticas analisadas (*Dol1*, *Dol2* e *CalF*).

### 5.7.1 Identificação mineral pela análise SWIR

A faixa de comprimento de onda entre 2318 nm e 2340 nm apresenta forte absorção espectral para as três fases analisadas (*Dol1*, *Dol2* e *CalF*) (Figuras 15A-C). Uma segunda banda de absorção, com menor amplitude e próxima ao limite de detecção do SWIR, próxima de 2480 nm, também é frequente (Figuras 15A-C). No estudo de carbonatos, a primeira faixa (2320 nm - 2340 nm) é associada à banda principal (ou banda forte) de vibração do íon carbonato ( $\text{CO}_3$ )<sup>-2</sup>, variando de acordo com a composição do mineral (Hunt e Salisbury 1971; Gaffey 1984; Zaini et al. 2012; 2014). Essa variação foi utilizada por Van der Meer (1995) e Zaini et al. (2012; 2014) para quantificar teores de dolomita (2320 nm) e calcita (2340 nm) em amostras preparadas em laboratório. Bandas intermediárias a estes valores extremos, representariam misturas entre carbonatos, resultando em um modelo artificial de refletância (Zaini et al. 2012; 2014). Os resultados apresentados neste trabalho, obtidos em amostras naturais, são semelhantes aos modelos artificiais, com fases dolomíticas próximas a 2320 nm (2318 nm - 2324 nm) e a fase calcítica (*CalF*) variando entre 2338 nm - 2340 nm (Tabela 3). Assim, o modelo destes autores se mostra eficiente e comprova a correlação entre posição vs CaO e MgO, cujo fator químico é a principal influência na posição da banda de absorção.

No trabalho de Zaini et al. (2014) os autores apontam que a faixa espectral do SWIR é a mais indicada para o estudo hiperespectral de carbonatos, pois é na porção final do espectro (~2480 nm) que também ocorre a segunda banda forte do íon carbonato (Van der Meer 1995; Zaini et al. 2012). Porém, essa porção final da faixa, próxima de 2500 nm, não apresenta estudos correspondentes a variações composicionais destes minerais (Van der Meer 1995).

Resultados de grau de ordenamento catiônico, obtidos pela técnica de DRX (Figura 12), parecem não ter correlações na análise hiperespectral. Enquanto o grau

de ordenamento indica pequena variação entre as fases dolomíticas, a estequiometria varia entre 50 e 55 Mol%CaCO<sub>3</sub>, principalmente na fase *Dol2*. Essa maior variação estequiométrica em *Dol2* está provavelmente associada aos maiores teores de FeO desta fase carbonática, característicos da dolomita em sela (Radke e Mathis 1980; Gaffey 1986; Figuras 13B, 14 e Tabela 3).

Os teores de CaO e MgO são fundamentais na análise hiperespectral de carbonatos, pois afetam diretamente na posição das *band features*, e conseqüentemente, na composição e separação entre calcita e dolomita (Hunt e Salisbury 1971; Gaffey 1984; Van der Meer 1995; Zaini et al. 2012; 2014). Enquanto a banda de absorção ideal da calcita ocorre a 2340 nm, a banda dolomítica ideal está em 2320 nm (Zaini et al. 2012; 2014; Krupnik e Khan 2019). A posição das bandas da fase *Dol1* mostram maior variação (2318 nm - 2329 nm), diferentemente de *Dol2*, cujas posições variaram entre 2318 nm e 2324 nm (Tabela 3). Para quantificação das correlações foi gerada uma matriz de Pearson (Figura 18) onde cada elemento da matriz representa um valor do coeficiente de Pearson (P). Este coeficiente varia entre -1 a 1, indicando correlações negativas e positivas perfeitas, respectivamente, enquanto valores próximos de zero não têm correlação. Os principais valores de R<sup>2</sup> foram plotados abaixo da diagonal principal da matriz e variam de 0 a 1, onde maiores valores indicam correlações mais confiáveis.

As correlações entre a posição da banda de absorção e os teores químicos assumem valores de R<sup>2</sup><sub>Ca-posição</sub> = 0,81; P<sub>Ca-posição</sub> = 0,90 e R<sup>2</sup><sub>Mg-posição</sub> = 0,77; P<sub>Mg-posição</sub> = -0,87, sendo positiva e negativa para o CaO e MgO, respectivamente (Figura 18). Na brecha, as fases dolomíticas têm características genéticas distintas, formadas a partir de estágios distintos de dolomitização (Pinto-Coelho et al. 2019; Camargo et al. 2022), porém, a análise hiperespectral não apresenta resultados que permitam distinguir estes tipos texturais de dolomita.

Estas dolomitas têm gênese associada a dolomitização multifásica, cujos eventos atuaram em plataformas carbonáticas e frentes hidrotermais. A origem de fluidos varia de hidrotermais magmáticos, meteóricos a metamórficos (Pinto-Coelho et al. 2019; Camargo et al. 2022). O primeiro evento de dolomitização ocorreu em plataforma carbonática e é descrito pelo modelo de soterramento (Gasparrini 2003; Camargo et al. 2022). Este estágio ocorreu em presença de calcita e aragonita, indicada pelos valores de BaO e SrO, além do baixo teor de FeO, produzindo a fase

*Dol1* (Tabela 2; Camargo et al. 2022; Laponi et al. 2014). Destaca-se na fase *Dol1* a presença de  $K_2O$  e  $SiO_2$ , possivelmente associados a muscovita fina presente nos clastos da brecha dolomítica (*Dol1*). O segundo estágio, terceiro e quarto estágios são associados a episódios de fraturamento hidráulico, definidos a partir da contribuição de fluidos. O segundo estágio de dolomitização apresenta contribuição de fluidos metamórficos, o terceiro estágio tem influência de fluidos magmáticos hidrotermais e é o responsável pela geração de *Dol2*, enquanto o quarto estágio tem contribuições de fluidos meteóricos com contribuição hidrotermal residual, gerando *CalF* (Pinto-Coelho et al. 2019; Camargo et al. 2022).

### 5.7.2 Bandas de absorção do ferro

A resposta do Fe na análise hiperespectral de carbonatos foi inicialmente descrita por Hunt e Salisbury (1970) e Gaffey (1985; 1986). Nestes trabalhos, foi observado que bandas de absorção ocorrem próximas a 1000 nm nos espectros de calcita e dolomita, indicando a presença dos íons  $Fe^{2+}$  (~1200 nm) e  $Mn^{2+}$  (300 nm - 800 nm). Segundo Burns (1970) a energia de absorção é inversamente proporcional à quinta potência da distância do metal ligante. Essa distância na calcita é maior do que na dolomita, no sítio B, onde o  $Fe^{2+}$  pode substituir os íons  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ . Assim, na análise hiperespectral, o comprimento de onda do  $Fe^{2+}$  na dolomita (1200 nm) ocorre em comprimentos de onda menores do que na calcita (1300 nm) auxiliando também na identificação dessas espécies minerais (Gaffey 1985; 1986). Este processo de substituição é identificado no espectro da fase *Dol2*, com valores próximos a 1200 nm (Figuras 15C e 17), indicando a presença de  $Fe^{2+}$ , substituindo  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  na estrutura cristalina da dolomita em sela (*Dol2*).

Bandas de absorção abaixo de 1000 nm são comumente associadas à presença de  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Cu^{2+}$  nos carbonatos (Hunt e Salisbury 1970; Hunt e Salisbury 1971; Gaffey 1986; Figura 17). Para a brecha dolomítica da RBQ (Pinto-Coelho et al. 2019; Camargo et al. 2022), devido aos altos teores de FeO encontrados nas fases dolomíticas (*Dol1* e *Dol2*), somada à baixa concentração em  $Cu^{2+}$  (Camargo et al. 2022), é correto inferir que as bandas de absorção inferiores a 1000 nm foram causadas pela presença de FeO nestes carbonatos. Normalmente, o íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ) produz bandas a 430 nm, 450 nm, 510 nm e 550 nm, enquanto o íon férrico ( $Fe^{3+}$ ) apresenta absorções próximas de 400 nm, 700 nm e 870 nm (Hunt e Salisbury 1971;



Van der Meer 1995; Figura 17). As fases dolomíticas *Dol1* e *Dol2* exibem bandas de absorção com valores próximos de 375 nm e 650 nm, comumente associadas ao  $\text{Fe}^{3+}$ . A provável fonte desse metal seria a pirita (Hunt e Salisbury 1971a; Van der Meer 1995), presente em baixas porcentagens nas fases dolomíticas (Camargo et al. 2022).

Na fase *CalF*, identifica-se banda de absorção próxima de 380 nm (Figura 15B), semelhante às obtidas para as bandas correlacionáveis ao Fe nas dolomitas (*Dol1* e *Dol2*), porém, os teores de FeO em *CalF* são inferiores a 0.6 wt% (Figuras 13C e 14). Logo, essa feição parece ser causada pela presença do íon  $\text{Mn}^{2+}$ , identificado e descrito por análises em catodoluminescência óptica e espectral (Pinto-Coelho et al. 2019; Camargo et al. 2022). A identificação do íon  $\text{Mn}^{2+}$  em carbonatos, por análise hiperespectral, foi feita inicialmente por Gaffey (1985), no estudo de rodocrosita, porém, os resultados parecem encontrar correspondência para as bandas de 380 nm na calcita.

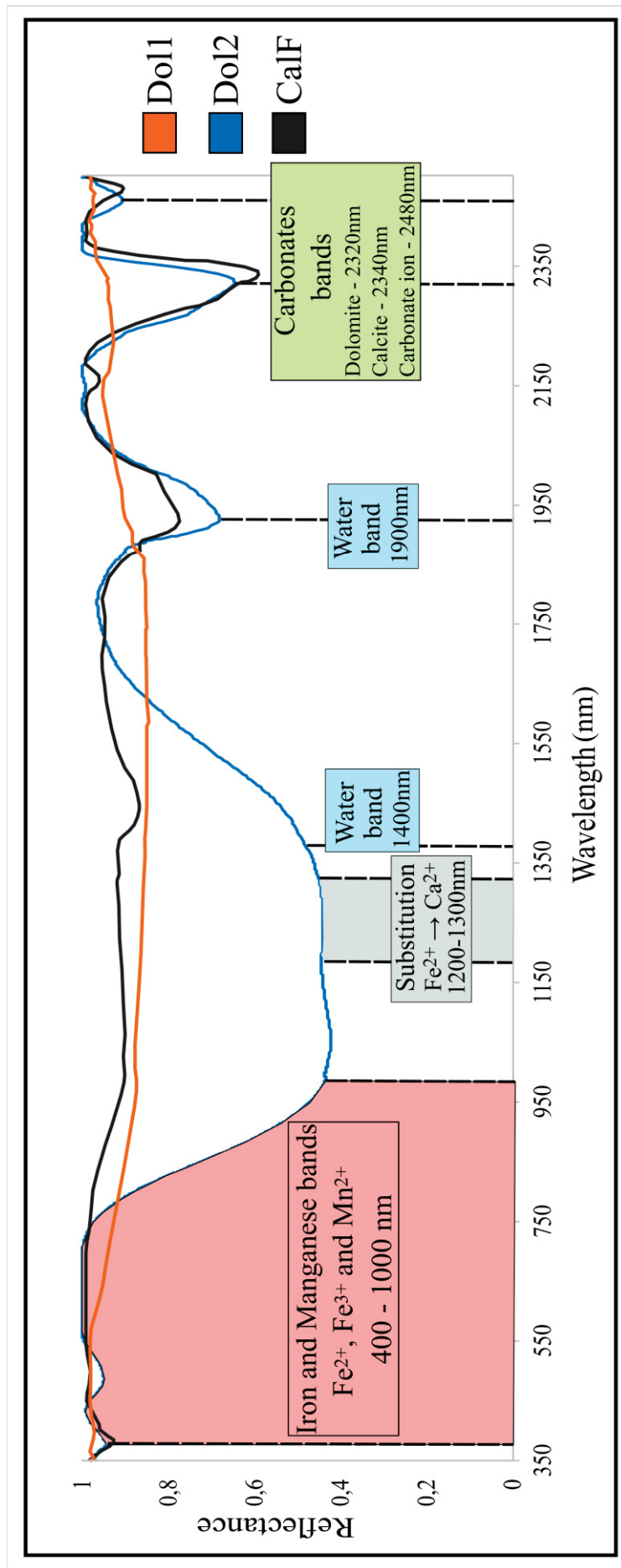
### 5.7.3 Bandas de absorção da água

São identificadas bandas de absorção em posições próximas à 1400 nm e 1900 nm (Figuras 15A-C e 17), nas três fases carbonáticas analisadas (*Dol1*, *Dol2* e *CalF*), com pequenas variações (<20 nm), indicando a presença de água e sendo correlacionáveis às water bands (Crowley 1986; Gaffey 1986; Clark et al. 1990). A sensibilidade da análise hiperespectral para detecção de água em carbonatos foi inicialmente descrita pelos trabalhos de Hunt e Salisbury (1970) e Gaffey (1985), destacando a alta sensibilidade da técnica para o íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). A molécula de água pode ocorrer sob três formas fundamentais, com suas respectivas bandas de absorção características: (I) molécula livre (2662 nm, 2738 nm e 6269 nm); (II) água gasosa (2903 nm, 3100 nm e 6079 nm); e (III) molécula isolada (942 nm, 1135 nm, 1379 nm, 1454 nm e 1875 nm) (Hunt e Salisbury 1970; Crowley 1986; Clark et al. 1990). A terceira forma, como molécula isolada, é passível de identificação na região do SWIR, sendo correlacionável às bandas de 1379 nm, 1454 nm e 1875 nm (Figura 17). No estudo dessas bandas de absorção, apesar de uma literatura complexa sobre a identificação de água em minerais, a presença isolada da banda próxima a 1400 nm é indicativa do íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). No entanto, quando presente junto à banda de 1900 nm, estes picos indicam a presença de água molecular isolada ( $\text{H}_2\text{O}$ ), como observado na brecha dolomítica (Figuras 15A-C e 18; Clark et al. 1990; Clark 1999).

A presença da água pode estar associada a minerais hidratados em pequenas porcentagens ou inclusões fluidas aquosas nos próprios carbonatos (Gaffey 1985; Crowley 1986; Van der Meer 1995). Foram identificados muscovita e argilominerais na fase *Dol1* que podem ter apresentado pequena influência na análise. Porém, observa-se um aumento na amplitude das *water bands* (Figuras 15A-B), proporcional à quantidade crescente de inclusões fluidas entre as fases *Dol1*, *Dol2* e *CalF*, respectivamente, conforme descrito em trabalhos anteriores de Pinto-Coelho et al. (2019) e Camargo et al. (2022). A influência das inclusões fluidas em carbonatos é amplamente descrita em trabalhos anteriores e devido às baixas porcentagens de muscovita e argilominerais da brecha dolomítica, é a fonte mais provável para a geração das *water bands* (Hunt e Salisbury 1970; Crowley 1986; Van der Meer 1995; Clark 1999).

#### 5.7.4 Amplitude e FWHM

Com relação aos parâmetros petrográficos, os resultados hiperespectrais indicam que fases com cores mais escuras e menor granulometria apresentam menor amplitude de absorção e maiores valores de FWHM, como observado em *Dol1* (Figura 15A). Esse fenômeno é explicado pela maior absorção dos fótons por superfícies mais escuras e maior espalhamento dessas partículas devido à menor granulometria dos materiais (Clark 1999). As fases *Dol2* e *CalF*, mais claras e com maior granulometria, apresentam maiores valores de amplitude e bandas mais definidas, com menores valores de FWHM (Figura 15B e Tabela 3). Portanto, há também uma tendência de correlação negativa entre amplitude e FWHM, representada pelos valores de  $R^2 = 0,43$  e  $P = -0,65$ . Por outro lado, a correlação entre granulometria e FWHM não é clara, com tendência de correlação positiva, mas valores intermediários de  $R^2 = 0,60$  e  $P = -0,77$ . A influência granulométrica na amplitude hiperespectral dos carbonatos também fica clara através da correlação positiva exibida pela matriz de Pearson com  $R^2 = 0,84$  e  $P = 0,92$  (Figura 18). Essa correlação foi anteriormente descrita nos trabalhos de Van der Meer (1995) e Zaini et al. (2012) para amostras tratadas em laboratório.



**Figura 17.** Esquema das principais bandas de absorção nas fases texturais de carbonatos estudados. Entre 350 nm e 1000 nm, ocorrem bandas associadas ao  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  presente nas fases Dol1 e Dol2, e  $\text{Mn}^{2+}$  presente na fase CalF. Bandas de absorção na faixa entre 1200 nm e 1300 nm indicam substituição do íon  $\text{Ca}^{2+}$  pelo íon  $\text{Fe}^{2+}$  na estrutura cristalina da dolomita (1200 nm) e calcita (1300 nm). Bandas de absorção relacionadas a presença de água ocorrem nas faixas de 1400 nm ( $\text{OH}^-$ ) e 1900 nm ( $\text{H}_2\text{O}$ ). As bandas de absorção associadas ao íon carbonato -  $(\text{CO}_3)^{2-}$  variam entre 2320 nm e 2340 nm, sendo associadas à dolomita e calcita, respectivamente. Uma segunda banda vibracional, associada ao íon, ocorre próxima de 2480 nm. Posições das bandas baseadas em: Hunt (1970); Gaffey (1985; 1986); Clark (1999); Zaini et al. (2012; 2014)

### 5.7.5 Assimetria

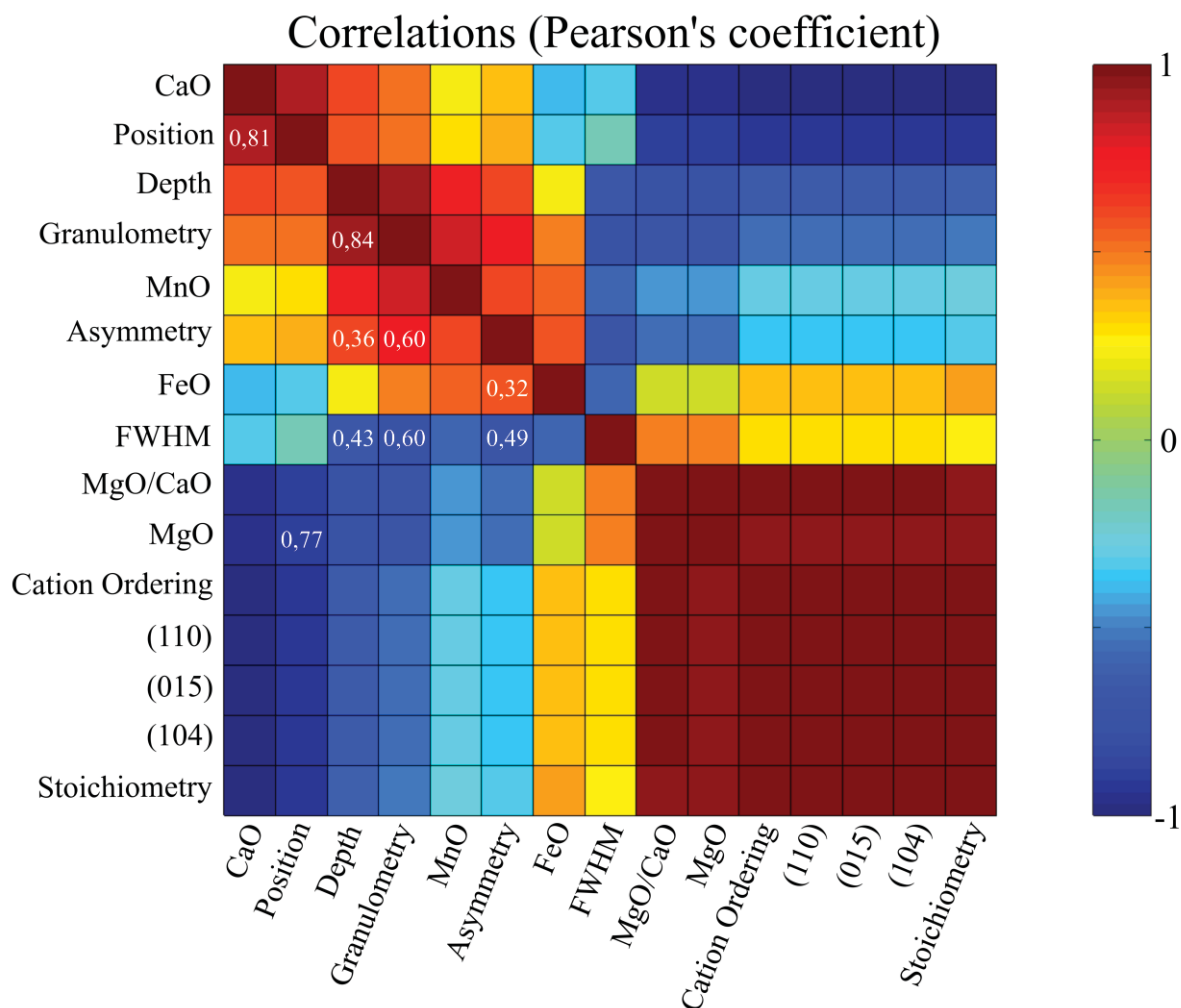
Na análise da assimetria das *band features* há possíveis correlações com os parâmetros de cor e granulometria dos cristais analisados. A fase mais escura e de menor granulometria (*Dol1*) apresenta assimetria para a esquerda nas *band features* e valores entre zero e -1,07, ao contrário das fases mais claras e de menor granulometria, que ocorrem com assimetria para a direita, variando entre 0,316 e 0,524 (*Dol2* e *CalF*) (Tabela 3). A tendência de correlação positiva entre a assimetria e granulometria exibe valores intermediários de  $R^2 = 0,60$  e  $P = 0,77$  (Figura 18). Outra correlação, desta vez negativa, ocorre entre a amplitude e a assimetria, indicada pelos valores de  $R^2 = 0,36$  e  $P = 0,60$ .

Além das diferenças petrográficas, a fase *Dol1* se distingue das demais fases pelos menores teores em FeO e MnO, quando comparada à *Dol2* e *CalF* (Figuras 13B-C). Assim, ocorre uma correlação positiva entre o FeO e a assimetria, indicada através dos valores de  $R^2 = 0,32$  e  $P = 0,57$  (Figura 18). A importância de metais de transição, como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , na análise hiperespectral é reconhecida desde o princípio da utilização da técnica, pois apresentam excelentes respostas vibracionais (Gaffey 1985; Clark et al. 1990; Clark 1999). Logo, estes metais também aparecem como possíveis fatores de influência na assimetria das *band features* dos carbonatos. No entanto, ainda não são claras as correlações entre granulometria e química mineral (FeO e MnO) na assimetria das bandas de absorção.

### 5.7.6 Porosidade hiperespectral

Para avaliar a porosidade, foram analisadas amostras de *Dol2* maciça, em cavidade totalmente preenchida, e *Dol2* em cavidade parcialmente preenchida (Figura 15C, Tabela 3). Não foi possível observar qualquer deslocamento entre a posição dos espectros e a única variação ocorreu no parâmetro de amplitude, entre 850 nm e 2100 nm (Figura 15C). Neste caso, a amostra com porosidade indica maior absorção do espectro, possivelmente em função da perda de fótons no interior da cavidade (Clark et al. 1990; Clark 1999). Nota-se uma variação na amplitude das bandas de absorção como consequência da porosidade da cavidade, porém, não é possível traçar uma correlação conclusiva entre variação de amplitude e porosidade, pois a amplitude apresenta influência de diversos fatores, como granulometria, cor, presença de matéria orgânica, química mineral, entre outros (Hunt e Salisbury 1970; Clark 1999;

Zaini et al. 2012; 2014). É importante destacar que a área de leitura do equipamento utilizado possui 2cm de diâmetro, o que pode ter dificultado a identificação de porosidades de tamanho inferior.



**Figura 18.** Matriz de correlação de Pearson para os parâmetros petrográficos, cristalográficos, químicos e hiperespectrais. O esquema de cores representa o coeficiente de Pearson (P), que varia entre -1 a 1, indicando correlações negativas e positivas perfeitas, respectivamente. Valores próximos de zero não apresentam correlações. As principais correlações são destacadas através de seus valores de  $R^2$ , abaixo da diagonal principal da matriz, sendo: Granulometry vs Asymmetry ( $R^2=0,60$ ); Granulometry vs Depth ( $R^2=0,84$ ); Granulometry vs FWHM ( $R^2=0,60$ ); Position vs CaO ( $R^2=0,81$ ); Position vs MgO ( $R^2=0,77$ ); Asymmetry x FeO ( $R^2=0,32$ ); Depth vs Asymmetry ( $R^2=0,36$ ); Depth vs FWHM ( $R^2=0,43$ ).

## 5.8 CONCLUSÕES

- A análise hiperespectral contribuiu para a caracterização da brecha dolomítica, correlacionando parâmetros físicos e químicos a partir da diferenciação de fases calcítica e dolomítica, identificação de processos de substituição catiônica, presença de água molecular e presença de ferro nas amostras dolomitizadas. Estes resultados mostram o alto potencial de uso da técnica nas indústrias mineral e de óleo e gás natural;
- A análise hiperespectral apresenta variações em todos os parâmetros analisados (posição, amplitude, FWHM e assimetria) em consequência de variações petrográficas e químicas: cor, granulometria e composição química das dolomitas (*Dol1* e *Dol2*) e calcita (*CalF*);
- A correlação entre a posição das bandas de absorção primárias dos carbonatos e o teor químico de CaO, é o principal fator a ser utilizado na diferenciação entre calcita e dolomita, com  $R^2_{Ca} = 0,81$  e  $P = 0,90$ . Isso é identificado tanto em amostras sintéticas ou processadas em laboratório, quanto em amostras naturais;
- Foi possível identificar a substituição dos íons  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  pelo íon  $Fe^{2+}$  na estrutura cristalina da dolomita ferrosa (*Dol2*), devido à banda de absorção próxima a 1200 nm. Além disso, o  $Fe^{3+}$  tem respostas próximas de 375 nm e 650 nm, sendo associado à presença de pirita em baixas porcentagens nas fases dolomíticas;
- Na fase calcítica (*CalF*), ocorre banda de absorção próxima de 380 nm, causada pelo íon  $Mn^{2+}$  na calcita. Estudos anteriores indicaram essa presença apenas em rodocrosita;
- Foram identificadas water bands a 1400 nm e 1900 nm, nas três fases carbonáticas estudadas, indicando a presença de moléculas isoladas de água. Esse resultado é associado à presença das inclusões fluidas;
- Os parâmetros de amplitude e FWHM sugerem claras correlações com os parâmetros petrográficos de cor e granulometria, onde fases minerais mais escuras têm menor amplitude, enquanto fases com menor granulometria têm maiores valores de FWHM. O inverso também é válido;



- O parâmetro de assimetria parece apresentar influência de cor, granulometria e composição química, principalmente em função do FeO. No entanto, novos estudos são necessários para confirmação destas correlações;
- São necessários novos estudos na porção final do SWIR, próximo de 2480 nm, para identificação de possíveis variações composicionais associadas a esta banda secundária do íon carbonato ( $\text{CO}_3$ )<sup>-2</sup>;
- Não foram identificadas correlações entre o grau de ordenamento catiônico e a análise hiperespectral. Porém, a análise de DRX retrabalhada pelo refinamento de Rietveld apresenta resultados estequiométricos (Mol%CaCO<sub>3</sub>) diretamente correlacionáveis à análise hiperespectral;
- Não foi possível estabelecer parâmetros hiperespectrais que caracterizassem dolomitas geneticamente distintas, como *Dol1* e a dolomita em sela (*Dol2*). O mesmo ocorreu para análise hiperespectral de porosidade;
- O estudo hiperespectral de amostras carbonáticas naturais se mostra desafiador devido à sensibilidade da análise às inúmeras variáveis. No entanto, é essencial para expandir a aplicação da técnica, principalmente associadas a análogos ou reservatórios de hidrocarbonetos.

## 5.9 REFERÊNCIAS

- Almeida, R. P., Santos, M. G., Fragosso-Cesar, A. R., Janikian, L., & Fambrini, G. L. (2012) Recurring extensional and strike-slip tectonics after the Neoproterozoic collisional events in the southern Mantiqueira province. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 84, 347–376. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652012005000034>
- Boni M, Parente G, Bechstädt T, De Vivo B, Iannace A (2000) Hydrothermal dolomites in SW Sardinia (Italy): Evidence for a widespread late-Variscan fluid flow event. *Sedimentary Geology* 131:181–200. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(99\)00131-1](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(99)00131-1)
- Brito Neves, B.B. (2011) The Paleoproterozoic in the South-American continent: diversity in the geologic time. *J. South Am. Earth Sci.* 32, 270–286. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2011.02.004>.
- Brito Neves, B.B., Fuck, R.A. (2013) Neoproterozoic evolution of the basement of the South-American platform. *J. South Am. Earth Sci.* 47, 72–89. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2013.04.005>.
- Burns, R. G. (1970) *Mineralogical Application to Crystal Field Theory*. Cambridge University Press, 224pp.
- Camargo, M. H. T., Ferreira, A. D., Pinto-Coelho, C. V., Oliveira, L. A. R. de, Cavallari, M. L., Alfaro, L. F., Botelho, A. C., Brita, J. T., Lamarão, C. N., Marques, G. T., Roemers-Oliveira, E. (2022) Characteristics and mechanisms of multistage dolomitization in Proterozoic dolomitic breccia from Água Clara Formation, Ribeira. *Carbonates and Evaporites*, 37(2), 1–27. <https://doi.org/10.1007/s13146-022-00780-7>
- Campanha, G.A.C., Basei, M.A.S., Tassinari, C.C.G., Nutman, A.P., Faleiros, F.M. (2008) Constraining the age of the iporanga formation with SHRIMP U-Pb zircon: implications for possible ediacaran glaciation in the Ribeira belt, SE Brazil. *Gondwana Res.* 13, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2007.05.010>.
- Clark, R. N.; Roush, T. L. (1984) Reflectance spectroscopy: quantitative analysis techniques for remote sensing applications. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 89.
- Clark, R. N., King, T. V. V., Klejwa, M., Swayze, G. A., & Vergo, N. (1990) High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *Journal of Geophysical Research*, 95(B8). <https://doi.org/10.1029/jb095ib08p12653>
- Clark, R. N. (1999) Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. *Manual of remote sensing*, 3, 3-58.
- Crowley, J. K. (1986) Visible and near-infrared spectra of carbonate rocks: Reflectance variations related to petrographic texture and impurities. *Journal of Geophysical Research*, 91(B5), 5001. <https://doi.org/10.1029/JB091iB05p0500>
- Davies, G. R., & Smith, L. B. (2006) Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 90(11), 1641–1690. <https://doi.org/10.1306/05220605164>
- Dressel B.C. (2018) Análise Estrutural, Petrológica e Metalogenética da mineralização aurífera neoproterozoica do Granito Passa Três (Campo Largo – Pr) – Implicações sobre as relações granito/mineralização. Dissertation, Universidade Federal do Paraná.
- Fiori, A. P. (1994) Evolução geológica da bacia Açungui. *Boletim Paranaense de Geociências*, 42, 7-27.
- Frank, H. T., Gomes, M. E. B., & Formoso, M. L. L. (2009) Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. *Pesquisas Em Geociências*, 36(1), 49–57. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.17874>
- Gaffey, S. J. (1984) *Spectral Reflectance of Carbonate Minerals and Rocks in the Visible and Near Infrared (0.35 to 2.55 μm) and Its Applications in Carbonate Petrology*. UMI.
- Gaffey, S. J. (1985) Reflectance spectroscopy in the visible and near-infrared (0.35–2.55 μm): Applications in carbonate petrology. *Geology*, 13(4), 270-273. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1985\)13<270:RSITVA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1985)13<270:RSITVA>2.0.CO;2)

- Gaffey, S. J. (1986) Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35–2.55 microns); calcite, aragonite, and dolomite. *American Mineralogist*, 71(1-2), 151-162. <https://doi.org/10.1029/JB092iB02p01429>
- Gasparrini, M. (2003) Large-scale hydrothermal dolomitisation in the southwestern Cantabrian Zone (NW Spain): Causes and controls of the process and origin of the dolomitising fluids. Dissertation, University of Ruprecht-Karls. <http://archiv.ub.uni-heidelberg.de/volltextserver/id/eprint/3586>
- Gregg, J.M., Bish, D., Kaczmarek, S.E., Machel, H. (2015) Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedimentary environment: a review. *Sedimentology* 62, 1749–1769. <https://doi.org/10.1111/sed.12202>
- Hasui, Y. (1975) Evolução polifásica do precambriano a oeste de São Paulo. Bol. IG 6, 95. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-8978.v6i0p95-108>.
- Heilbron, M., Duarte, B.P., Valeriano, C.M., Simonetti, A., Machado, N., Nogueira, J.R. (2010) Evolution of reworked Paleoproterozoic basement rocks within the Ribeira belt (Neoproterozoic), SE-Brazil, based on U–Pb geochronology: implications for paleogeographic reconstructions of the São Francisco-Congo paleocontinent. *Precambrian Res.* 178, 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.02.002>.
- Heilbron, M., Pedrosa, A.C.S., Campos Neto, M.C., Silva, L.C., Trow, R.A.J., Janasi, V.A. (2004) Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da Obra de Fernando Márques de Almeida. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D., Brito Neves, B.B. (Eds.), *Geologia Do Continente Sul-Americano: Evolução Da Obra de Fernando Marques de Almeida*. Beca, São Paulo, pp. 203–234.
- Hunt, G. R. and Salisbury, J. W. (1970) Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks, I. Silicate minerals. *Modern Geology* 1: 283-300.
- Hunt, G. R. and Salisbury, J. W. (1971) Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks, II. Carbonates. *Modern Geology* 2: 23-30.
- Hunt, G. R., Salisbury, J. W. and Lenhoff, C. J. (1971a) Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks, III. Oxides and Hydroxides. *Modern Geology* 2: 195-205.
- Jébrak M. (1997) Hydrothermal breccias in vein-type ore deposits: A review of mechanisms, morphology and size distribution. *Ore Geology Reviews* 12:111–134. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(97\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(97)00009-7)
- Kaczmarek, S. E., & Sibley, D. F. (2011) On the evolution of dolomite stoichiometry and cation order during high-temperature synthesis experiments: An alternative model for the geochemical evolution of natural dolomites. *Sedimentary Geology*, 240(1–2), 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2011.07.003>
- Kaczmarek, S. E., & Thornton, B. P. (2017) The effect of temperature on stoichiometry, cation ordering, and reaction rate in high-temperature dolomitization experiments. *Chemical Geology*, 468(June), 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.08.004>
- Kops, P.T. (1994) Geologia das Formações Antinha, Votuverava e Água Clara a sudeste do Complexo Granítico Três Córregos. Universidade Estadual Paulista.
- Krupnik, D., & Khan, S. (2019) Close-range, ground-based hyperspectral imaging for mining applications at various scales: Review and case studies. *Earth-Science Reviews*, 198(August), 102952. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.102952>
- Lapponi, F., Bechstädt, T., Boni, M., Banks, D. A., & Schneider, J. (2014) Hydrothermal dolomitization in a complex geodynamic setting (Lower Palaeozoic, northern Spain). *Sedimentology*, 61(2), 411-443. <https://doi.org/10.1111/sed.12060>

- Lumsden, D.N. (1979) Discrepancy between thin-section and X-ray estimates of dolomite in limestone. *J. Sediment. Petrol.* 49, 429–436. <https://doi.org/10.1306/212F7761-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Nader, F. H. (2017) *Multi-scale quantitative diagenesis and impacts on heterogeneity of carbonate reservoir rocks* (pp. 15-69). Springer International Publishing.
- Passarelli, C.R., Basei, M.A.S., Wemmer, K., Siga Jr., O., Oyhantçabal, P. (2011) Major shear zones of southern Brazil and Uruguay: escape tectonics in the eastern border of Rio de La plata and Paranapanema cratons during the Western Gondwana amalgamation. *Int. J. Earth Sci.* 100, 391–414. <https://doi.org/10.1007/s00531-010-0594-2>.
- Pettijohn, F.J. Limestones and Dolomite. In *Sedimentary Rocks*, 3rd ed.; Harper & Row: New York, NY, USA, 1975; pp. 316–391.
- Piekarcz G.F. (1992) O Granito Passa Tres/PR e as minerações auríferas associadas. Master's dissertation, Universidade Estadual de Campinas.
- Pinto-Coelho, C. V., Höfig, D. F., Fregatto, M. M., da Silva, T. G., da Silva, L. G. M., Ferreira, A. D., Duarte, J. P. Souza, P. C., Ferreira, M. M. M., Botelho, A. C., Lopes, A. P., Roemers-Oliveira, E., & Mattoso, N. (2019) Hydrothermal dolomitization and porosity development: An example from Precambrian dolomitic rocks of Água Clara Formation, Ribeira Belt, southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 94, 102193. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.05.009>.
- Prazeres Filho, H.J., Harara, O.M., Basei, M.A.S., Passarelli, C.R., Siga Jr., O. (2003) Litoquímica, geocronologia U-Pb e Geologia isotópica (Sr-Nd-Pb) das rochas graníticas dos batólitos Cunhaporanga e Três Córregos na porção sul do Cinturão Ribeira, Estado do Paraná. *Geol. Usp. Série Científica* 3, 51–70. <https://doi.org/10.5327/S1519-874X2003000100005>.
- Radke B.M., Mathis R.L. (1980) On the Formation and Occurrence of Saddle Dolomite. *SEPM Journal of Sedimentary Research* 50:1149–1168. <https://doi.org/10.1306/212F7B9E-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Reis Neto, J. M. dos. (1994) *Faixa Itaiacoca: Registro de uma colisão entre dois blocos contineitais no Neoproterozoico*. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. <https://doi.org/10.11606/T.44.1994.tde-30062015-150033>
- Rossetti, L., Lima, E. F., Waichel, B. L., Hole, M. J., Simões, M. S., & Scherer, C. M. S. (2018) Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 355, 98–114. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.05.008>
- Santos, T. M., Tassinari, C. C. G., & Fonseca, P. E. (2015) Diachronic collision, slab break-off and long-term high thermal flux in the Brasiliano-Pan-African orogeny: Implications for the geodynamic evolution of the Mantiqueira Province. *Precambrian Research*, 260, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2014.12.018>
- Siga Jr., O., Basei, M. A. S., Passarelli, C. R., Sato, K., Cury, L. F., & McReath, I. (2009) Lower and Upper Neoproterozoic magmatic records in Itaiacoca Belt (Paraná-Brazil): Zircon ages and lithostratigraphy studies. *Gondwana Research*, 15(2), 197–208. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2008.11.002>
- Siga Jr., O., Cury, L. F., McReath, I., de Almeida Leite Ribeiro, L. M., Sato, K., Stipp Basei, M. Â., & Passarelli, C. R. (2011) Geology and geochronology of the Betara region in south-southeastern Brazil: Evidence for possible Statherian (1.80-1.75Ga) and Calymmian (1.50-1.45Ga) extension events. *Gondwana Research*, 19(1), 260–274. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2010.06.003>

- Tucker, M. E., & Wright, V. P. (2009) *Carbonate sedimentology*. John Wiley & Sons. Blackwell Scientific Publication, 384p.
- Van Der Meer, F. (1995) Spectral reflectance of carbonate mineral mixtures and bidirectional reflectance theory: quantitative analysis techniques for application in remote sensing. *Remote Sensing Reviews*, 13(1–2), 67–94. <https://doi.org/10.1080/02757259509532297>
- Van Der Meer, F. (2004) Analysis of spectral absorption features in hyperspectral imagery. *International journal of applied earth observation and geoinformation*, 5(1), 55-68.
- Weber, W., Siga Jr., O., Sato, K., Reis Neto, J.M., Basei, M.A.S., Nutman, A.P. (2004) A Formação Água Clara na Região de Araçáiba - SP: registro U-Pb de uma bacia mesoproterozóica. *Geol. Usp. Série Científica* 4, 101–110. <https://doi.org/10.5327/S1519-874X2004000100007>.
- Windeler, D. S., & Lyon, R. J. P. (1991) Discriminating dolomitization of marble in the Ludwig skarn near Yerington, Nevada using high-resolution airborne infrared imagery. *Photogrammetric Engineering & Remote Sensing*, 57(9), 1171–1177.
- Zaini, N., van der Meer, F., & van der Werff, H. (2012) Effect of grain size and mineral mixing on carbonate absorption features in the SWIR and TIR wavelength regions. *Remote Sensing*, 4(4), 987–1003. <https://doi.org/10.3390/rs4040987>
- Zaini, N., van der Meer, F., & van der Werff, H. (2014) Determination of carbonate rock chemistry using laboratory-based hyperspectral imagery. *Remote Sensing*, 6(5), 4149–4172. <https://doi.org/10.3390/rs6054149>

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho atende aos objetivos propostos, caracterizando petrograficamente e quimicamente os tipos texturais de carbonatos em amostras dolomitizadas naturais. Estes resultados são importantes para incentivar a empregabilidade da técnica hiperespectral, sobretudo na indústria de óleo e gás natural.

Parâmetros de grau de ordenamento e porosidade não apresentam correspondência direta na assinatura hiperespectral, porém, são observadas correlações entre posição, amplitude, FWHM e os parâmetros químicos (CaO, MgO e FeO) e físicos (cor e granulometria) destes carbonatos. Além disso, a preparação de amostras para uso da técnica é simples, apresentando resultados de caráter petrográficos e químicos em um menor período e com processamento mais simples, quando comparada a técnicas de DRX e microsonda eletrônica. Além disso, a técnica foi capaz de fornecer informações sobre presença de água molecular, a partir das *water bands*, e mecanismos de substituição catiônica na dolomita ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ ). Para obtenção destas informações, são necessárias técnicas que demandam maior tempo, custo e uma preparação de amostras mais complexa.

Portanto, apresentado o alto potencial de uso da análise hiperespectral no estudo de rochas carbonáticas dolomitizadas, espera-se que haja um aumento na sua empregabilidade nos setores de pesquisa. A técnica é promissora e ainda demanda de estudos, como na porção final do espectro *SWIR* e na análise de porosidade. Vale ressaltar que sua proposta de uso não substitui outras técnicas, mas complementa análises e fornece resultados, por vezes complexos, de forma mais facilitada e segura.



## REFERÊNCIAS

- BRITANNICA, T. Editors of Encyclopedia. *Electromagnetic spectrum. Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/electromagnetic-spectrum>. (2019, March 11)
- BRITO NEVES, B. B de. The Paleoproterozoic in the South-American continent: diversity in the geologic time. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 32, n. 4, p. 270-286, 2011.
- CAMARGO, M. H. T., FERREIRA, A. D., PINTO-COELHO, C. V., OLIVEIRA, L. A. R. de, CAVALLARI, M. L., ALFARO, L. F., BOTELHO, A. C., BRITA, J. T., LAMARÃO, C. N., MARQUES, G. T., ROEMERS-OLIVEIRA, E. Characteristics and mechanisms of multistage dolomitization in Proterozoic dolomitic breccia from Água Clara Formation, Ribeira. *Carbonates and Evaporites*, v. 2, p. 1–27, 2022.
- CLARK, R. N.; ROUSH, T. L. Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, v. 89, n. B7, p. 6329-6340, 1984.
- CLARK, R. N., KING, T. V. V., KLEJWA, M., SWAYZE, G. A., & VERGO, N. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, v. 95, n. B8, p. 12653-12680, 1990.
- CLARK, R. N. Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. **Manual of remote sensing**, v. 3, n. 11, p. 3-58, 1999.
- CROWLEY, J. K. Visible and near-infrared spectra of carbonate rocks: Reflectance variations related to petrographic texture and impurities. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, v. 91, n. B5, p. 5001-5012, 1986.
- DAVIES, G. R.; SMITH J.R, L. B. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview. **AAPG bulletin**, v. 90, n. 11, p. 1641-1690, 2006.
- DRESSEL, B. C. CHAUVET, A., TRZASKOS, B., BIONDI, J. C., BRUGUIER, O., MONIÉ, P., VILLANOVA, S. N., & NEWTON, J. B. The Passa Tres lode gold deposit (Parana State, Brazil): An example of structurally-controlled mineralisation formed during magmatic-hydrothermal transition and hosted within granite. **Ore Geology Reviews**, v. 102, p. 701-727, 2018.
- FIORI, A. P. Tectônica e estratigrafia do Grupo Açungui a norte de Curitiba. (Dissertação de Doutorado). **São Paulo**, v. 261, 1990.
- FIORI, A. P. Tectônica de cavalgamento no Grupo Açungui. **SBG, Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos**, v. 3, p. 134-136, 1991.
- FIORI, A. P. O Grupo Açungui a norte de Curitiba. In: **37 Congresso Brasileiro de Geologia, São Paulo**. 1992. p. 279-280.
- FIORI, A. P. Evolução geológica da bacia Açungui. **Boletim Paranaense de Geociências**, v. 42, p. 7-27, 1994.
- GAFFEY, S. J. Reflectance spectroscopy in the visible and near-infrared (0.35–2.55  $\mu\text{m}$ ): Applications in carbonate petrology. **Geology**, v. 13, n. 4, p. 270-273, 1985.

GOMES, C. de B. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. 1984.

HEILBRON, M., PEDROSA, A.C.S., CAMPOS NETO, M.C., SILVA, L.C., TROW, R.A.J., JANASI, V.A. Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da Obra de Fernando Marques de Almeida. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D., Brito Neves, B.B. (Eds.), **Geologia Do Continente Sul-Americano: Evolução Da Obra de Fernando Marques de Almeida**. Beca, São Paulo, pp. 203–234. 2004.

HUNT, G. R. and SALISBURY, J. W. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks, I. Silicate minerals. **Modern Geology** 1: 283-300. 1970.

KACZMAREK, S. E., SIBLEY, D. F. On the evolution of dolomite stoichiometry and cation order during high-temperature synthesis experiments: an alternative model for the geochemical evolution of natural dolomites. **Sedimentary Geology**, v. 240, n. 1-2, p. 30-40, 2011.

KACZMAREK, S. E.; THORNTON, B. P. The effect of temperature on stoichiometry, cation ordering, and reaction rate in high-temperature dolomitization experiments. **Chemical Geology**, v. 468, p. 32-41, 2017.

KLEIN, C., DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. Bookman Editora, 2009.

KRUPNIK, D., KHAN, S., OKYAY, U., HARTZEL, P., & ZHOU, H. W. Study of Upper Albian rudist buildups in the Edwards Formation using ground-based hyperspectral imaging and terrestrial laser scanning. **Sedimentary Geology**, v. 345, p. 154-167, 2016.

KRUPNIK, D.; KHAN, S. Close-range, ground-based hyperspectral imaging for mining applications at various scales: Review and case studies. **Earth-science reviews**, v. 198, p. 102952, 2019.

KURZ, T. H., DEWIT, J., BUCKLEY, S. J., THURMOND, J. B., HUNT, D. W., & SWENNEN, R. Hyperspectral image analysis of different carbonate lithologies (limestone, karst and hydrothermal dolomites): the Pozalagua Quarry case study (Cantabria, North-west Spain). **Sedimentology**, v. 59, n. 2, p. 623-645, 2012.

KUPSSINSKÜ, L. S., GUIMARÃES, T. T., CARDOSO, M.D.B., BACHI, L., ZANOTTA, D., ESTILON, I. de., FALCÃO, A.X., VELLOSO, R.Q., CAZARIN, C.L., VERONEZ, M.R., & GONZAGA, Jr. L. Hyperspectral data as a proxy for porosity estimation of carbonate rocks. **Australian Journal of Earth Sciences**, p. 1-15, 2022.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. The powder diffraction pattern. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**, p. 151-202, 2009.

PINTO-COELHO, C.V.; LAGOEIRO, L.E.; BOTELHO, A.C.; FONSECA, A.V.M.; FERREIRA, A.D.; DUARTE, J.P.; BRITA, J.T.; FERREIRA, M.M.M; CAMARGO, M.H.T.; YAMAGUTT, N.T.; DE SOUZA, P.C.; ROCHA, R.L.C. Projeto TRD - Interação rocha-fluido e geração de porosidade em rochas carbonáticas dolomitizadas e brechadas: implicações para tipologia de reservatórios. Curitiba (PR). **Agência Nacional do Petróleo**. Processo Nº: 2015/00370-8. 206p. 2019a.

PINTO-COELHO, C.V.; HÖFIG, D.F.; FREGATTO, M.M.; DA SILVA T.G.; DA SILVA, L.G.M.; FERREIRA, A.D.F.; DUARTE, J.P.; DE SOUZA, P.C.; FERREIRA, M.M.M.; BOTELHO A.C.; LOPES, A.P.; ROEMERS-OLIVEIRA, E.; MATTOSO, N. Hydrothermal dolomitization and porosity development: An example from Precambrian dolomitic rocks of Água Clara Formation, Ribeira Belt, Southern Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**. 94. 2019b.

RINALDI, Romano; LLOVET, Xavier. Electron probe microanalysis: A review of the past, present, and future. **Microscopy and Microanalysis**, v. 21, n. 5, p. 1053-1069, 2015.

SIGA JR., O., BASEI, M. A. S., NUTMAN, A. P., SATO, K., MCREATH, I., PASSARELLI, C. R., & LIU, D. Extensional and collisional magmatic records in the Apiaí Terrane, south-southeastern Brazil: integration of geochronological U-PB Zircon ages. **Geologia USP-Serie Científica**, p. 149, 2011.

SOARES, P. C.; GÓIS, J. R. Geologia do Granito Passa Três (Paraná) e suas mineralizações auríferas. **SIMPÓSIO SUL BRASILEIRO DE GEOLOGIA**, v. 3, p. 497-514, 1987.

TILLEY, R. J. Crystal Structure. **Crystals and Crystal Structures. First edition. Inglaterra: John Wiley & Sons**, p. 1-14, 2006.

VAN DER MEER, F. Spectral reflectance of carbonate mineral mixtures and bidirectional reflectance theory: Quantitative analysis techniques for application in remote sensing. **Remote Sensing Reviews**, v. 13, n. 1-2, p. 67-94, 1995.




WARREN, J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. **Earth-Science Reviews**, v. 52, n. 1-3, p. 1-81, 2000.

WINDELER, D. S.; LYON, R.J.P. Discriminating dolomitization of marble in the Ludwig Skarn near Yerington, Nevada using high-resolution airborne infrared imagery. **Photogrammetric engineering and remote sensing**, v. 57, n. 9, p. 1171-1177, 1991.

ZAINI, N., VAN DER MEER, F., VAN DER WERFF, H. Effect of grain size and mineral mixing on carbonate absorption features in the SWIR and TIR wavelength regions. **Remote Sensing**, v. 4, 987–1003. 2012.

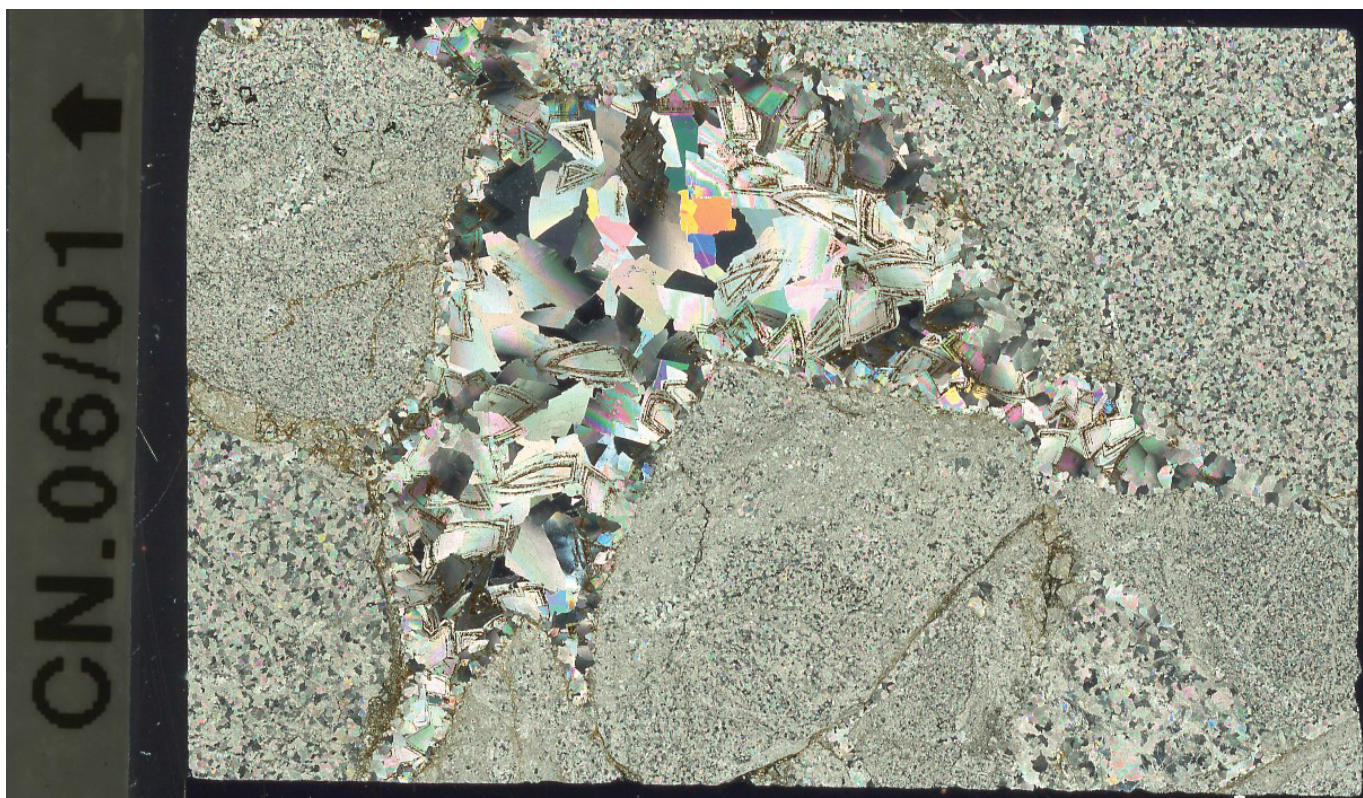
ZAINI, N., VAN DER MEER, F., VAN DER WERFF, H. Determination of carbonate rock chemistry using laboratory-based hyperspectral imagery. **Remote Sensing**, v. 5. 4149–4172. 2014.

## ANEXO 1 – PRINCIPAIS FICHAS PETROGRÁFICAS

FICHA DE DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA		
		
<b>Petrógrafo:</b> Murilo Henrique Taques Camargo	<b>Amostra:</b> CA 06-01	<b>Cava:</b> Antiga
<b>Coordenadas (N)/(E):</b> 635522 / 7198450		
<b>Características macroscópicas:</b>  Brecha monomítica, cinza escuro, com clastos de mármore dolomítico que variam de 1 a 5cm, angulosos a subangulosos. Os cristais que compõe os clastos têm granulometria muito fina, inferior a 1mm.  Há, pelo menos, duas fases de cimentação, preenchendo fraturas e cavidades. A primeira é de cor castanha amarelada, constituída de cristais de granulometria entre 1 a 1,5 mm, subédricos e de composição dolomítica (?). A segunda geração de cimentação apresenta cor esbranquiçada, os cristais são de granulometria entre 1 e 2 mm, subédricos e de composição calcítica.  A estrutura da rocha é brechada.  <b>Rocha:</b> Brecha dolomítica		<b>Amostra de mão:</b> 
Minerais	%	Descrição Microscópica
Dolomitas do Clasto (Dol1)	55	Dolomita não-planar, unimodal, com granulometria entre 0,350 a 0,400 mm e turbidez incipiente. Associada a estilolitos no interior dos clastos.
Dolomita de preenchimento (Dol2)	35	Cristais de Dol2 são planares-s a planares-e (romboédricos a em ponta de lança), unimodais e com granulometria entre 0,350 a 1mm. A turbidez é incipiente e suas bordas apresentam exsoluções de goethita.  <b>Dolomita em sela:</b> É característico na fase Dol2 o hábito em ponta de lança, extinção ondulante e exsoluções de goethita.



Calcita de Preenchimento (CaF)	10	Cristais de granulometria entre 0,2 a 0,5 mm, anédricos e com contatos retilíneos. Ocorrem como a última fase de cimentação.

**Fotomicrografia:**

Scan da lâmina exibindo os clastos (Dol1) e com cavidades parcialmente preenchidas (Dol2 e CaF).

**Textura:** Granoblástica

**Estrutura:** Brechada

**Observações:**

**Rocha:** Brecha dolomítica

## FICHA DE DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA



<b>Petrógrafo:</b> Murilo Henrique Taques Camargo	<b>Amostra:</b> MRB 06-17	<b>Cava:</b> Antiga	<b>Data:</b> 14/07/20
---	---------------------------	---------------------	-----------------------

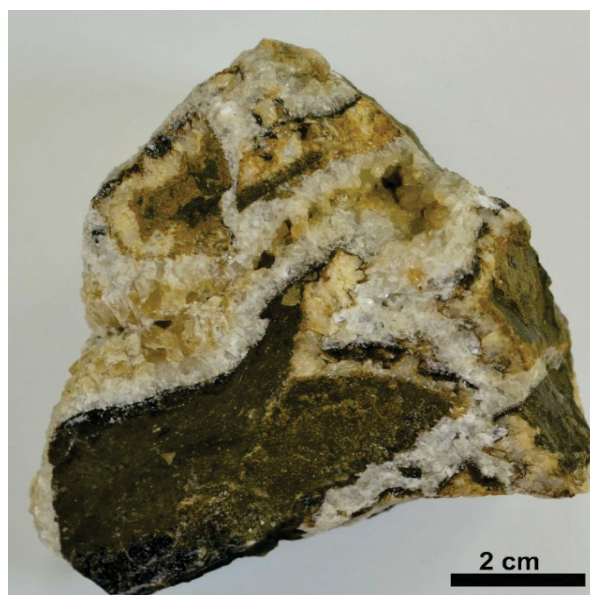
**Coordenadas (N)/(E):** 06535713 / 7198467

**Características macroscópicas:** A amostra de cor cinza claro a castanho, apresenta clastos de tamanhos entre 5 a 2cm, angulosos a subangulosos e com cristais de granulometria <1mm.

O cimento é constituído por cristais de granulometria entre 3mm a 1 cm e hábito subédrico a euédrico prismático. Esse cimento preenche cavidades entre os clastos e venulações.

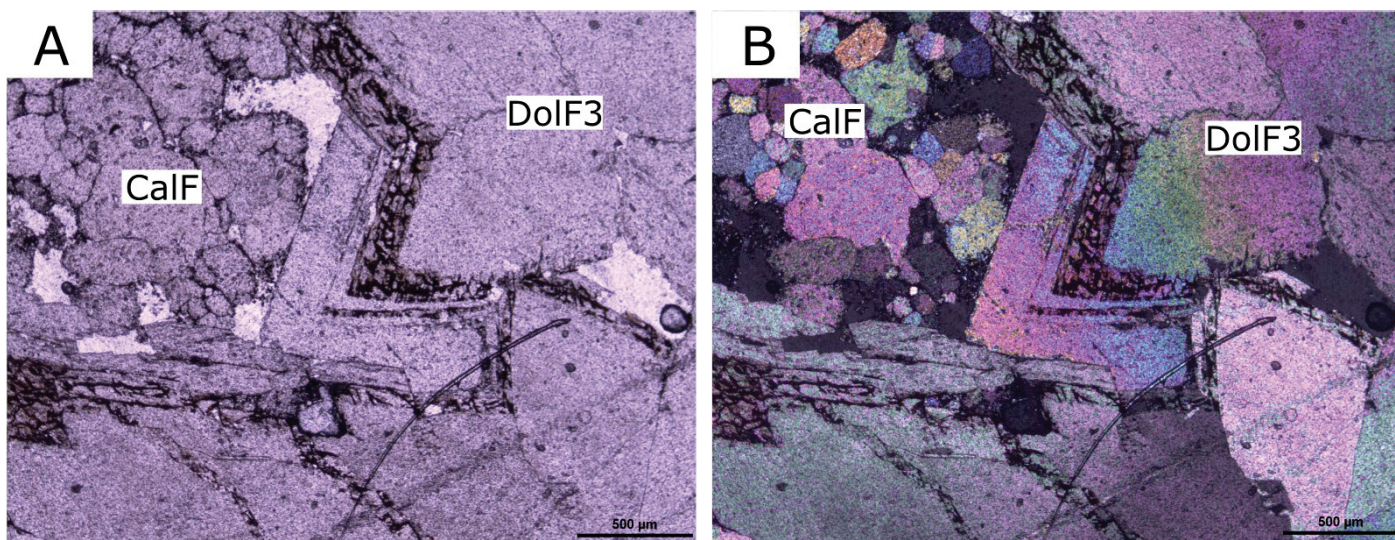
**Rocha:** Brecha dolomítica

**Amostra de mão:**



Minerais	%	Descrição Microscópica
Dolomita de preenchimento Dol2	80	<p>Nesta fase os cristais de dolomita têm hábito planar-s a planar-e (romboédrica a localmente em ponta de lança), polimodal e com granulometria entre 2 a 0,5 mm. A turbidez varia de intensa a moderada, está concentrada no núcleo e nas bordas dos cristais mais desenvolvidos de dolomita. Dol2 ocorre como cimento de preenchimento de cavidades, associado à CalF. Exsoluções de opacos (Goethita?) são comuns demarcando os zoneamentos das dolomitas com hábito em ponta de lança.</p> <p><b>Dolomita em sela:</b> É representada pelos cristais de Dol2 com maior granulometria (~2mm), extinções ondulantes, turbidez concentrada no núcleo do cristal, zoneamento demarcado por opacos e o hábito em ponta de lança.</p>
Calcita de preenchimento CalF	15	Cristais de calcita têm hábito não-planar a planar-s, unimodal, turbidez moderada e granulometria entre 0,250 a 0,400 mm. Ocorre como a última fase de preenchimento carbonático da lâmina, associado a Dol2.
Opacos	5	Cristais de granulometria entre <0,1 a 0,3mm, hábito variando de subédrico a euédricos hexagonais e contatos retilíneos a ondulados. Ocorrem como exsoluções nos zoneamentos da dolomita em sela.



**Fotomicrografia:**

**Fotomicrografia:** Relação cronológica entre a Dol2 (dolomita sela) e a CaF no preenchimento de cavidades das brechas dolomíticas. A- P// , B- PX

**Textura:** Granoblástica

**Estrutura:** Brechada

**Rocha:** Brecha Dolomítica

## FICHA DE DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA


**Petrógrafo:** Murilo Henrique Taques Camargo

**Amostra:** CA 08-01

**Cava:** Antiga

**Data:**  
19/06/2021

**Coordenadas (N)/(E):** 635745 / 7198412,9

**Características macroscópicas:**

Brecha monomítica, cinza-escuro a cinza-esbranquiçado, com clastos de mármore dolomítico que variam de 0,6 mm a 6 cm, subangulosos a angulosos. Os cristais que compõem os clastos têm granulometria inferior a 1mm.

O cimento de preenchimento de cavidades e fraturas é formado de pelo menos duas fases. A primeira de cor castanho-escuro a castanha-amarelada, constituída de cristais de granulometria entre 0,60 a 1 mm, subédricos e de composição dolomítica. A segunda geração de cimentação é de cor esbranquiçada, com composição dolomítica (?), subédrico e granulometria entre 1 a 3 mm.

**Rocha:** Brecha Dolomítica

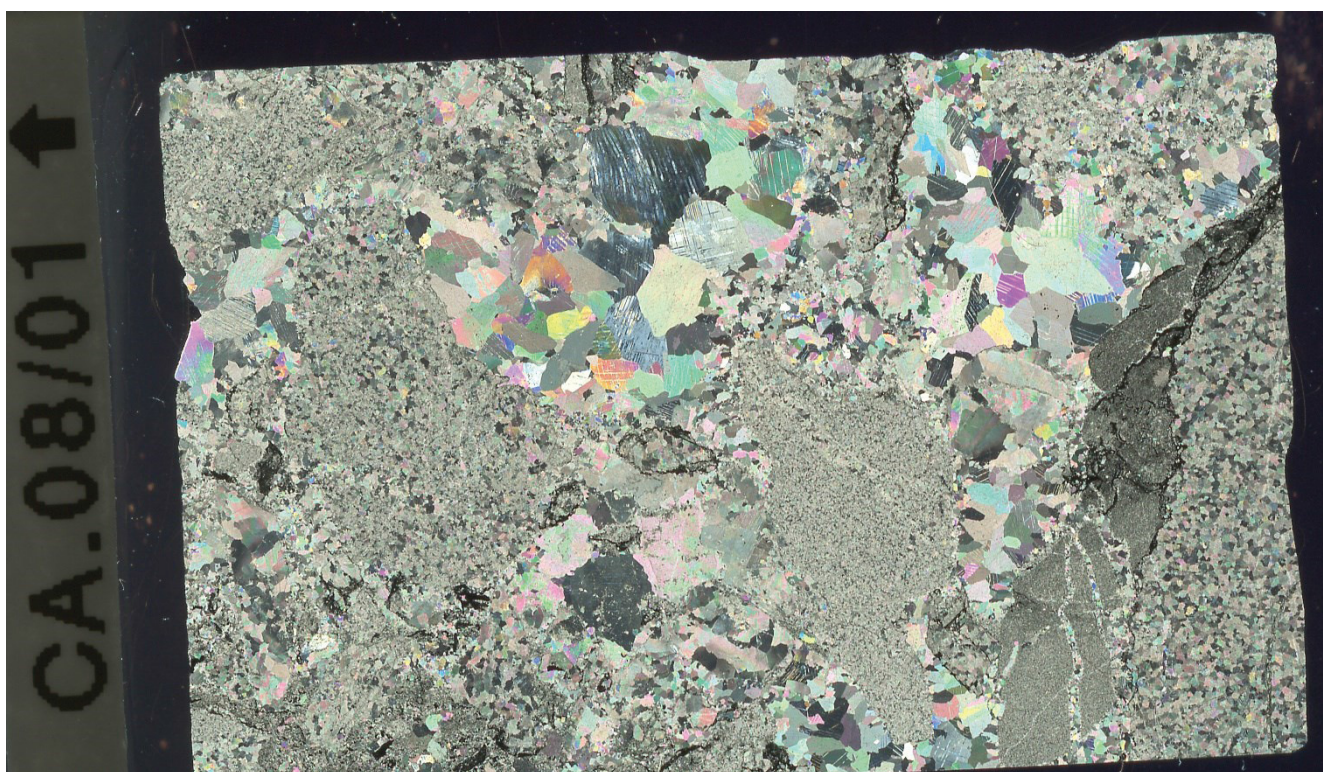
**Amostra de mão:**


Minerais	%	Descrição Microscópica
Clastos Dolomita	45	<p>Os cristais dos clastos são separados em pelo menos três gerações, de acordo com suas características petrográficas:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Cristais de dolomita, de alta turbidez, não planares, unimodais e granulação muito fina (0,062 a 0,125 mm). Associado a opacos, os quais formam uma película que engloba os clastos.</li> <li>2) Cristais de dolomita, com média turbidez, não planares e unimodais. Granulação fina (0,125 a 0,177 mm) e associado a opacos, que formam uma película que engloba os clastos.</li> <li>3) Cristais de dolomita de baixa a média turbidez, planares e unimodais. Granulação média (0,250 a 0,500) e associado a opacos.</li> </ol>
Cimento Dolomita	50	<p>É possível reconhecer duas fases de preenchimento de cavidades e fraturas:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Dolomita de granulação muito fina, alta turbidez, com textura cataclástica que formam uma película em torno</li> </ol>



		<p>dos clastos. Intensamente associada a óxidos de ferro e opacos.</p> <p>2) A segunda fase de preenchimento é composta por dolomita, com cristais planares-s, polimodais, granulometria entre 0,1 mm a 0,6 mm e granulometria baixa. Um aspecto importante são as maclas deformacionais nessa fase e kinks.</p>
Opacos	5	Opacos estão associados principalmente aos clastos da brecha, com cristais de granulação muito fina a fina (0,088 a 0,125 mm). Há também opacos associados a primeira fase do cimento.

**Fotomicrografia:**



**Fotomicrografia:** Polarizadores cruzados, brecha com diferenças de turbidez e granulação entre os clastos. É possível visualizar maclas de deformação das fases de preenchimento.

**Textura:** Granoblástica

**Estrutura:** Brechada e venulada

**Observações:**

**Rocha:** Brecha dolomítica.

## FICHA DE DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA


**Petrógrafo:** Murilo Henrique Taques Camargo

**Amostra:** MRB 06-26

**Cava:** Antiga

**Data:**  
14/07/2020

**Coordenadas (N)/(E):**
**Características macroscópicas:**

Rocha castanho amarelada, com pelo menos duas fases de cimentação. Os clastos (40%) são monomíticos, angulosos a sub-angulosos, variam de 2 a 6cm, com granulação muito fina, inferior a 1mm. Efervesce intensamente em contato com HCl (1:10), indicando composição calcítica e, localmente, são cortados por vênulas de até 5mm. A brecha é suportada pelo cimento.

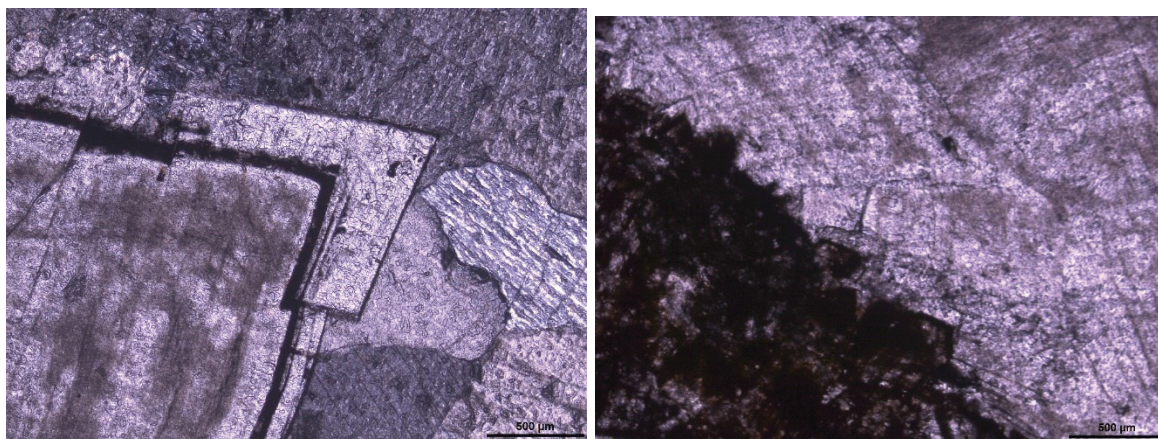
A primeira fase de cimentação (45%) é composta por cristais esbranquiçados, variando de anédricos a subédricos romboédricos, com granulação fina a grossa, variando de 1 a 7mm com contato retilíneo entre os cristais. A composição indicada pelo HCl (1:10) é calcítica, devido à alta reação. A segunda fase de cimentação (15%) é castanho amarelada, de hábito subédrico romboédrico, granulação fina a média, variando de 1 a 4mm e aparentemente ocorre no preenchimento de cavidades. Em contato com HCl (1:10) apresenta baixa efervescência, indicando composição dolomítica.

**Rocha:** Brecha dolomítica

**Amostra de mão:**


Minerais	%	Descrição Microscópica
Fragmentos (Dol1)	55	Cristais não-planares, unimodais, com granulometria variando de 0,06 a 0,1mm, com turbidez intensa. Ocorre como fragmento/clasto na brecha e apresenta associação com minerais opacos que ocorrem dispersos e de granulação fina.
Cimento (Dol2)	35	Cristais planares-s a planares-e romboédricos, unimodais, com granulometria variando de 1 a 2,5mm e turbidez moderada no núcleo e incipiente nas bordas. Borda e núcleo são marcados por exsoluções de material opaco (goethita?). A forte extinção ondulante, características da turbidez e hábito em ponta-de-lança, indicam dolomita em sela.
Cimento (CalF)	10	Cristais não-planares, unimodais, com granulometria variando de 1 a 1,5mm e turbidez incipiente. Ocorre no preenchimento de cavidades, associada e posterior à Dol2 e, próxima ao contato à essa fase, apresenta menor turbidez.



**Fotomicrografias:**

Fotomicrografia a esquerda (P//) mostrando dolomita com hábito em ponta-de-lança e exsolução de goethita (análises anteriores). A direita (P//) clasto em contato com CalF. O clasto apresenta maior turbidez, em contraste com a fase de cimentação CalF. A turbidez da fase de cimentação é levemente menor quando próxima do fragmento.

**Textura:** Granoblástica


**Estrutura:** Brechada

**Observações:** Dolomita em sela bem desenvolvida

**Rocha:** Brecha dolomítica

## FICHA DE DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA



<b>Petrógrafo:</b> Murilo Henrique Taques Camargo		<b>Amostra:</b> MRB 16-08	<b>Cava:</b> Antiga	<b>Data:</b> 14/07/2020
<b>Coordenadas (N)/(E):</b>				
<b>Características macroscópicas:</b>		<b>Amostra de mão:</b>		
<p>Rocha cinza escura, composta por clastos (80%) angulosos a subangulosos, com granulometria variando de 1 mm - 5 cm e composição monomítica, com baixa efervescência ao HCl (1:10). Ocorrem cavidades entre 2mm e 6cm, parcialmente preenchidas por pelo menos duas fases de cimentação (20%). A primeira fase tem hábito anédrico, se dispõem envolvendo as bordas dos clastos, granulometria 1 – 2 mm, esbranquiçada. A segunda fase preenche as porções mais internas das cavidades e não tem contato direto com as superfícies dos clastos, tem granulometria variando de 1 mm a 1 cm, hábito subédrico a euédrico e cor amarelo acastanhado. É frequente a percolação de óxido de ferro e/ou hidróxido de ferro ao longo das bordas dos cristais, e no contato entre o cimento e os clastos.</p> <p><b>Rocha:</b> Brecha dolomítica</p>				
Minerais	%	Descrição Microscópica		
Fragmento (Dol1)	50	Cristais não-planares, unimodais, variando de 0,3 a 0,5mm e com turbidez incipiente. Ocorre como fragmento, com fraturas internas e localmente apresenta maclas deformacionais.		
Preenchimento (Dol2)	50	Cristais planares-e a planares-s romboédricos, polimodais, variando de 0,5 a 1,5mm, com turbidez moderada nos núcleos dos cristais e incipiente nas bordas. Localmente apresenta hábito em ponta-de-lança, forte extinção ondulante e exsoluções de material opaco (goethita?) ao longo de maclas de crescimento, indicando a presença de dolomita em sela. Localmente, ocorre material castanho amarelado (ferroso), de até 0,1mm, preenchendo cavidades parcialmente.		
Preenchimento (Quartzo)	Traços	Cristais anédricos, variando de 0,5 a 0,8mm e límpidos. Ocorrem no preenchimento de vazios, associados e posteriores à Dol2, localmente no preenchimento de espaços vazios.		





**Fotomicrografia:** Primeira imagem (P//) mostra Dol1, enquanto a segunda imagem (PX) mostra a dolomita em sela da fase Dol2.

**Textura:** Granoblástica

**Estrutura:** Brechada

**Observações:**

**Rocha:** Brecha dolomítica

## ANEXO 2 - RESULTADOS QUÍMICOS (MICROSSONDA ELETRÔNICA)

Carbonate	CaO	MgO	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SrO	BaO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total (wt%)	Mol%CaCO <sub>3</sub>	Mol% <sub>0</sub> MgCO <sub>3</sub>
Dol1	31,85	19,88	0,22	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,02	0,16	52,34	53,56	46,44
Dol1	31,01	15,81	5,82	0,59	0,00	0,06	0,03	0,00	0,00	0,00	53,40	58,53	41,47
Dol1	31,89	16,91	3,24	0,37	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	52,66	52,66	47,34
Dol1	30,41	17,00	4,41	0,55	0,04	0,02	0,00	0,00	0,03	0,02	52,55	53,14	46,86
Dol1	30,75	16,41	5,02	0,40	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,06	52,84	59,54	40,46
Dol1	30,91	17,76	3,74	0,32	0,06	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	52,85	52,74	47,26
Dol1	31,44	17,06	3,88	0,30	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	52,87	51,77	48,23
Dol1	30,55	17,16	4,34	0,54	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	52,81	57,20	42,80
Dol2	31,82	20,59	0,03	0,03	0,02	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	52,89	57,58	42,42
Dol2	31,61	20,06	0,02	0,04	0,03	0,00	0,01	0,00	0,05	0,03	52,21	56,28	43,72
Dol2	30,46	14,90	8,17	0,59	0,05	0,09	0,00	0,00	0,00	0,07	54,35	57,42	42,58
Dol2	55,87	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,00	56,31	56,16	43,84
Dol2	55,93	0,01	0,03	0,12	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,05	56,36	55,60	44,40
Dol2	56,13	0,10	0,15	0,08	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,10	56,66	57,01	42,99
CalF	54,82	0,38	0,18	0,40	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	56,08	99,95	0,05
CalF	54,15	0,29	0,02	0,68	0,00	0,07	0,02	0,00	0,03	0,00	55,42	99,06	0,94
CalF	31,34	20,21	0,01	0,01	0,07	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	51,73	99,27	0,73
CalF	30,86	20,69	0,05	0,03	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,07	51,81	99,99	0,01
CalF	30,80	16,59	5,34	0,69	0,01	0,05	0,00	0,03	0,02	0,10	53,67	99,76	0,24
CalF	55,53	0,04	0,05	0,03	0,00	0,03	0,02	0,25	0,02	0,00	56,06	99,90	0,10
CalF	54,78	0,02	0,22	0,00	0,00	0,04	0,02	0,00	0,01	0,00	55,19	99,96	0,04
CalF	55,41	0,00	0,19	0,01	0,01	0,03	0,12	0,00	0,00	0,00	55,92	100,00	0,00
CalF	56,13	0,00	0,13	0,02	0,01	0,00	0,14	0,02	0,04	0,03	56,63	100,00	0,00
CalF	55,62	0,00	0,03	0,03	0,07	0,00	0,02	0,25	0,03	0,00	56,20	100,00	0,00
CalF	56,25	0,00	0,05	0,04	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,07	56,82	100,00	0,00
CalF	55,04	0,00	0,04	0,00	0,00	0,04	0,00	0,22	0,00	0,09	55,70	100,00	0,00
CalF	55,37	0,07	0,07	0,01	0,00	0,06	0,00	0,06	0,07	0,09	56,42	99,83	0,17
CalF	55,77	0,11	0,03	0,01	0,05	0,00	0,02	0,08	0,00	0,00	56,24	99,74	0,26
CalF	55,61	0,11	0,05	0,04	0,02	0,01	0,00	0,05	0,04	0,10	56,26	99,72	0,28