



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**ESTUDO DA RAZÃO ISOTÓPICA $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ EM
MACROFOSSÉIS DA FORMAÇÃO PIRABAS, NORDESTE
DO ESTADO DO PARÁ.**

TESE APRESENTADA POR

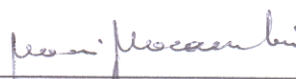
ELCINICE FERREIRA BELÚCIO


Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de Aprovação: **10 / 10 / 2001**

Comitê de Tese:


CANDIDO AUGUSTO VELOSO MOURA (Orientador)


MOACIR JOSÉ BUENANO MACAMBIRA


RENÉ RODRIGUES

Belém

*"Aos meus queridos pais:
Francisco Miguel Belucio
(In memoriam) e
Lucilinda Ferreira Belúcio".*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Pará que através do Centro de Geociências proporcionou a realização deste curso de pós-graduação, juntamente com o apoio dos Departamentos de Geologia e Geoquímica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado concedida e apoio à pesquisa.

À Cimentos do Brasil SA. (CIBRASA) pelo material cedido e apoio técnico.

Ao Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura pela orientação, dedicação, sugestões e paciência no decorrer de todo este trabalho.

Ao Prof. Dr. Vladimir de Araújo Távora pelo auxílio na coleta, seleção e identificação dos fósseis e orientação dedicada.

Ao Prof. Dr. Werner Truckenboudt pelas sugestões no decorrer do trabalho.

A todos os pesquisadores do Laboratório de Geologia Isotópica (Para-Iso) pelo auxílio em várias etapas do trabalho.

Aos Prof. Dr. Jean Michael Lafon, Prof. Dr. Moacir Macambira, Prof. Dr. Thomas Scheller e Prof. Dr. Robert Krymskiy pelas contribuições dadas neste trabalho.

À geóloga e técnica Cintia Maria Gaia pela amizade, ajuda e paciência na parte laboratorial.

À aluna de graduação em geologia Gilmara Feio pelo auxílio durante o processo de extração e limpeza do material utilizado nas análises.

Ao geólogo Eduardo Taglirini pelo auxílio na coleta do material junto à empresa Cimentos do Brasil SA. e pela amizade sempre dedicada.

Aos amigos Adriana Bordalo, Albano Leite, Andrea Parl Ferreira, Cleive Maria Ribeiro, Davis Carvalho, Gerson Estumano, Homero Reis de Melo Júnior, Márcia Helena D'Oliveira Nascimento, Márcia Milene Ribeiro, Marcos Giovanni Santos, Maria Clarindo, Raimundo Xavier Júnior e Rita de Cássia Barbosa, que sempre de alguma forma, incentivaram e auxiliaram em todos os momentos, desde a etapa de campo até a finalização deste texto.

Aos colegas do Curso de Pós-graduação de Geociências pelo convívio ao longo deste trabalho.

Ao geólogo Anselmo Soares por todo o apoio na finalização deste trabalho, juntamente com os colegas do Projeto Cristalino (DOCEGEO-CVRD).

Ao técnico José Rocha pelas imagens cedidas.

À minha mãe Lucilinda Belúcio pelo carinho, amor, incentivo e dedicação durante todas as etapas de minha vida.

Ao meu pai Francisco Belucio (*In memoriam*) pelo eterno exemplo de vida e força, sempre presente em todos os meus momentos.

Aos meus irmãos e minha tia Clara de Mello pelo apoio e dedicação sempre.

Ao Jobber Rabelo do Amaral pelo companheirismo e paciência dedicada na etapa final desta pesquisa.

A Deus por sempre estar guiando todos os meus passos, proporcionando o encerramento de mais uma etapa de minha caminhada.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente no decorrer deste trabalho.

*“Tudo o que se faz com o tempo,
o tempo respeita”.*

Auguste Rodin (1840-1971)

Escultor francês.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
EPÍGRAFE	iv
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vi
RESUMO	01
ABSTRACT	03
1 - INTRODUÇÃO	05
1.1 – APRESENTAÇÃO	05
1.2 – OBJETIVOS	05
1.3 – LOCALIZAÇÃO	06
2 – METODOLOGIA	08
3 – GEOLOGIA REGIONAL	15
4 – GEOQUÍMICA DO ESTRÔNCIO NOS OCEANOS	20
5 – SEPARAÇÃO CROMATROGRÁFICA DE ESTRÔNCIO COM RESINA <i>Sr-spec</i>	26
6 – ANÁLISE ISOTÓPICA DO ESTRÔNCIO	28
7 – INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	37
8 – CONCLUSÕES	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
ANEXOS	50
ANEXO 01: PREPARAÇÃO DE ÁCIDOS	51
ANEXO 02: PREPARAÇÃO DA RESINA	51
ANEXO 03: PREPARAÇÃO DA COLUNA	51
ANEXO 04: PREPARAÇÃO DE FILAMENTOS DE TUNGSTÊNIO	52
ANEXO 05: ESTAMPA DAS ESPÉCIES SELECIONADAS PARA ANÁLISES DA ECOFÁCIES CASTELO E CAPANEMA	56

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

- Figura 01 – Mapa de localização das ocorrências de calcário, onde foram coletados os macrofósseis estudados neste trabalho: (a) Praia do Atalaia (Farol Velho) e Ilha de Fortaleza e (b) Jazida B-17. *Fonte:* Pará (1995) e Guia Quatro Rodas (2000). 07
- Figura 02 – Lupa binocular (*Carl Zeiss*) utilizada na seleção e identificação dos macrofósseis. 09
- Figura 03 – Balança de precisão (*Sartorius*) utilizada para a pesagem das carapaças. 09
- Figura 04 – Aparelho de ultra-som (*Chubby*) utilizado durante a preparação das amostras. 10
- Figura 05 – Centrífuga (*Fanem*) utilizada no procedimento de decantação da solução da amostra. 10
- Figura 06 – Procedimento de coleta de estrôncio em béquer de teflon. 12
- Figura 07 – Etapa de evaporação em chapa aquecedora da solução com estrôncio em béquer de teflon. 12
- Figura 08 – Detalhe do depósito de estrôncio em filamento simples de tungstênio com auxílio de uma micro seringa e amperímetro. 13
- Figura 09 - Tambor do espectrômetro de massa VG ISOMASS 54-E, onde são colocados os filamentos contendo os depósitos das amostras. 13
- Figura 10 – Visão geral do espectrômetro de massa de ionização termal ISOMASS 54E com monoleitor. 14
- Figura 11 – Variações na razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonatos marinhos do Eon Fanerozóico (Burke *et al.* 1982). 23
- Figura 12 – Variações na razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonatos marinhos do Cenozóico (DePaolo & Ingram, 1985). 24
- Figura 13 – Curva padrão da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ utilizada, relaciona razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonatos com idade em milhões de anos. As curvas são de Reilly *et al.* (1996) para o intervalo entre 25,1 a 36,0 Ma e Miller *et al.* (1991) para o intervalo 14,7 a 25,1 Ma. A escala do tempo geológico utilizada foi de Berggren *et al.* (1995) *apud* Harris *et al.* (2000). 25
- Figura 14 – Mosaico Semi-Controlado de Radar ilustrando detalhe (a) da Figura 01, com localização de pontos de coleta (Praia do Farol Velho e Ilha de Fortaleza). *Fonte:* DNPM, 1972. 29

Figura 15 - Mosaico Semi-Controlado de Radar ilustrando detalhe (b) da Figura 01, com localização aproximada de pontos de coleta (Jazida B-17, Furo 46/77 e Furo 68/55, Município de Capanema). <i>Fonte:</i> DNPM, 1981.	30
Figura 16 - Gráfico relacionando profundidade <i>versus</i> razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Ecofácies Capanema – Furo 68/55).	33
Figura 17 - Gráfico relacionando profundidade <i>versus</i> razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Ecofácies Capanema – Furo 46/77).	34
Figura 18 - Gráfico relacionando razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ <i>versus</i> idade em Ma (Ecofácies Capanema - Furo 46/77). <i>Fonte:</i> DePaolo & Ingram (1985).	39
Figura 19 - Gráfico relacionando razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ <i>versus</i> idade em Ma (Ecofácies Capanema - Furo 68/55). <i>Fonte:</i> DePaolo & Ingram (1985).	40
Figura 20 - Gráfico relacionando razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ <i>versus</i> idade em Ma (Ecofácies Capanema - Furo 46/77). <i>Fonte:</i> Harris <i>et al.</i> (2000).	41
Figura 21 - Gráfico relacionando razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ <i>versus</i> idade em Ma (Ecofácies Capanema - Furo 68/55). <i>Fonte:</i> Harris <i>et al.</i> (2000).	42
Figura 22 - Gráfico relacionando razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ <i>versus</i> idade em Ma (Ecofácies Castelo – Ilha de Fortaleza). <i>Fonte:</i> DePaolo & Ingram (1985).	43
Figura 23 - Gráfico relacionando razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ <i>versus</i> idade em Ma (Ecofácies Castelo – Farol Velho). <i>Fonte:</i> DePaolo & Ingram (1985).	44

TABELAS

Tabela 01 – Amostras da Ecofácies Capanema com localização, profundidade, peso, espécie e razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.	32
Tabela 02 – Amostras da Ecofácies Castelo com localização, peso, espécie e razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.	36

RESUMO

A razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de rochas carbonáticas e fósseis tem sido utilizada em estudos de correlação e datação de seqüências carbonáticas. Devido à potencialidade dessa técnica no estudo geocronológico de bacias sedimentares e à crescente demanda por esse tipo de pesquisa, sobretudo pela indústria de petróleo, no Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA (Pará-Iso) estão sendo desenvolvidos estudos visando à investigação da aplicabilidade dessa técnica em seqüências carbonáticas.

Neste trabalho são reportados os estudos realizados sobre macrofósseis da Formação Pirabas, que ocorre na Região Nordeste do Estado do Pará, datada do Eomioceno com base nos fósseis guias *Orthaulax pugnax* (Gabb) e espécies de *Globigerinoides*.

O material fossilífero coletado para análise passou por seleção, identificação, pulverização, pesagem e dissolução com HCl^{**} 2,5N. Na separação cromatográfica do estrôncio foi utilizada a resina específica (*Eichrom Sr SPS*) e HNO_3^{**} 3,5N e H_2O *milli-Q* como soluções eluentes. Após a separação, o estrôncio foi depositado em filamento simples de tungstênio utilizando ativador de tântalo para ter sua composição isotópica determinada por espectrometria de massa no aparelho VG ISOMASS 54.

A metodologia de separação cromatográfica de estrôncio foi implantada com êxito no tratamento de rochas carbonáticas para análise isotópica de estrôncio e proporcionou uma perfeita separação do estrôncio, tanto do rubídio quanto do cálcio. Além disso, ela permitiu a redução na quantidade de reagentes utilizados na eluição das amostras, contribuindo para a diminuição da contaminação laboratorial. Finalmente foi possível também, diminuir o tempo empregado na separação cromatográfica do estrôncio.

Os valores obtidos para a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para a Ecofácies Capanema se concentraram no intervalo de 0,7086-0,7088. Utilizando como referência as curvas de variação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de DePaolo & Ingram (1985) e Harris *et al.* (2000) para o Terciário, verifica-se que este intervalo de valores indica uma idade entre 15 Ma e 19 Ma, coincidindo com a idade atribuída pelos estudos bioestratigráficos. Dessa forma, a utilização da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para a determinação da idade de deposição da seqüência carbonática da Ecofácies Capanema teve um resultado satisfatório, pois a idade obtida pela razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, coincidiu com a idade anteriormente determinada através de estudos bioestratigráficos. Portanto, com base nos resultados apresentados, acredita-se que a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pode ser utilizada para determinação de idades das seqüências carbonáticas da Formação Pirabas.

Na Ecofácies Castelo, esta metodologia não proporcionou um resultado esperado, já que os valores resultantes das análises, em sua grande maioria, não coincidiram com as idades de deposição da Formação Pirabas determinadas a partir de dados bioestratigráficos. Acredita-se que este problema decorreu de uma possível interação da água do mar atual com as amostras.

ABSTRACT

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio of carbonate rocks and fossils has been used in correlation studies for dating carbonate sequences. Due to potentiality of this technique in the geochronological study of sedimentary basins and growing demand for that kind of research, particularly for the petroleum industry, at the Isotopic Geology Laboratory of UFPA (Pará-Iso) studies are developed to investigate the applicability of that technique in carbonate sequences.

This work reports the studies realized about the macrofossils of the Eomiocene Pirabas Formation, that occurs in the Northeast of the State of Para, and which has been dated on by the presence of *Orthaulax pugnax* (Gabb) and *Globigerinoides* species.

The fossiliferous material selected for analysis has been identified, pulverized, weighted and then dissolved with HCl^{**} 2,5N. Chromatographic separation of strontium has been performed using *Eichrom Sr SPS* specific resin in HNO_3^{**} 3,5N and *milli-Q* purified H_2O . After separation, the strontium was loaded on single filament of tungsten using Ta-activator. Isotopic compositions were determined by single collector VG ISOMASS 54 mass spectrometer.

This strontium chromatographic separation procedure was successfully introduced at the isotopic analysis of the strontium in carbonate rocks, and it provided a perfect separation of the strontium from both rubidium and calcium. In addition, such a procedure allowed a significant reduction in the amount of acids used during chemical treatment of the samples, contributing to decrease laboratorial contamination. It was also possible to reduce the time of the chromatographic separation of the strontium.

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio obtained for the Capanema Ecofacies varies from 0.7086 to 0.7088. Using the strontium evolution curve from DePaolo & Ingram (1985) and Harris *et al.* (2000) as a reference for the Tertiary, the isotopic values provided ages between 15 Ma

and 19 Ma, in good agreement with the biostratigraphic ages. In that way, the use of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio for the determination of the age of deposition of Ecofácies Capanema carbonate sequence had a satisfactory result, because the age obtained by the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio, it coincided with the age previously certain through biostratigraphics studies. Therefore, with base in the presented results, it believed the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio can be used for determination of ages of Pirabas Formation carbonate sequence.

In Ecofácies Castelo, this methodology didn't provide an expected result, since the resulting values of the analyses, in the great majority, didn't coincide with the ages of for determination of ages of deposition of the Formation certain starting from given bioestratigráficos. It is believed that this problem elapsed of a possible interaction of the water of the current sea with the samples.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 - APRESENTAÇÃO

Neste trabalho, foram utilizadas as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas em carapaças preservadas de microfósseis presentes em calcários da Formação Pirabas, nordeste do Estado do Pará, para verificar a utilização dessa ferramenta na determinação da idade dessa seqüência carbonática.

A Formação Pirabas apresenta uma situação favorável para a investigação geocronológica com base na razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, pois sua idade está relativamente bem delimitada no Eomioceno, com base no conteúdo fossilífero. Outro aspecto importante para a utilização dessa formação em estudos geocronológicos, reside no fato de que as curvas de evolução da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no oceano, através do tempo, estão definidas com maior exatidão e precisão para as seqüências carbonáticas do Cenozóico.

Esse trabalho buscou ainda implantar a rotina de separação cromatográfica de estrôncio, utilizando resina específica para esse elemento (*Sr-spec*), no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Pará (Pará-Iso). Dessa forma, esse estudo procurou contribuir para ampliar a capacidade analítica desse laboratório, com relação à análise isotópica de estrôncio em carbonatos, através da implementação de uma técnica de separação cromatográfica mais eficiente, rápida e que utiliza menor quantidade de reagentes químicos.

1.2 – OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal empregar a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na determinação de idades de carapaças preservadas de microfósseis da Formação Pirabas, uma seqüência carbonática do Eomioceno que ocorre nas zonas fisiográficas do Salgado e Bragantina, região nordeste do Estado do Pará. Com isso, pretende-se verificar a aplicabilidade dessa razão isotópica na datação e em estudos de correlação estratigráfica de seqüências carbonáticas do Cenozóico.

Adicionalmente, buscou-se implantar em rotina, no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Pará (Pará-Iso), a técnica de extração cromatográfica de estrôncio

utilizando a resina específica de estrôncio (*Eichrom Sr-spec resin*). Essa resina vem sendo utilizada no Pará-Iso na extração cromatográfica de estrôncio em águas naturais. Assim, foram feitas adaptações nessa técnica de separação cromatográfica visando a sua utilização em material de composição carbonática.

1.3 – LOCALIZAÇÃO

O material fossilífero utilizado neste trabalho foi coletado em áreas de ocorrência da Formação Pirabas na região nordeste do Estado do Pará. A amostragem foi feita em testemunhos de sondagem dos furos 46/77 e 68/55 da Jazida B-17, no Município de Capanema, cedidos pela Cimentos do Brasil S/A – CIBRASA, e em afloramentos naturais da Praia do Farol Velho e da Ilha de Fortaleza, situadas nos Municípios de Salinópolis e São João de Pirabas, respectivamente (Figura 01).

O acesso à Jazida B-17 pode ser feito através da BR-316, no sentido Belém-Capanema. Os municípios de São João de Pirabas e Salinópolis podem ser alcançados através da rodovia PA-13 e PA-124, a partir da BR-316, próximo ao Município de Capanema (Figura 01).

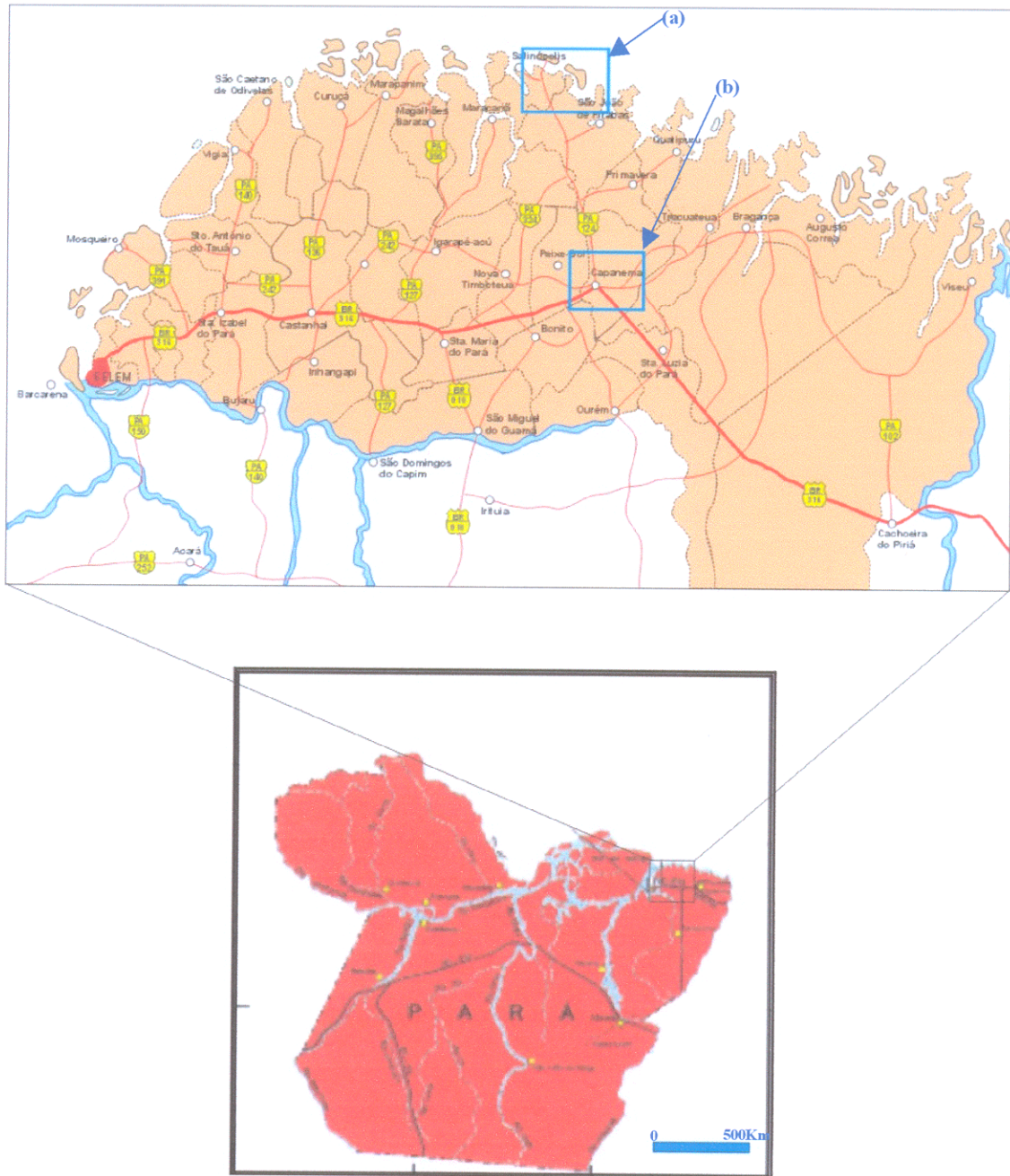


Figura 01 – Mapa de localização das ocorrências de calcário, onde foram coletados os macrofósseis estudados neste trabalho: (a) Praia do Atalaia (Farol Velho) e Ilha de Fortaleza e (b) Jazida B-17. *Fonte:* Pará (1995) e Guia Quatro Rodas (2000).

2 – METODOLOGIA

Inicialmente, foi realizada a revisão bibliográfica de trabalhos publicados sobre a Geologia da Formação Pirabas e a utilização da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em datação de seqüências carbonáticas, objetivando selecionar técnicas e materiais adequados para desenvolver o estudo proposto nesse trabalho.

Em seguida, o material a ser analisado foi coletado em duas etapas. Na primeira, foram amostrados os furos de sondagem da Jazida B-17. Na segunda etapa, amostras de rochas carbonáticas foram coletadas em afloramentos naturais nos municípios de Salinópolis e São João de Pirabas. O material coletado foi submetido à limpeza, com o auxílio de pincéis, espátulas, martelo, marreta, água e em alguns casos, ácido acético. Em seguida, as carapaças preservadas de fósseis foram selecionadas e identificadas em lupa binocular (Figura 02), passando por um novo processo de limpeza visando eliminar possíveis resíduos de rochas ou qualquer outra substância que pudesse interferir na composição isotópica original do estrôncio.

Posteriormente, as carapaças passaram por um processo de trituração e pulverização em grau de ágata e pesagem em balança de precisão (Figura 03). O peso do material analisado variou de 2,63 mg a 258,25 mg de amostra, uma vez que se optou pela análise de todo o material coletado.

A dissolução da amostra foi realizada em cadinhos de teflon (*Savilex*), adicionando-se 1,5 mL de ácido clorídrico bidestilado (HCl^{**}) 2,5 N, previamente preparado (Anexo 01). Este procedimento foi feito em três etapas de 500 μL até a solubilização completa da amostra.

A amostra solubilizada passou por um processo de evaporação em chapa aquecedora a uma temperatura de 90°C. Após a completa evaporação, foi feita uma nova solubilização com 1 mL de ácido nítrico bidestilado (HNO_3^{**}) 3,5 N.

A amostra, já solubilizada, foi levada ao ultra-som (Figura 04) por cinco minutos. Em seguida, a solução foi centrifugada (Figura 05) durante vinte minutos.

Após a centrifugação, foi retirada uma alíquota da solução para a extração do estrôncio através de separação cromatográfica, utilizando resina específica de estrôncio (*Eichrom Sr SPS*), anteriormente preparada (Anexo 02).



Figura 02 – Lupa binocular (*Carl Zeiss*) utilizada na seleção e identificação dos macrofósseis.



Figura 03 – Balança de precisão (*Sartorius*) utilizada para a pesagem das carapaças.

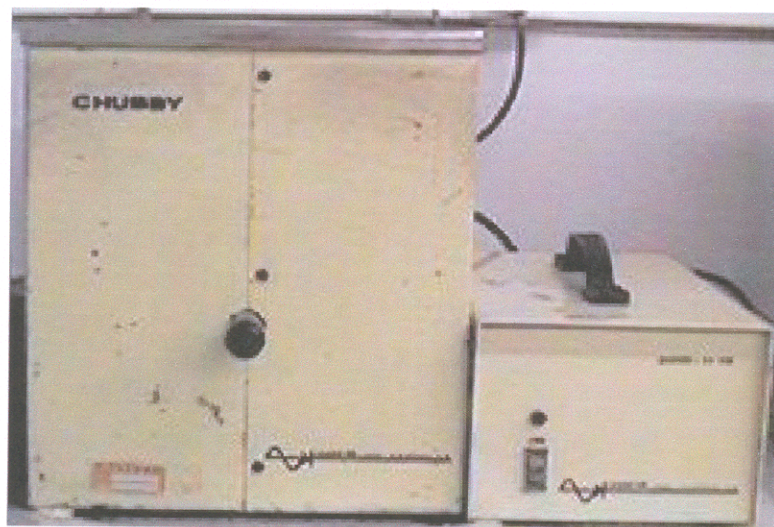


Figura 04 – Aparelho de ultra-som (*Chubby*) utilizado durante a preparação das amostras.



Figura 05 – Centrífuga (*Fanem*) utilizada no procedimento de decantação da solução da amostra.

Na separação cromatográfica do estrôncio foram confeccionadas colunas com teflon termo-retrátil (Anexo 03). A solução da resina anteriormente preparada foi agitada e 300 µL desta solução foram adicionados à coluna de teflon. Após a sedimentação da resina e eluição da água, a coluna foi enxaguada por duas vezes com 500 µL de água *milli-Q* e uma vez com 500 µL de HNO₃ ** 3,5 N para lavagem, acondicionamento e equilíbrio da resina.

Na etapa seguinte, foram adicionados 500 µL da solução da amostra. Em seguida, foram adicionados 500 µL de HNO₃ ** 3,5 N por quatro vezes para o enxágüe da coluna. Finalmente foram acrescentados na coluna 500 µL de água *milli-Q* por duas vezes, para coletar o estrôncio (Figura 06). No béquer de coleta, foram adicionados 10 µL de H₃PO₄ a 0,125 M e a solução (amostra + H₃PO₄) foi colocada para evaporar em chapa aquecedora (Figura 07). A resina foi descartada e a coluna lavada com água *milli-Q* em abundância até a coluna ficar completamente limpa, em seguida acondicionada novamente em HNO₃ ** 7 N, onde permaneceu estocada até um novo procedimento de separação cromatográfica.

Após a evaporação da amostra, passou-se para a etapa de deposição do estrôncio em um filamento simples de tungstênio (Figura 08), confeccionado conforme descrito no Anexo 04. Antes do depósito do estrôncio, o filamento foi pré-aquecido e nele adicionado 1 µL de ativador de cloreto de tântalo para obter uma melhor ionização do estrôncio durante a análise espectrométrica. Após esse processo, foi adicionado 1 µL de HNO₃ ** à amostra de estrôncio e então, esta solução foi depositada no filamento. O filamento foi montado no tambor de amostras do espectrômetro de massa de ionização termal (ISOMASS VG54E com monocoletor) (Figuras 09 e 10) e inserido no equipamento para a leitura da composição isotópica do estrôncio.

Para a obtenção dos resultados, foram efetuadas 100 varreduras e feito a média das leituras de estrôncio (88 ; 86,5 ; 86,5 ; 87 ; 85 ; 86 ; 84), estas 100 leituras divididas em 10 blocos de 10 leituras, com correntes de 200-300 µ, e a partir daí calculada a média ponderada para cada bloco, considerando maior peso para as leituras com menor erro analítico.

O erro analítico da razão isotópica ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr foi representado em 1σ. Durante o período de análise, foram realizadas quatro leituras do padrão isotópico NBS 987, os quais forneceram um valor médio da razão isotópica ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0,710228 (18).

Os resultados das razões isotópicas obtidos foram então, analisados e representados em tabelas, figuras e gráficos; colocados em curva de calibração da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de DePaolo & Ingram (1985) e Harris *et al.* (2000).

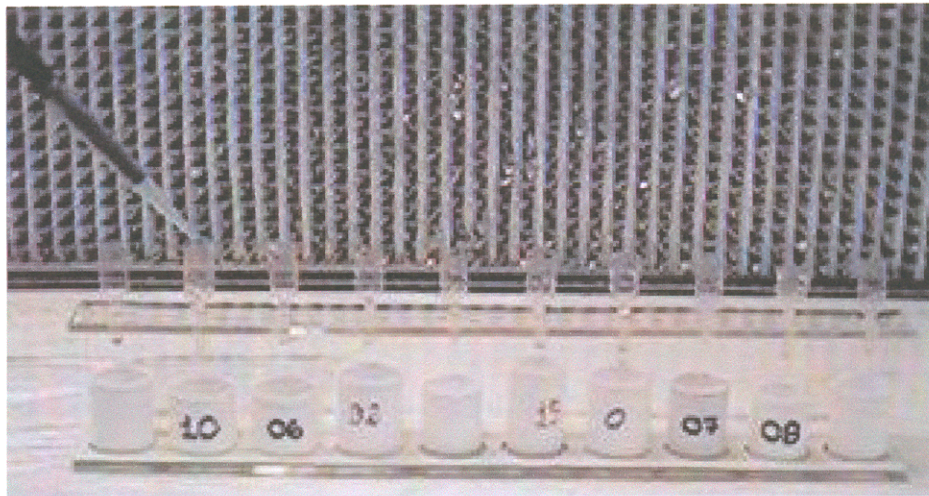


Figura 06 – Procedimento de coleta de estrôncio em béquer de teflon.

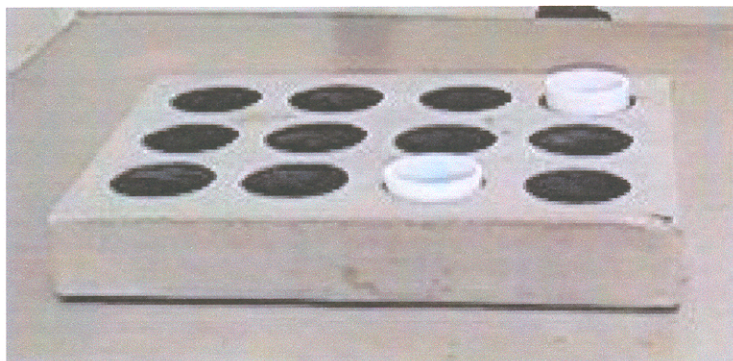


Figura 07 – Etapa de evaporação em chapa aquecedora da solução com estrôncio em béquer de teflon.

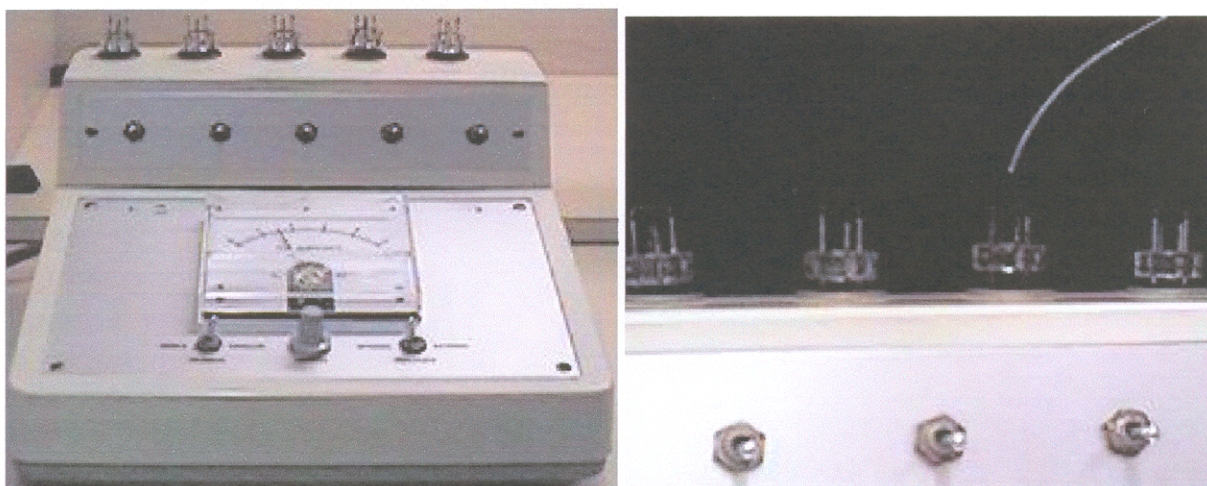


Figura 08 – Detalhe do depósito de estrôncio em filamento simples de tungstênio com auxílio de uma micro seringa e amperímetro.

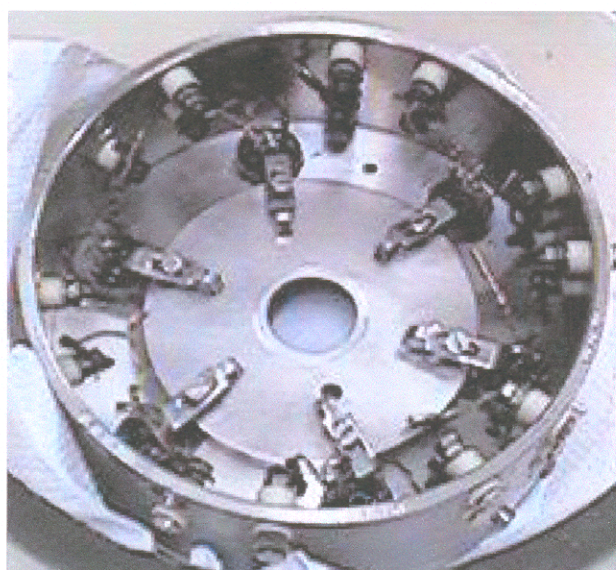


Figura 09 - Tambor do espectrômetro de massa VG ISOMASS 54-E, onde são colocados os filamentos contendo os depósitos das amostras.

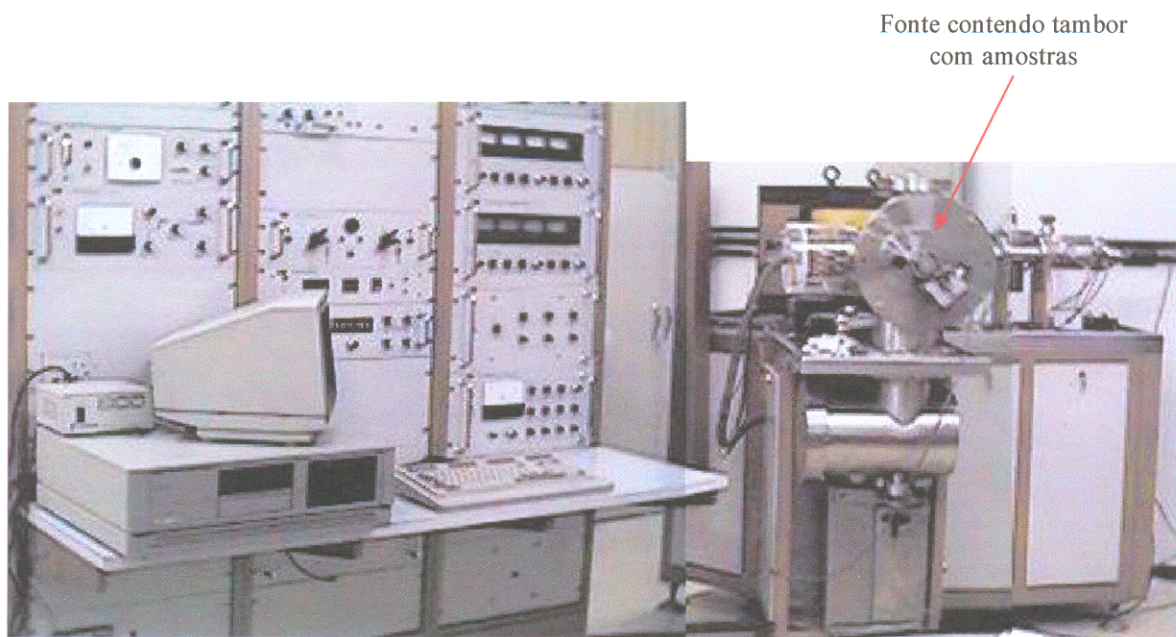


Figura 10 – Visão geral do espectrômetro de massa de ionização termal ISOMASS 54E com monocoletor.

3 – GEOLOGIA REGIONAL

A Formação Pirabas é uma importante unidade litoestratigráfica do norte do Brasil e revela um rico e variado conteúdo fossilífero marinho do Neogeno. Suas ocorrências principais em superfície estão localizadas ao longo da faixa costeira dos estados do Pará, Maranhão e Piauí. Segundo Maury (1925), a Formação Pirabas ocorre descontinuamente nos estados do Pará, Maranhão e Piauí, tendo sido inicialmente referida por Ferreira Pena (1876), que registrou os calcários fossilíferos da Ilha de Fortaleza, no litoral paraense.

No Estado do Pará, esta formação ocorre em superfície e subsuperfície na região nordeste do estado, nas zonas fisiográficas do Salgado e Bragantina (Costa *et al.*, 1993). Suas principais ocorrências situam-se na Ilha de Fortaleza (Município de São João de Pirabas), Praia do Farol Velho (Município de Salinópolis) e nas jazidas da CIBRASA (Município de Capanema). A distribuição irregular dos registros da Formação Pirabas parece estar relacionada com a paleogeografia, evolução tectônica e como resultado de processos erosivos que assolaram a região provavelmente no Quaternário (Almaraz & Formoso, 1971). Segundo Almaraz (1977), a Formação Pirabas ocuparia uma área de 12.000 Km² e tem como limites aproximados, o Rio Guamá ao sul, até localidades correspondentes ao curso inferior do Rio Gurupi (leste) e Baía do Marajó (oeste). Ferreira & Francisco (1988) admitem que esta área pode ser ampliada, caso seja considerado o seu prolongamento ao longo da costa do Estado do Amapá, e seu mergulho cerca de 200 Km para dentro da plataforma continental do Estado do Pará.

Litologicamente, os sedimentos da Formação Pirabas são constituídos predominantemente por calcários de composição variável, intercalados com calcarenitos e folhelhos negros, depositados em ambiente marinho de águas rasas e quentes (Ferreira, 1982).

Na Formação Pirabas, foram reconhecidos fósseis de diversas táxons, onde alguns possuem papel particularmente importante para o desenvolvimento de correlações bioestratigráficas e geocronológicas. Particularmente, destacam-se os foraminíferos: i) *Globorotalia kugleri*, cuja distribuição estratigráfica está restrita ao Oligoceno mais superior à base do Mioceno; ii) *Globigerinoides quadrilobatus primordius* com aparecimento inferido à base do Eomioceno e; iii) *Globigerinoides quadrilobatus altiapertura* cuja distribuição estratigráfica está restrita ao Eomioceno (Fernades, 1988).

Sob o ponto de vista estratigráfico, é pouco conhecido tanto seu limite inferior quanto sua espessura. Supõe-se que sua maior parte sobreponha-se diretamente em discordância sobre o embasamento cristalino de idade pré-cambriana (Almaraz, 1977).

Os sedimentos terciários (Mio-Pleistoceno) do Grupo Barreiras repousam discordantemente sobre a Formação Pirabas (Francisco *et al.*, 1971) e, segundo Ferreira & Francisco (1988), não ocorria interdigitação entre essas unidades, como mencionado por outros autores. No entanto, Góes *et al.* (1990) reportaram que o contato entre a Formação Pirabas e o Grupo Barreiras é interdigitado e gradual, baseado em estruturas sedimentares e palinomorfos.

O contato lateral da Formação Pirabas se dá de maneira gradual para sedimentos carbonáticos da Formação Amapá e para os clásticos da Formação Marajó, em direção à plataforma continental e Ilha de Marajó, respectivamente (Schaller *et al.*, 1971).

Devido ao abundante e variado conteúdo fossilífero, a Formação Pirabas está bem caracterizada sob o ponto de vista paleoambiental. Uma das primeiras referências ao ambiente deposicional dessa formação foi realizada por Ferreira & Cunha (1957), como marinho de águas límpidas, rasas, nerítico, próximo ao litoral de mar aberto, onde o clima deveria ter sido quente e a costa baixa.

O registro de formas fósseis típicas de determinados subambientes marinhos possibilitou maior detalhamento deste ambiente deposicional. Assim, diversos autores dividiram a Formação Pirabas em fácies ecológicas. Além de proporem a divisão faciológica, eles também teceram considerações sobre a extensão e litologia das mesmas. Petri (1957) dividiu a Formação Pirabas nas Ecofácies Castelo, Canecos e Baunilha Grande, delimitando os afloramentos do litoral, Zona Bragantina e Furo Baunilha Grande, respectivamente. Ackerman (1964, 1969 e 1976), com base nos aspectos litológicos e químicos, dividiu essa formação, da base para o topo, nas Ecofácies Olaria, Capanema e Fortaleza, enquanto Almaraz (1977) considera a Ecofácies Baunilha Grande sotoposta as Ecofácies Capanema e Castelo. Ferreira (1966, 1980, 1982), Ferreira & Cassab (1985) e Ferreira & Francisco (1988) reconhecem as Ecofácies Castelo, Baunilha Grande e Capanema, admitindo que esta última localiza-se espacialmente acima da Ecofácies Castelo, enquanto a Ecofácies Baunilha Grande é descontínua, estando em posição intermediária entre as outras duas.

A Ecofácies Castelo representa um ambiente marinho de águas neríticas, quentes e rasas, com salinidade normal ou acima (Petri, 1957; Ferreira, 1966, 1980, 1982; Ferreira & Cassab,

1985; Ferreira & Francisco, 1988), sendo constituída litologicamente por coquinas, biohermitos, micritos e dolomicritos, mergulhando para a plataforma continental do Pará, e se afunilando em direção ao sul do estado (Ferreira, 1982). Para essa ecofácies foi definida a Biozona *Orthaulax pugnax*, que compreende uma paleofauna típica de ambientes recifais (estenobiônica), tais como corais hermatípicos, algas coralíneas, briozoários e alguns moluscos, como o gastrópodo *Orthaulax pugnax*, que deu o nome a biozona. A Ecofácies Fortaleza, Ackerman (1964, 1969 e 1976) é constituída representada pelos calcários altamente fossilíferos e com elevado teor de MgO, aflorantes na Ilha de Fortaleza, correspondendo também à Ecofácies Castelo de Petri, (1957) e Ferreira (1966, 1980 e 1982).

A Ecofácies Capanema, mencionada como Canecos por Petri (1957), foi depositada num ambiente lagunar, de borda de bacia, com salinidade abaixo da normal (Ackerman, 1964, 1969, 1976; Ferreira, 1966, 1980, 1982; Ferreira & Cassab, 1985; Ferreira & Francisco, 1988). Litologicamente caracteriza-se por margas, micritos, bioclastos, folhelhos rítmicos e arenitos calcíferos. A Ecofácies Olaria, que correspondente igualmente a Ecofácies Capanema, refere-se a um calcário muito fino, com baixo teor de MgO, observado na localidade Olaria (Município de Capanema), que possui abundantes impressões de folhas (Ackerman, 1964, 1969, 1976).

A Ecofácies Baunilha Grande (Petri, 1957; Ferreira, 1980 e 1982; Ferreira & Cassab, 1985; Ferreira & Francisco, 1988) representa um ambiente redutor tipicamente de mangue, sendo constituída por argilas negras com nódulos de calcário escuro, contendo crustáceos braquiúres (carcinólitos) e vegetais piritizados.

Góes *et al.* (1990), com base em análise faciológica, identificaram sete ecofácies descritivas: biocalciruditos (com grande variedade faunística), calcarenitos não estratificados (ou com estratificação cruzada incipiente e fósseis esparsos), calcarenito estratificado (fósseis fragmentados), margas (restos vegetais e peixes), folhelhos verdes (restos vegetais), biohermitos (corais) e calcilutitos (raros fósseis).

O modelo deposicional proposto por Góes *et al.* (1990), considerando a análise paleontológica, é similar aos propostos anteriormente, citando evidências de ondas de tempestade na plataforma continental, onde os subambientes de plataforma carbonática marinha rasa (Ecofácies Castelo), lagunas (Ecofácies Capanema) e mangues (Ecofácies Baunilha Grande) acham-se dispostos de forma interdigitada com sedimentação cíclica, sugerindo frequentes oscilações no nível do mar, e um litoral intensamente recortado. Subseqüentemente à deposição

dessa seqüência predominantemente transgressiva e oscilatória, predominou a sedimentação de uma outra seqüência, regressiva e siliciclástica (Grupo Barreiras), cujas estruturas sedimentares e conteúdo palinológico típico do Mesomioceno, indicariam certa contemporaneidade e gradação entre as seqüências Pirabas e Barreiras.

Segundo Costa *et al.* (1993) os sedimentos do Terciário Superior na região de Salinópolis, nordeste do Estado do Pará, são produtos de um ciclo transgressivo-regressivo, estando depositados em uma bacia assimétrica e alongada de direção NW-SE. O preenchimento desta bacia se processou pela instalação de depósitos marinhos carbonáticos de águas rasas e quentes (Formação Pirabas), os quais dão lugar gradativamente a depósitos regressivos de natureza siliciclástica, indicando forte soerguimento da borda da bacia e inibição da deposição de carbonatos em subambientes de planície de maré, estuário e plataforma interna. As estruturas que controlaram o desenvolvimento da Formação Pirabas e do Grupo Barreiras são falhas normais NW-SE e inclinadas para NE e, falhas transcorrentes NE-SW que funcionaram como zonas de transferência. Essa evolução é entendida como decorrente do último episódio de manifestação extensional na margem equatorial brasileira, relacionado ao evento de separação América do Sul-África.

Desde sua formalização como unidade litoestratigráfica por Maury (1925), os sedimentos da Formação Pirabas têm sido considerados como miocênicos. Entretanto, Ferreira (1982) estende sua deposição ao intervalo Oligoceno Superior - Eomioceno, baseado na correlação com pacotes sedimentares da Bacia da Foz do Rio Amazonas (Membro Araguari da Formação Marajó e seqüências Tambaqui e Tamoatá da Formação Amapá), assim como pela presença do gastrópode *Orthaulax pugnax*, fóssil cuja distribuição estratigráfica estende-se do Oligoceno Superior ao Eomioceno.

No entanto, com base em foraminíferos planctônicos (espécies dos gêneros *Globorotalia* e principalmente *Globigerinoides*), admitiu-se que a seqüência marinha mais antiga em território paraense data da base do Eomioceno (Fernandes, 1988; Fernandes & Távora, 1990; Távora & Fernandes, 1999).

Segundo Távora & Fernandes (1999), a presença dos foraminíferos plantônicos em afloramento na região de Aricuru, Município de Maracanã, confirma a idade do Eomioceno para a Formação Pirabas, no registro de *Globorotalia kugleri* Bolli e *Globigerinoides primordius* Blow & Banner na base e *Globigerinoides altiapertura* Bolli e *Globigerinoides trilobus* (Reuss)

4 - GEOQUÍMICA DO ESTRÔNCIO NOS OCEANOS

O estrôncio é um metal alcalino terroso do grupo IIA. Seu raio iônico (1,13 Å) é ligeiramente maior que o do cálcio (0,99 Å). Devido ao valor aproximado de raio iônico e a valência +2, o estrôncio pode substituir o cálcio em muitos minerais. Contudo, a habilidade do estrôncio em substituir o cálcio restrita pelo fato do íon de estrôncio (Sr^{+2}) preferir locais com número de coordenação 8, ao passo que o íon de cálcio (Ca^{+2}) pode ser acomodado em número de coordenação 6 ou 8 devido seu menor tamanho (Faure, 1986).

O estrôncio tem quatro isótopos de ocorrência natural que são ^{88}Sr , ^{87}Sr , ^{86}Sr e ^{84}Sr . Todos são estáveis e suas abundâncias isotópicas naturais na Terra são 82,53%, 7,04%, 9,87% e 0,56%, respectivamente. O ^{87}Sr é radiogênico, pois é proveniente do decaimento radioativo do ^{87}Rb pela emissão de uma partícula negativa (β^-) como mostra a equação:



onde β^- é a partícula beta, ν é um antineutrino e Q é a energia de decaimento (Faure, 1986).

Pelo fato do ^{87}Sr ser radiogênico, a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pode variar com o tempo e com a razão Rb/Sr do material. Portanto, a composição isotópica precisa do estrôncio em uma rocha ou mineral que contenha rubídio depende da idade e da razão Rb/Sr na rocha ou mineral (Faure, 1986).

O estrôncio é um dos elementos traço mais abundante nos oceanos com uma concentração média em torno de 9 ppm (Faure, 1986). As concentrações do estrôncio em rochas carbonáticas atingem valores muito altos, superando em alguns casos 2000 ppm. Os carbonatos de mar profundo, por exemplo, chegam a atingir 2.900 ppm (Turekian & Wedepohl, 1961 ¹ *apud* Faure, 1986). Os métodos isotópicos na datação de rochas sedimentares têm se utilizado das variações das composições isotópicas do estrôncio presente em carbonatos marinhos (Thomas Filho *et al.* 1995). Em termos de definição da época de sedimentação, as pesquisas têm se concentrado na análise da composição isotópica do estrôncio, tomando por base as variações da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em carbonatos marinhos, caracterizados por elevados teores de estrôncio e teores de rubídio extremamente baixos. Uma vez presente no sítio deposicional, o estrôncio é precipitado acompanhando principalmente o carbonato de cálcio e os evaporitos.

¹ Turekian, K.K., and Wedepohl, K.H. – 1961 –Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. Geol. Soc. Amer. Bull., 72, 175-182.

A composição isotópica do estrôncio é função da contribuição das rochas fontes situadas tanto na crosta continental como na oceânica. Da mistura do estrôncio proveniente dessas fontes em diferentes proporções resultam as variações da sua composição isotópica na água do mar e que são registradas, principalmente, nas rochas carbonáticas e evaporíticas.

O longo tempo de residência do estrôncio nos oceanos, da ordem de 5×10^6 anos, leva uma homogeneização isotópica desse elemento na água do mar, uma vez que o tempo de mistura das águas oceânicas é de apenas cerca de 10^3 anos. Atualmente, a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do estrôncio contido na água do mar é considerada como igual a $0,70906 \pm 0,00003$ (Thomaz Filho *et al.*, 1995), que representa a média derivada de centenas de análises feitas por diversos pesquisadores. Este valor foi confirmado por Burke *et al.* (1982), a partir de análises de carbonatos marinhos recentes recolhidos em vários locais do mundo. Certamente, uma importante causa dessas variações está relacionada à maior razão Rb/Sr observada na crosta continental sílica, em relação às rochas básicas da crosta oceânica. Esse fato permite inferir que a transferência constante do estrôncio, derivado das rochas da crosta continental, tende a aumentar a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos oceanos. Nos períodos de grandes rifteamentos continentais, associados a quebras de supercontinentes, o predomínio de formação de rochas magmáticas básicas nas dorsais oceânicas tende a produzir diminuição da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos carbonatos marinhos depositados nessa época. Por outro lado, os períodos de encontro de placas e de conseqüente acreção continental tendem a aumentar a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, devido à maior exposição superficial de rochas sílicas da crosta continental.

Armstrong (1971) admitiu que a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos oceanos mostra aumento relativo durante os episódios de glaciação continental, quando houve a aceleração da erosão de áreas dos escudos pré-cambrianos. Outros autores observaram que essa razão aumenta depois de períodos relacionados a orogêneses, possivelmente devido à erosão subsequente. A diminuição dessa razão, durante o Mesozóico, por exemplo, estaria relacionada à abertura do Oceano Atlântico, quando da quebra do Gondwana, onde se pronunciaram as atividades vulcânicas associadas ao espalhamento do assoalho oceânico.

A utilização da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na datação de carbonatos marinhos baseia-se na comparação entre a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de uma determinada rocha carbonática, com uma curva de referência da evolução da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no oceano através do tempo, elaborada a partir da determinação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de rochas carbonáticas de diversas

idades. Estudos visando a elaboração de curvas de referência têm sido desenvolvidos por diversos autores, como Wickman (1948), Veizer & Compston (1976), Veizer *et al.* (1983), Demaiffe & Fieremans (1981) que construíram curvas de evolução da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para rochas de idade pré-cambriana. Burke *et al.* (1982) apresentaram curvas de evolução para o Eon Fanerozóico (Figura 11). DePaolo & Ingram (1985) construíram a curva de variação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para carbonatos marinhos do período Terciário (Figura 12), enquanto que Harris *et al.* (2000) apresentaram uma curva detalhada de variação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ desse período para o intervalo da idade entre 25,1 Ma e 14,7 Ma, enfatizando as idades Aquitaniano e Burdigaliano (Figura 13). Esta curva foi montada a partir das curvas de Reilly *et al.* (1996) e de Miller *et al.* (1991). Harris *et al.* (2000) adotaram a escala do tempo geológico, para o Cenozóico, sugerida por Berggren *et al.* (1995).

A utilização de curvas de referência da evolução da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no oceano parte do pressuposto de que a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das rochas carbonáticas marinhas representa a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar, quando da precipitação do carbonato. Portanto, deve-se selecionar para análise, rochas constituídas essencialmente por carbonato de cálcio, próximo de 100% de calcita, e que não tenham sofrido alterações posteriores à sua formação, tais como dolomitização, recristalização e eventos termodinâmicos, já no campo do metamorfismo, pois estes tendem alterar a composição isotópica original do estrôncio. A propósito, os diversos autores concordam que as curvas de referência para a evolução da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nos oceanos que apresentam melhor precisão são aquelas elaboradas para os períodos mais recentes. Isso se deve a menor influência de alterações, como dolomitização, recristalização ou eventos termodinâmicos nas rochas carbonáticas mais recentes (Thomas Filho *et al.*, 1995).

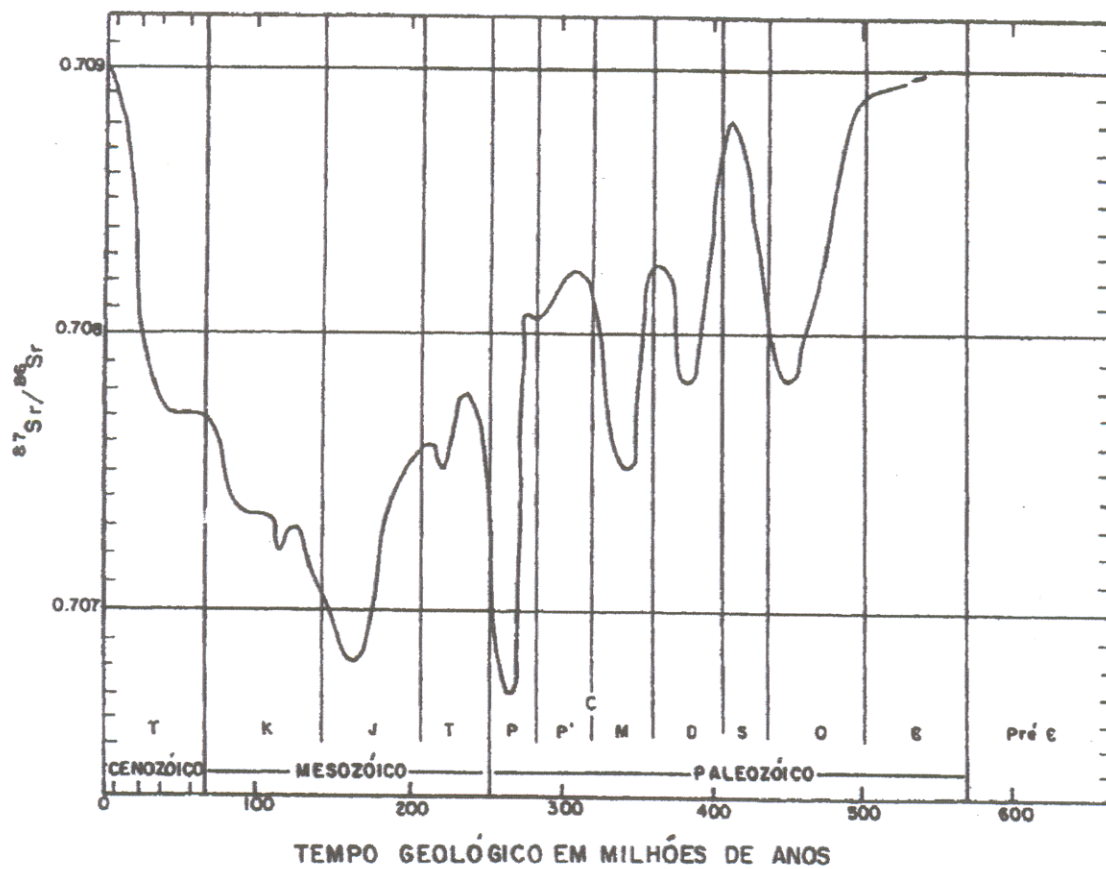


Figura 11 – Variações na razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonatos marinhos do Eon Fanerozóico (Burke *et al.* 1982).

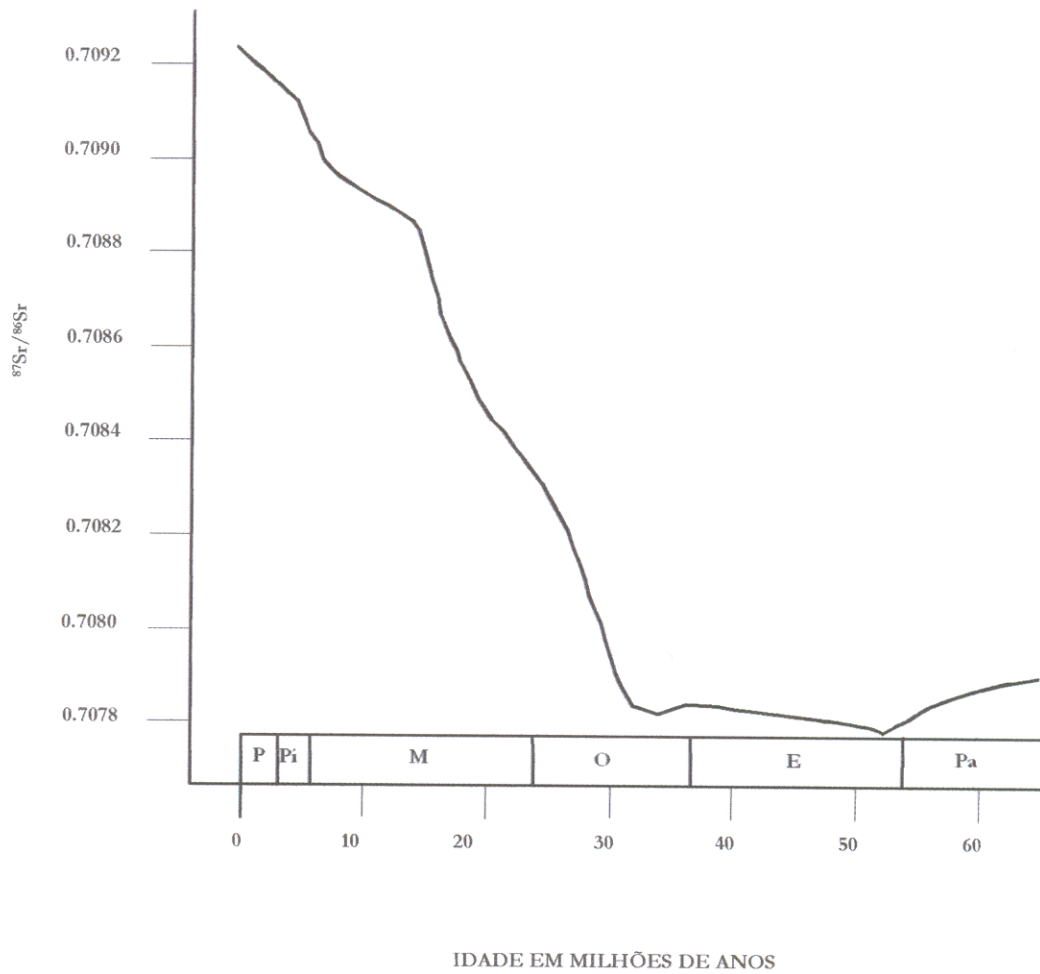


Figura 12 – Variações na razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonatos marinhos do Cenozóico (DePaolo & Ingram, 1985).

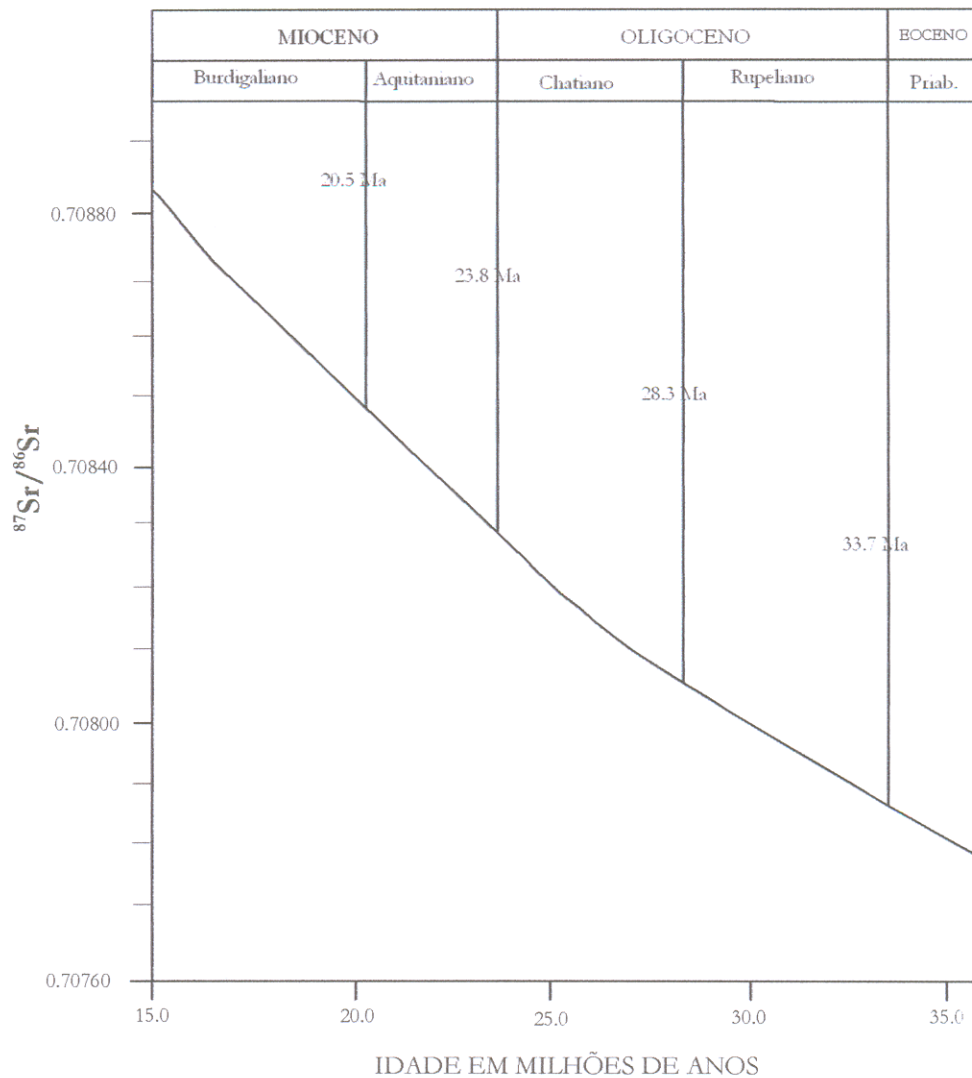


Figura 13 – Curva padrão da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ utilizada, relaciona razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonatos com idade em milhões de anos. As curvas são de Reilly *et al.* (1996) para o intervalo entre 25,1 a 36,0 Ma e Miller *et al.* (1991) para o intervalo 14,7 a 25,1 Ma. A escala do tempo geológico utilizada foi de Berggren *et al.* (1995) *apud* Harris *et al.* (2000).

² Berggren, W.A, Kent, D.V., Swisher, C.C. and Aubry, M.P. – 1995 – A revised Cenozoic geochronology and chronostratigraphy. In: Berggren, W.A, Kent, D.V. and Hardenbol, J., Editors, 1995. *Geochronology, Time Scales and Global Stratigraphic Correlation*, Society of Sedimentary Geology, Tulsa, OK, pp. 129-212 (special publication 54).

5 – SEPARAÇÃO CROMATROGRÁFICA DE ESTRÔNCIO COM RESINA *Sr-spec*

A determinação da abundância isotópica de um elemento químico por espectrometria de massa de ionização termal requer uma prévia separação química antes da análise espectrométrica. Diferentes técnicas de cromatografia de troca iônica têm sido utilizadas para isolar o elemento de interesse para estudos isotópicos. Na separação do rubídio e estrôncio, utiliza-se a resina AG 50W-X8, há bastante tempo, tendo ácido clorídrico como meio eluente.

Novas gerações de resinas têm sido desenvolvidas visando aperfeiçoar o isolamento do elemento de interesse e a utilização de menores volumes de eluentes, o que por sua vez, possibilita a redução da contaminação laboratorial. No caso da separação cromatográfica do estrôncio, a indústria *EiChroM* desenvolveu uma resina específica que permite uma excelente separação desse elemento do rubídio e do cálcio (Pin & Basin, 1992, Pin *et al.*, 1994). O perfeito isolamento do estrôncio tanto do cálcio como do rubídio é de fundamental importância na análise espectrométrica. A interferência da massa 87 do rubídio influencia na determinação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Por sua vez, a presença de cálcio causa uma menor eficiência da ionização do estrôncio e afeta a estabilidade do feixe de íons durante a análise espectrométrica.

Na técnica de separação cromatográfica convencional, que utiliza a resina AG 50WX-8, embora grande parte do rubídio seja isolada do estrôncio, uma pequena quantidade normalmente ainda permanece e influencia a análise do estrôncio, devido a alta eficiência de ionização do rubídio durante a análise de espectrometria de massa de ionização termal.

O cálcio, por sua vez, é eluído um pouco antes do estrôncio devido ao comportamento geoquímico similar destes dois elementos. Em função disso, nos materiais geológicos que possuem uma alta razão Ca/Sr, significantes quantidades de cálcio podem ser eluídas com o estrôncio. Para se obter uma completa separação entre o cálcio e o estrôncio deve-se aumentar a quantidade de resina na coluna e, conseqüentemente, a proporção de eluente, ou então, realizar pelo menos duas vezes a separação cromatográfica. Em ambos os casos, a produtividade do laboratório é seriamente afetada e, aumenta a possibilidade de contaminação.

Em virtude da ampla aplicação, nos diferentes tipos de materiais geológicos, da resina específica para estrôncio (*Sr-spec*), diversos laboratórios dos Estados Unidos e Europa estão utilizando essa resina nos seus trabalhos de separação cromatográfica. Com o apoio do Prof. Henri Gaudette da Universidade de New Hampshire (EUA), no Pará-Iso, essa técnica de

separação cromatográfica de estrôncio começou a ser implantada através de um curso prático de curta duração. Nesse curso, foi apresentado o procedimento básico na separação cromatográfica de Sr em carbonatos utilizando resina específica.

Posteriormente, Santos (2000), utilizando a resina *Sr-spec* na separação cromatográfica do estrôncio em águas naturais, melhorou o procedimento através da substituição das colunas de plástico por colunas de teflon termo-retrátil e da substancial melhoria na limpeza durante a preparação de reagentes. Em seu trabalho, Santos (2000) atingiu um branco total de estrôncio inferior a 4 ng. No entanto, foi acrescido significativamente o tempo do procedimento da separação cromatográfica do estrôncio, que ficou superior a sete horas. Esse problema decorreu da diminuição da vazão da coluna de teflon em função de ter sido utilizada a retração máxima do teflon na confecção da coluna.

Neste trabalho, foi realizada a correção desse problema, adotando uma menor proporção de retração para a coluna de teflon termo retrátil (Anexo 03). Com isso, atingiu-se um menor tempo no procedimento de separação cromatográfica, cerca de quatro horas, sem perder a eficiência na extração do estrôncio nem de sua separação do rubídio e do cálcio.

Assim, este trabalho contribuiu para a implantação em rotina no Pará-Iso, da técnica de separação cromatográfica de estrôncio em carbonatos, utilizando resina específica para estrôncio (*Sr-spec*). Desse modo foi possível substituir a resina catiônica AG50W-X8 na separação cromatográfica de estrôncio em material carbonático, otimizando os trabalhos laboratoriais no Pará-Iso.

A utilização de resina específica para estrôncio vem permitir o aumento da produtividade laboratorial, com conseqüente ampliação das investigações em rochas carbonáticas utilizando os isótopos do estrôncio. Além do mais, a redução na quantidade de eluente utilizada na extração cromatográfica do estrôncio, contribui para a diminuição da contaminação laboratorial. Isso certamente possibilita o desenvolvimento de análises isotópicas em amostras extremamente pequenas de material carbonático, como carapaças de foraminíferos.

6 – ANÁLISE ISOTÓPICA DO ESTRÔNCIO

Foram selecionados para determinação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 41 fragmentos de carapaças, sendo 37 de moluscos bivalvíos e quatro de briozoários provenientes da Formação Pirabas.

Segundo Mendes (1988), ambos os grupos sistemáticos supracitados possuem representantes com carapaças calcíticas e outros com carapaças aragoníticas. As espécies analisadas não apresentaram nenhuma variação em sua composição química original, já que essas possuem carapaça calcítica, a forma estável do carbonato de cálcio.

Destas amostras, 15 são provenientes da Ecofácies Castelo, sendo que oito foram coletadas em afloramentos naturais da Ilha de Fortaleza (Município de São João de Pirabas), e sete em afloramentos naturais da Praia do Farol Velho (Município de Salinópolis) (Figura 14). Da Ecofácies Capanema, foram extraídas 26 amostras de dois furos de sondagem, sendo 16 do Furo 46/77 e 10 do Furo 68/55 (Figura 15).

Na Ecofácies Capanema, a profundidade de coleta variou de 9,00 a 27,00 metros no Furo 46/77 e 13,50 a 30,00 metros no Furo 68/55. A quantidade analisada de cada amostra variou entre de 4,17 a 258,25 miligramas para o Furo 46/77 e de 7,96 a 94,32 miligramas para o Furo 68/55.

No Furo 46/77, as espécies analisadas foram: *Scapharca (Cunearca) melloi*, *Plicatula eroessa*, *Chlamys (Argopecten) capanemensis*, *Crassostrea distans*, *Chlamys sp.*, briozoário indeterminado, *Chlamys (Chlamys) thalera*, *Amusium papyraceum*, *Cubitostrea glucomarides*, pectinídeo indeterminado (Anexo 05).

No Furo 68/55 foram analisadas as espécies: *Plicatula eroessa*, *Chlamys (Argopecten) capanemensis*, *Crassostrea distans*, *Lunulites pirabicus*, *Chlamys sp.*, briozoário indeterminado, *Chlamys (Chlamys) thalera* e *Dosinia concêntrica* (Anexo 05).

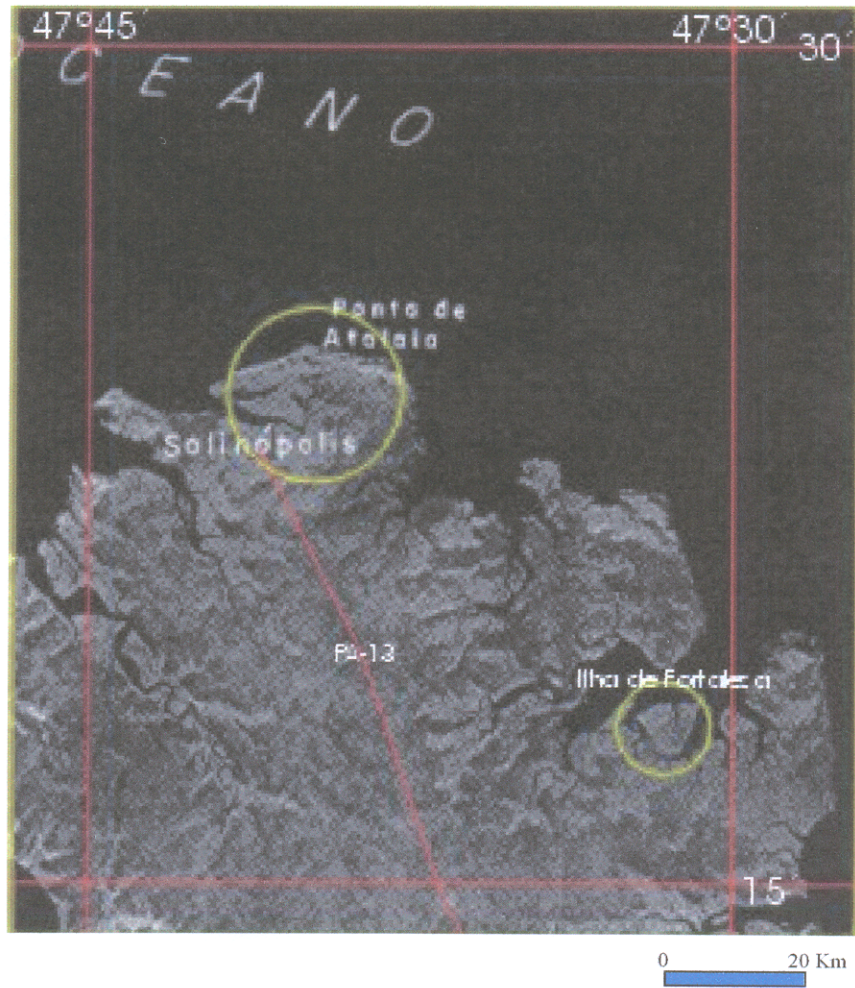


Figura 14 – Mosaico Semi-Controlado de Radar ilustrando detalhe (a) da Figura 01, com localização de pontos de coleta (Praia do Farol Velho e Ilha de Fortaleza). *Fonte:* DNPM, 1972.

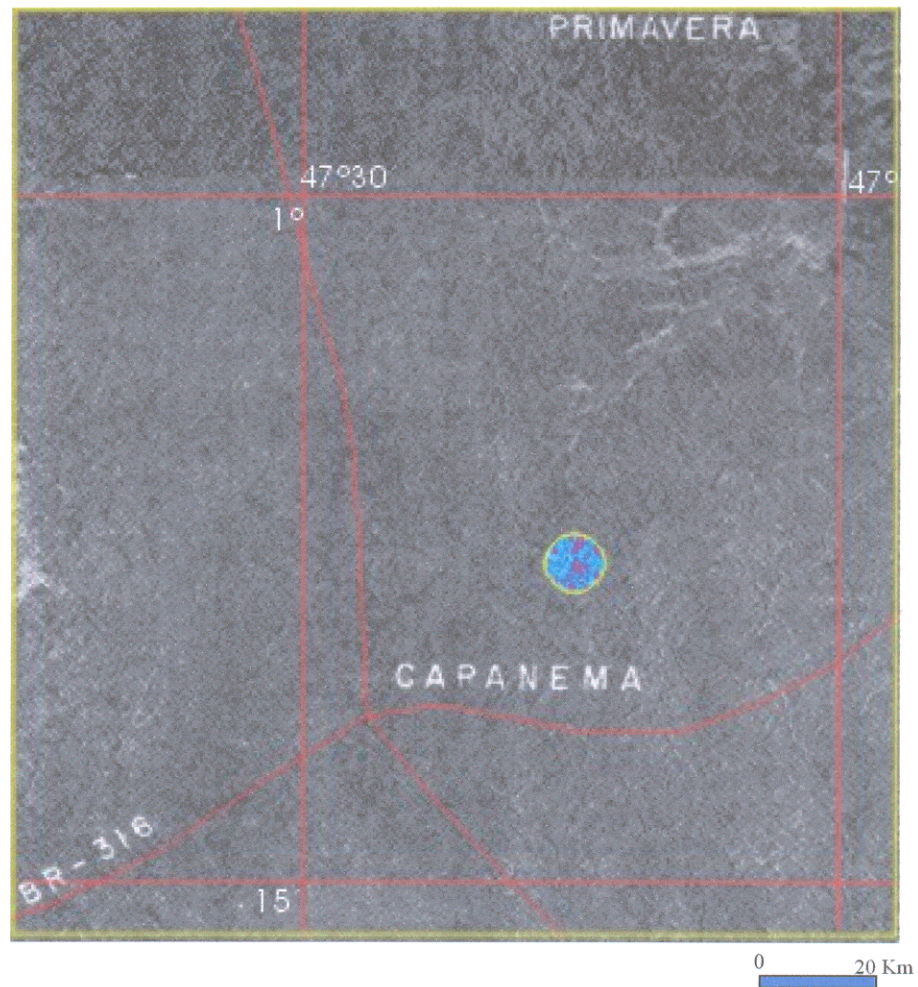


Figura 15 - Mosaico Semi-Controlado de Radar ilustrando detalhe (b) da Figura 01, com localização aproximada de pontos de coleta (Jazida B-17, Furo 46/77 e 68/55, Município de Capanema). *Fonte:* DNPM, 1981.

Os resultados obtidos da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, para as amostras analisadas do Furo 68/55, variaram de 0,708519 a 0,708883 sendo que o valor mais alto foi obtido na espécie *Crassostrea distans* coletada na profundidade de 18 metros (Tabela 01). Os valores mais baixos da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram obtidos nas espécies: *Dosinia concentrica* (0,708565) e *Plicatula eroessa* (0,708519), coletadas na profundidade de 18 e 30 metros, respectivamente. Considerando que valores extremos, tanto no limite superior quanto no inferior, são observados na profundidade de 18 metros, pode-se levantar a suspeita de que a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do material analisado não reflita a valores originais. Este resultado pode estar relacionado a um possível problema de origem diagenética, ou também pelo fato da amostra ter sofrido algum tipo de influência de lençol freático. Dessa forma, eliminando-se estes valores extremos, observa-se que a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ concentra-se numa faixa entre 0,708676 e 0,708791 (Figura 16).

Os valores obtidos da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, para as amostras analisadas do Furo 46/77, variaram de 0,708601 a 0,708992. Os valores extremos estão relacionados às espécies pectínídeo indeterminado (0,708992), *Crassostrea distans* (0,708872) e *Amusium papyraceum* (0,708857) (Tabela 01). Estes valores são, de certa forma, similares aos valores extremos do Furo 68/55 que foram considerados como não representativos dos valores originais da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Conseqüentemente, estes valores extremos do Furo 46/77 são igualmente tidos como não representativos dos valores originais da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das amostras analisadas. Em função disso, observa-se assim, que a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no Furo 46/77 situa-se numa faixa entre 0,708601 e 0,708789 (Figura 17).

Em ambos os furos, a distribuição da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foi aleatória, não podendo ser observada qualquer relação com a profundidade.

Na Ecofácies Castelo, a quantidade de amostra analisada variou de 3,73 a 55,35 miligramas para carapaças coletadas na Ilha de Fortaleza e 2,63 a 78,22 miligramas para a àquelas da Praia do Farol Velho (Tabela 02). As espécies analisadas da Ilha de Fortaleza foram: *Chlamys (Argopecten) daidela*, *Steginoporella pirabensis*, *Chlamys sp.*, *Chlamys (Chlamys) callimorpha*, *Chlamys (Chlamys) indissolubilis*, *Crassostrea distans* (Anexo 05). Da Praia do Farol Velho foram analisadas as espécies *Chlamys (Chlamys) indissolubilis*, *Crassostrea distans*, *Glycymeris binemini*, *Chlamys (Chlamys) thalera*, *Chlamys (Argopecten) coopericellus*, *Chlamys sp.* (Anexo 05).

Tabela 01 – Amostras da Ecofácies Capanema com localização, profundidade, peso, espécie e razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Furo	Profundidade (m)	Amostra	Peso (mg)	Espécie	Razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (1σ)
68/55	13,50	68-06	30,96	<i>Chlamys sp.</i>	0,708775 (39)
68/55	18,00	68-07	36,47	<i>Crassostrea distans</i>	0,708883 (68)
68/55	18,00	68-10	94,32	<i>Dosinia concêntrica</i>	0,708565 (47)
68/55	19,50	68-05	54,60	<i>Lunulites pirabicus</i>	0,708757 (49)
68/55	24,00	68-08	7,96	briozoário	0,708725 (33)
68/55	25,50	68-03	30,91	<i>Chlamys (Argopecten) capanemensis</i>	0,708676 (03)
68/55	30,00	68-02	54,48	<i>Plicatula eroessa</i>	0,708519 (72)
68/55	30,00	68-04	59,08	<i>Crassostrea distans</i>	0,708714 (61)
68/55	30,00	68-09	69,14	<i>Chlamys (Chlamys) thalera</i>	0,708791 (56)
68/55	30,00	68-11	41,08	<i>Chlamys (Argopecten) capanemensis</i>	0,708740 (59)
46/77	9,00	46-03	12,03	<i>Chlamys (Chlamys) thalera</i>	0,708712 (73)
46/77	9,00	46-10	20,87	<i>Cubitostrea glucomarides</i>	0,708789 (34)
46/77	9,00	46-13	258,25	<i>Crassostrea distans</i>	0,708703 (49)
46/77	10,50	46-05	38,47	<i>Plicatula eroessa</i>	0,708619 (87)
46/77	12,00	46-07	37,98	<i>Amusium papyraceum</i>	0,708688 (75)
46/77	13,00	46-02	220,69	<i>Crassostrea distans</i>	0,708709 (06)
46/77	13,00	46-15	144,77	<i>Crassostrea distans</i>	0,708872 (91)
46/77	13,00	46-16	6,80	<i>Chlamys sp.</i>	0,708706 (53)
46/77	13,05	46-04	31,26	<i>Amusium papyraceum</i>	0,708857 (28)
46/77	21,50	46-12	77,76	Pectinídeo indeterminado	0,708639 (38)
46/77	22,50	46-01	60,32	briozoário	0,708709 (06)
46/77	22,50	46-11	23,94	Pectinídeo indeterminado	0,708992 (46)
46/77	23,00	46-09	45,63	<i>Chlamys (Argopecten) capanemensis</i>	0,708737 (35)
46/77	24,00	46-14	41,28	<i>Crassostrea distans</i>	0,708601 (84)
46/77	25,50	46-06	12,15	<i>Scapharca (Cunearca) melloi</i>	0,708755 (69)
46/77	27,00	46-17	4,17	<i>Chlamys sp.</i>	0,708771 (53)

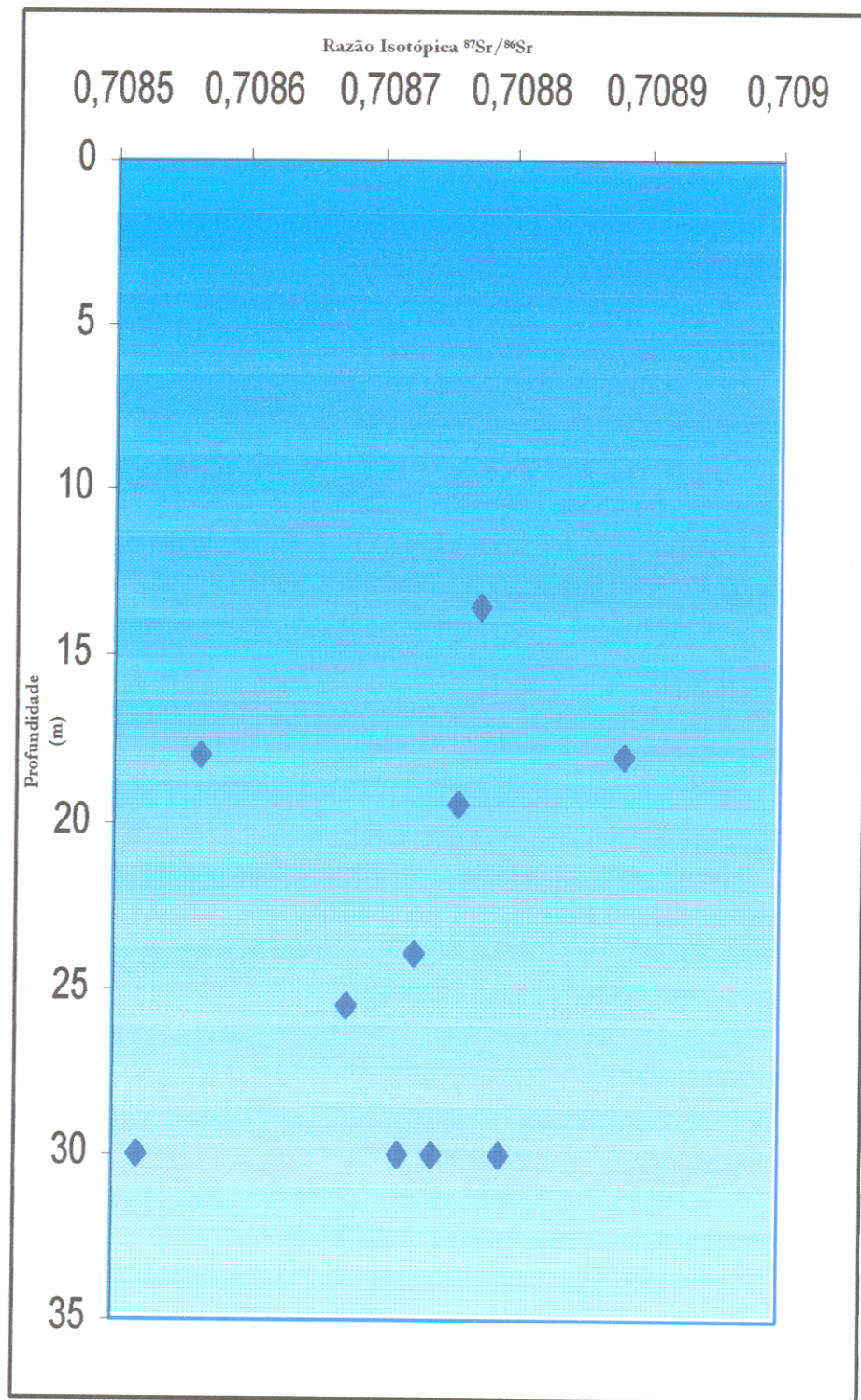


Figura 16 - Gráfico relacionando profundidade *versus* razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Ecofácies Capanema – Furo 68/55).

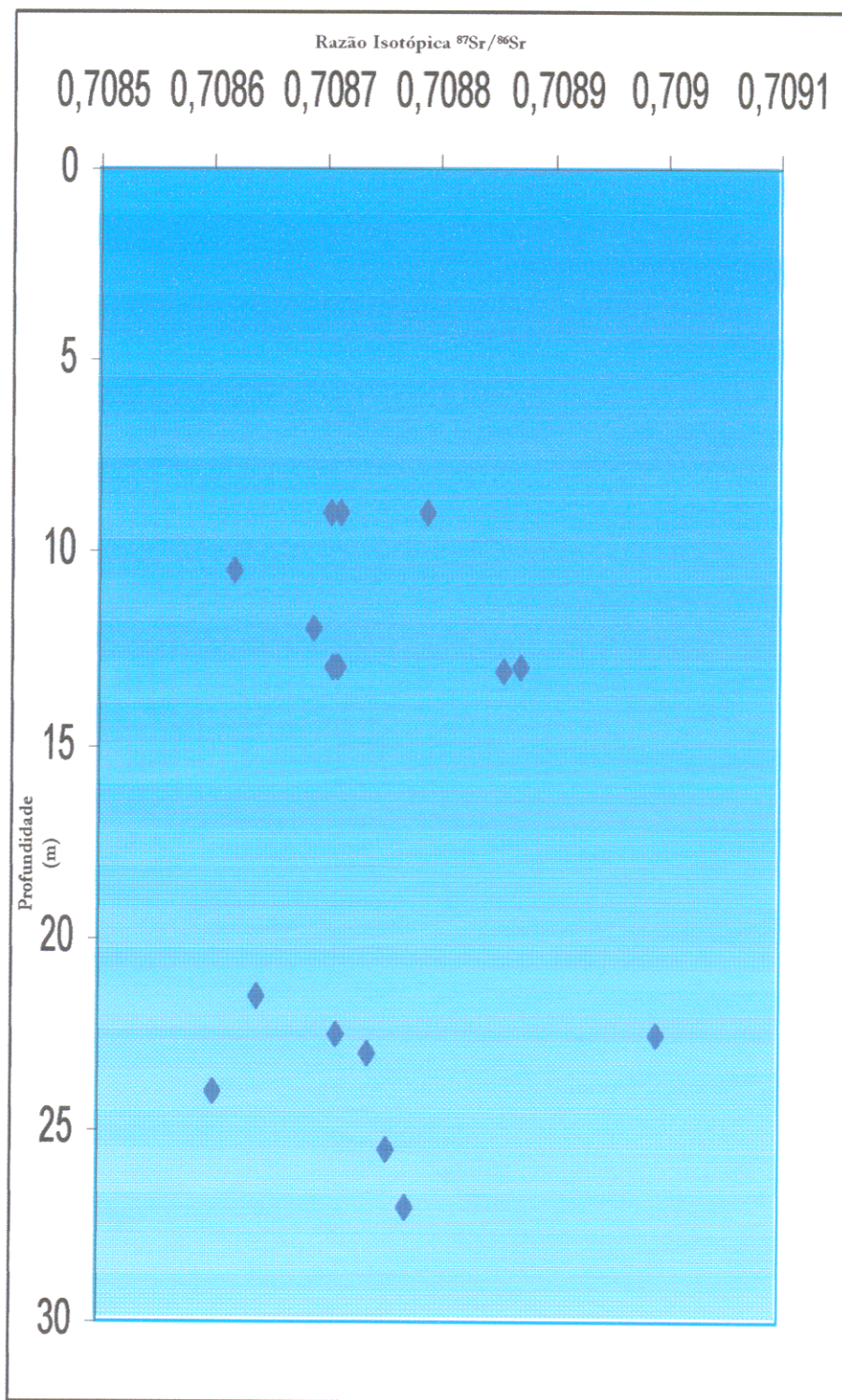


Figura 17 - Gráfico relacionando profundidade *versus* razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Ecofácies Capanema – Furo 46/77).

Os resultados da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos para as amostras analisadas variaram de 0,708671 a 0,708871 para a Ilha de Fortaleza, sendo que duas amostras ficaram acima de 0,708800 (*Chlamys sp.* e *Crassostrea distans*) e as outras seis amostras ficaram abaixo desse valor (Tabela 02). Os resultados da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos para as amostras analisadas da Praia do Farol Velho variam de 0,708669 a 0,708953, sendo que em apenas duas amostras valores da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ficaram abaixo de 0,708800 (*Chlamys (Chlamys) thalera* e *Chlamys (Argopecten) coopericellus*). Nas outras cinco amostras, os valores dessa razão isotópica ficaram acima de 0,708800 (Tabela 02).

Comparando os resultados da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das Ecofácies Capanema e Castelo, verifica-se que eles variam dentro de um mesmo intervalo, porém na Ecofácies Castelo, sobretudo na Praia do Farol Velho, os valores mais elevados (acima de 0,708800) são relativamente mais frequentes.

Tabela 02 – Amostras da Ecofácies Castelo com localização, profundidade, peso, e espécie e Razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Local de Coleta	Amostra	Peso (mg)	Espécie	Razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Ilha de Fortaleza	I-01	12,55	<i>Chlamys (Argopecten) daidela</i>	0,708685 (49)
Ilha de Fortaleza	I-02	55,35	<i>Steginoporella pirabensis</i>	0,708757 (49)
Ilha de Fortaleza	I-03	9,57	<i>Chlamys sp.</i>	0,708843 (37)
Ilha de Fortaleza	I-04	10,55	<i>Chlamys (Chlamys) callimorpha</i>	0,708762 (05)
Ilha de Fortaleza	I-05	14,98	<i>Chlamys (Chlamys) indissolubilis</i>	0,708671 (25)
Ilha de Fortaleza	I-06	3,73	<i>Chlamys (Chlamys) indissolubilis</i>	0,708749 (46)
Ilha de Fortaleza	I-07	17,88	<i>Crassostrea distans</i>	0,708753 (62)
Ilha de Fortaleza	I-08	5,19	<i>Crassostrea distans</i>	0,708871 (36)
Praia do Farol Velho	FV-01	78,22	<i>Crassostrea distans</i>	0,708807 (39)
Praia do Farol Velho	FV-02	15,01	<i>Glycymeris binemini</i>	0,708900 (04)
Praia do Farol Velho	FV-03	15,01	<i>Chlamys (Chlamys) thalera</i>	0,708669 (65)
Praia do Farol Velho	FV-04	24,80	<i>Chlamys (Argopecten) coopericellus</i>	0,708684 (39)
Praia do Farol Velho	FV-05	4,99	<i>Chlamys sp.</i>	0,708953 (35)
Praia do Farol Velho	FV-06	10,96	<i>Chlamys (Argopecten) coopericellus</i>	0,708928 (41)
Praia do Farol Velho	FV-07	2,63	<i>Chlamys (Chlamys) indissolubilis</i>	0,708843 (72)

7 – INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos em carapaças coletadas nas Ecofácies Capanema e Castelo foram comparados com curvas de variação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar através do tempo proposta por DePaolo & Ingram (1985), visando à determinação da idade de deposição da Formação Pirabas.

A Ecofácies Capanema é de ambiente lagunar, de borda de bacia, com salinidade abaixo do normal. Ela é composta por calcário muito fino, apresentando baixo teor de MgO. Esta ecofácies foi correlacionada à Formação Chipola (Flórida, Estados Unidos), topo do Eomioceno, biozona N5, correspondendo ao Burdigaliano (Fernandes, 1988).

Os valores da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para os furos 46/77 e 68/55 estão concentrados no intervalo de 0,708601 a 0,708789 e 0,708676 a 0,708791, respectivamente. Esses valores foram plotados na curva de variação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de DePaolo & Ingram (1985) para o Cenozóico, definindo o intervalo de idade de aproximadamente 7 a 18 Ma para o Furo 46/77 e 11 a 19 Ma para o Furo 68/55 (Figuras 18 e 19).

Buscando um melhor detalhamento dessas informações geocronológicas, foi utilizada a curva de variação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ proposta por Harris *et al.* (2000) para o Terciário e as idades obtidas para a variação da Formação Pirabas são: 16 a 18,5 Ma (0,708601 a 0,708789) para o Furo 46/77 e 15,5 a 17,5 Ma (0,708676 a 0,708791) para o Furo 68/55, aproximadamente (Figuras 20 e 21). Esses intervalos de idades estão relacionados ao Burdigaliano, coincidindo com a determinação bioestratigráfica proposta por Fernandes & Távora (1990) e Távora & Fernandes (1999) para a Ecofácies Capanema.

A Ecofácies Castelo é de ambiente marinho de águas neríticas, quentes e rasas, com salinidade normal ou acima. Esta ecofácies foi correlacionada com a Formação Tampa (Flórida, Estados Unidos), base do Eomioceno, biozona N4, correspondendo ao Aquitaniano (Fernandes, 1988).

Os resultados obtidos da razão isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para esta ecofácies, na Ilha de Fortaleza, estão situados no intervalo de 0,708671 a 0,708871 e para a Praia do Farol Velho, esses valores variam de 0,708669 a 0,708953 (Tabela 02). Esses valores foram plotados na curva de variação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ proposta por DePaolo & Ingram (1985) para o

Cenozóico, definindo o intervalo de idade aproximada de 13 Ma a 16 Ma para a Ilha de Fortaleza e 8 a 17 Ma para a praia do Farol Velho (Figuras 22 e 23).

Esse intervalo de idades do Burdigaliano até o Tortonian, segundo a escala geológica de tempo proposta por G.S.A. (1993) e Haq & Van Eisinga (1985).

Os elevados valores obtidos para a razão isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ desta ecofácies, não permitiram a utilização da curva de variação da razão isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ proposta por Harris *et al.* (2000), já que esta curva foi calibrada até valores ligeiramente superiores a 0,7088, ou seja, não pode ser utilizada para idades mais jovens que o Eomioceno.

Estes altos valores da razão isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ podem estar refletindo uma contribuição direta de estrôncio contido na água do mar dos dias de hoje, uma vez que estas amostras foram coletadas em afloramentos naturais na região litorânea, tanto na Ilha de Fortaleza quanto na Praia do Farol Velho. Estes afloramentos, ainda hoje, são cobertos pela água do mar diariamente durante a maré alta. Conseqüentemente, a água do mar contendo estrôncio de composição isotópica atual ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70906$), pode ter percolado nas rochas hospedeiras das carapaças analisadas, preenchendo as cavidades do material carbonático e eventualmente levando a um possível reequilíbrio isotópico. Desse modo, os valores da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos a partir dessas carapaças podem não estar refletindo os valores reais do estrôncio da água do mar da época da sedimentação da Formação Pirabas.

Uma informação que vem corroborar esta interpretação é o fato de que a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtida a partir de carapaças amostradas em furos de sondagens da Ecofácies Capanema, sem qualquer influência marinha atual, concentraram-se, em sua grande maioria, no intervalo de 0,7086 a 0,7088, permitindo definir assim, a idade desta ecofácies.

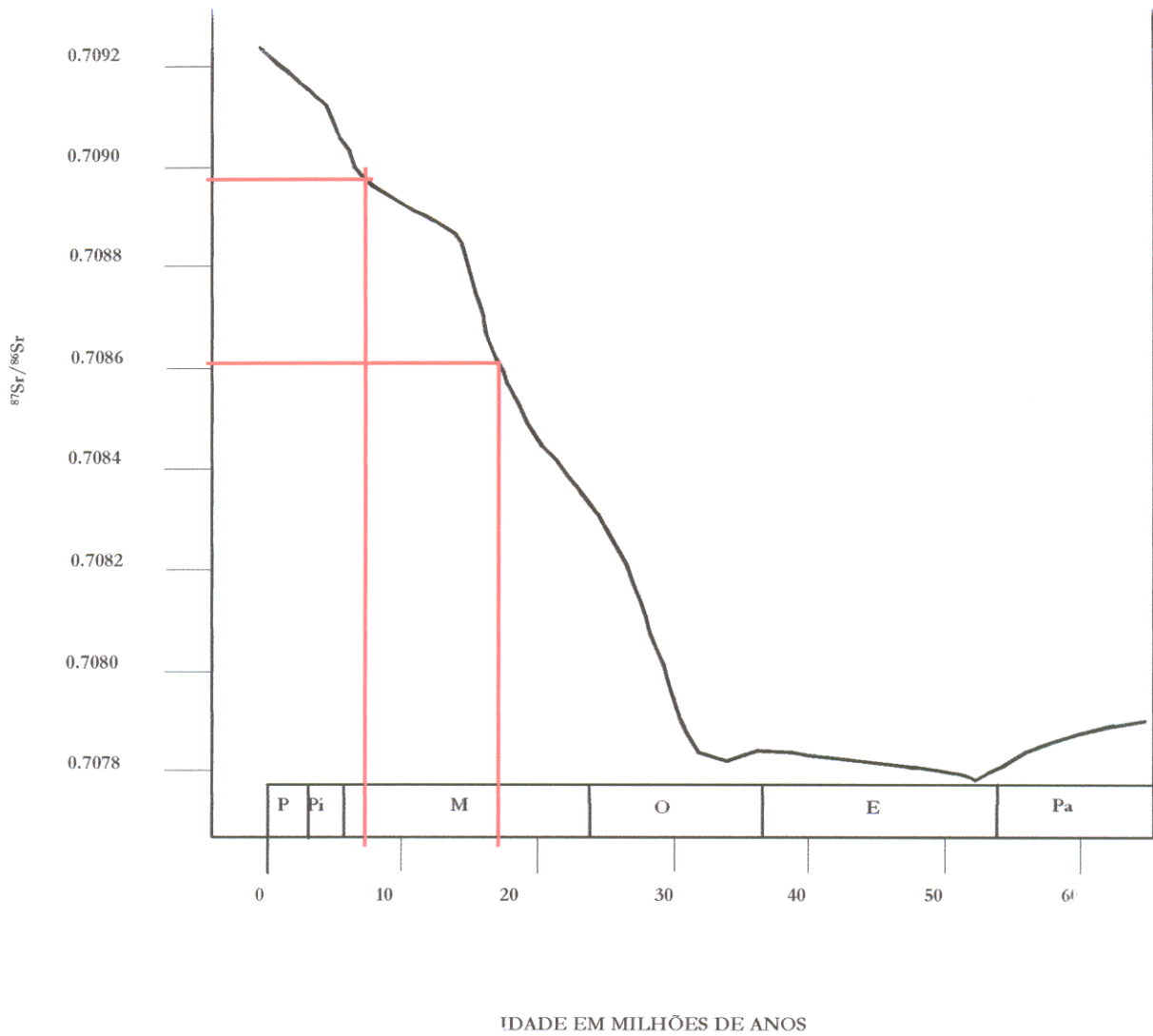


Figura 18: Gráfico relacionando razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus idade em Ma. (Ecofácies Capanema - Furo 46/77). Fonte: DePaolo & Ingram (1985).

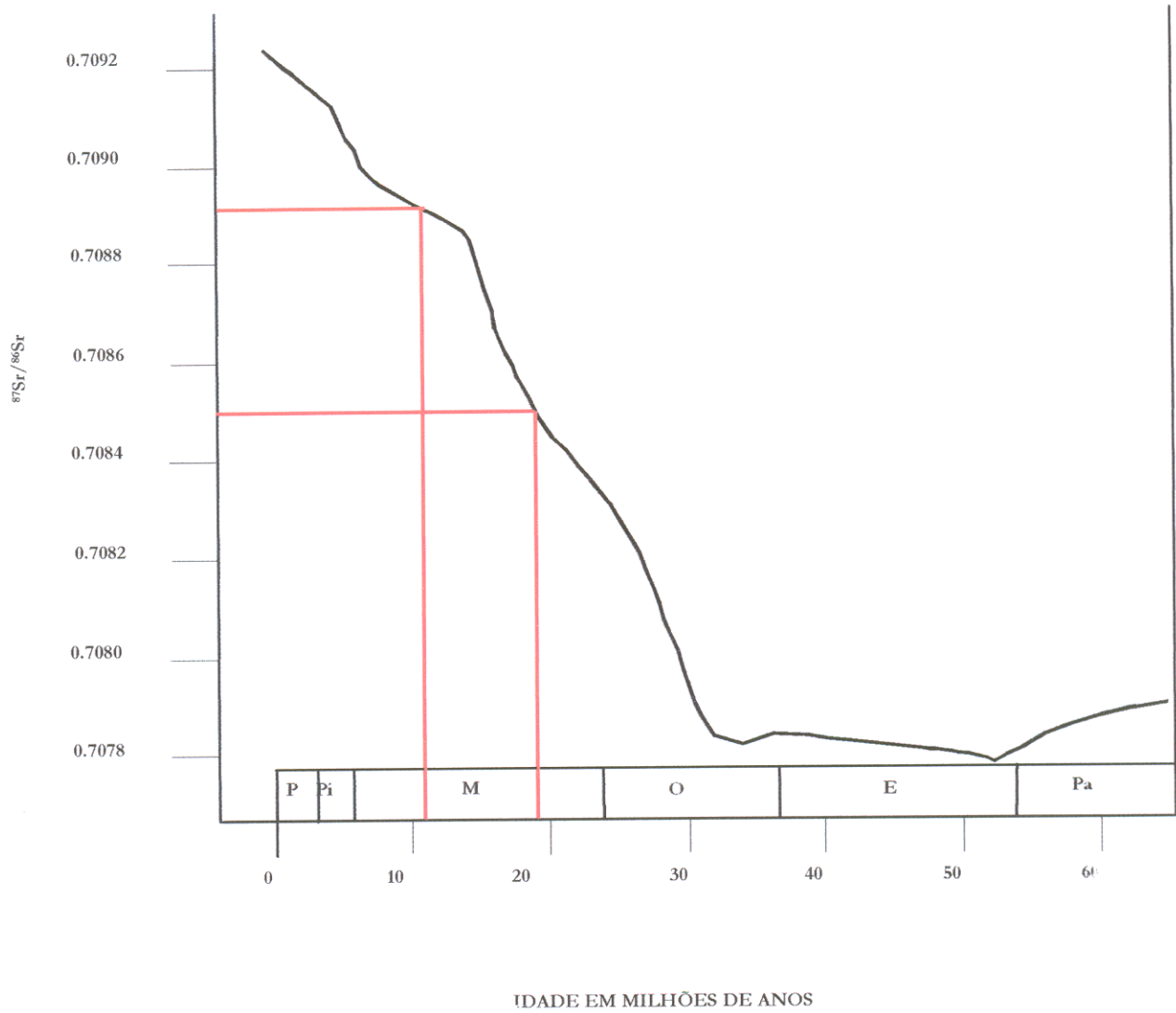


Figura 19: Gráfico relacionando razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus idade em Ma. (Ecofácies Capanema – Furo 68/55). Fonte: DePaolo & Ingram (1985).

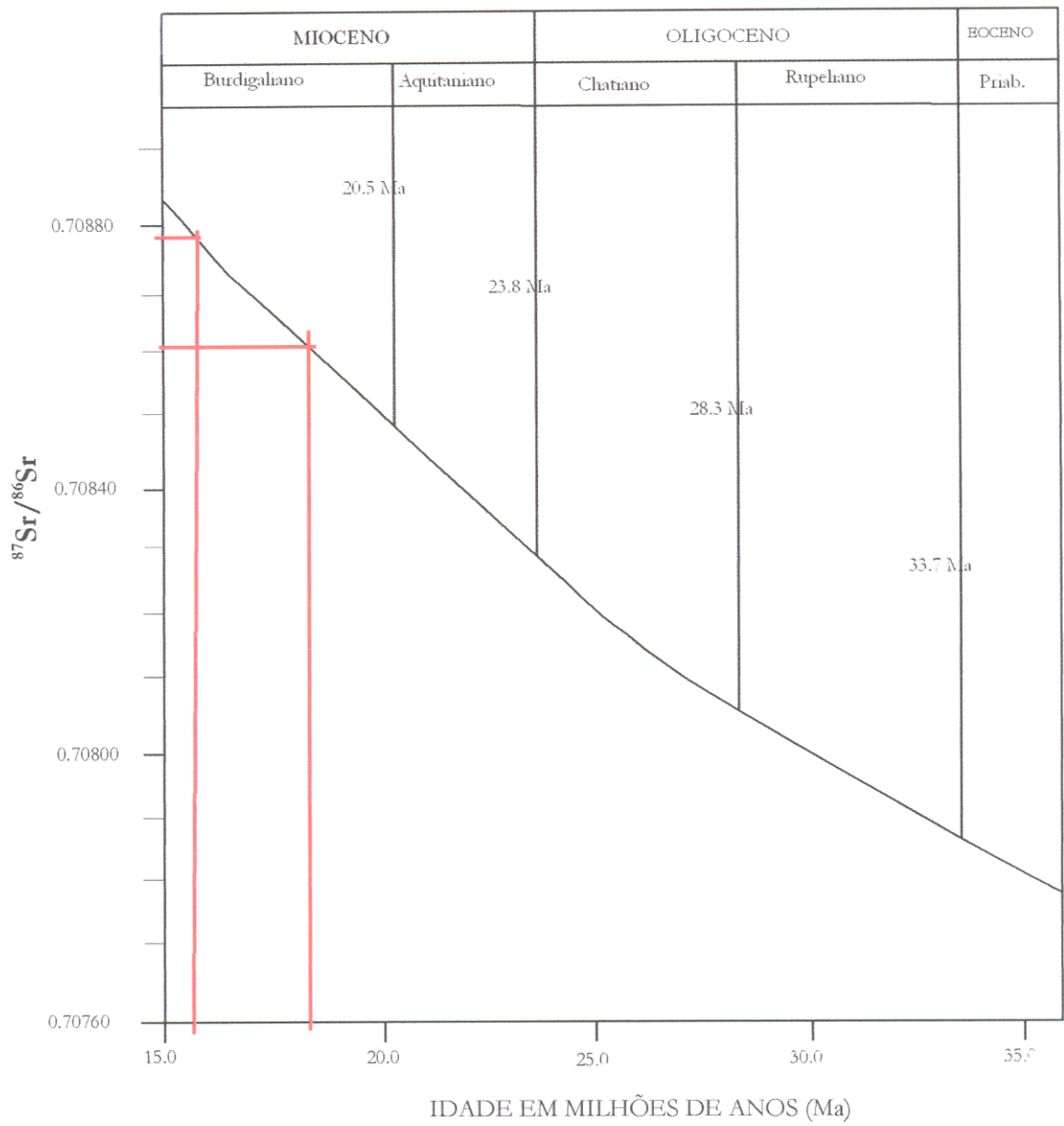


Figura 20: Gráfico relacionando razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus idade em Ma. (Ecofácies Cabanema - Furo 46/77). Fonte: Harris et al. (2000).

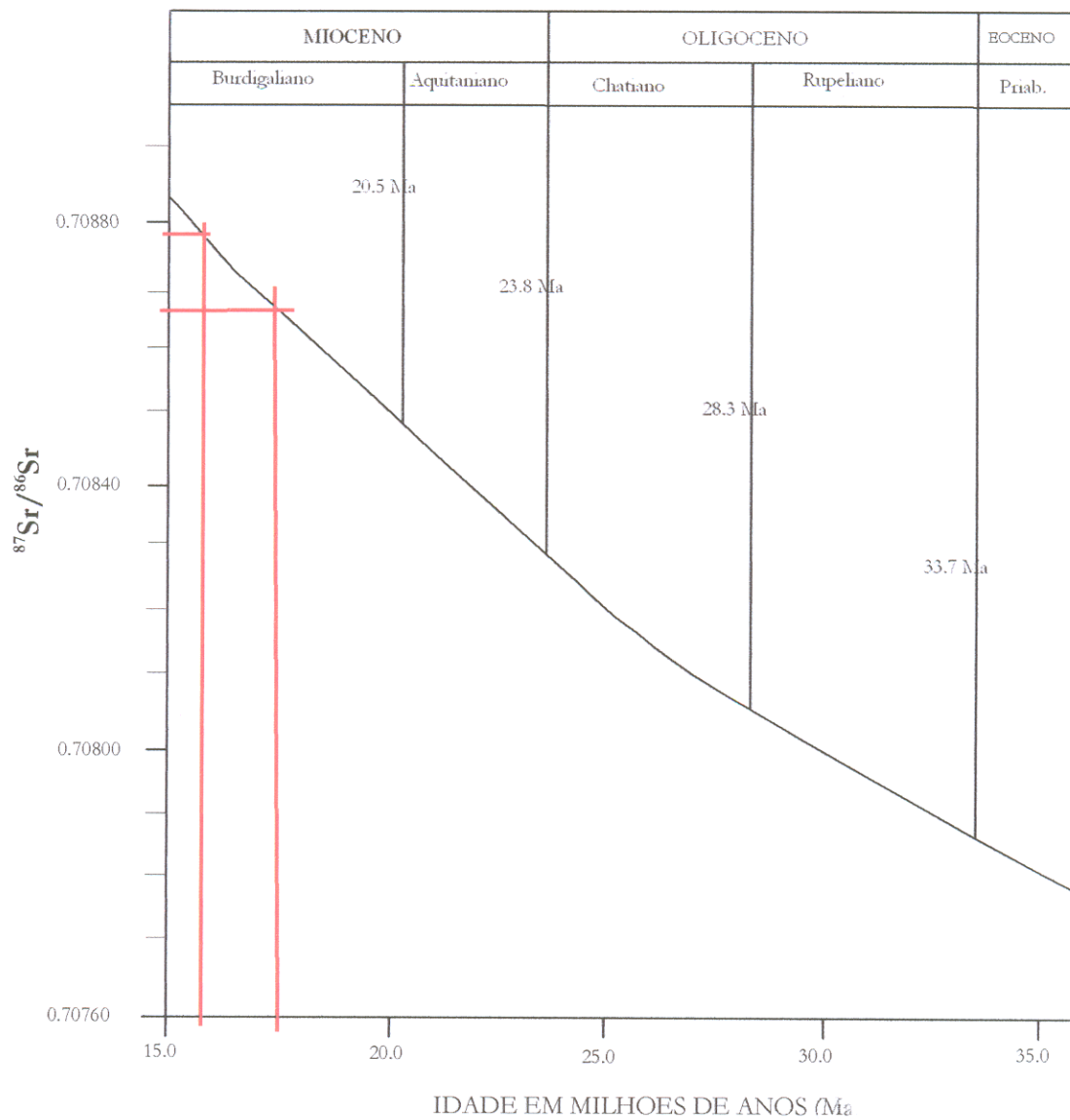


Figura 21: Gráfico relacionando razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus idade em Ma. (Ecofácies Capanema – Furo 68/55). Fonte: Harris *et al.* (2000).

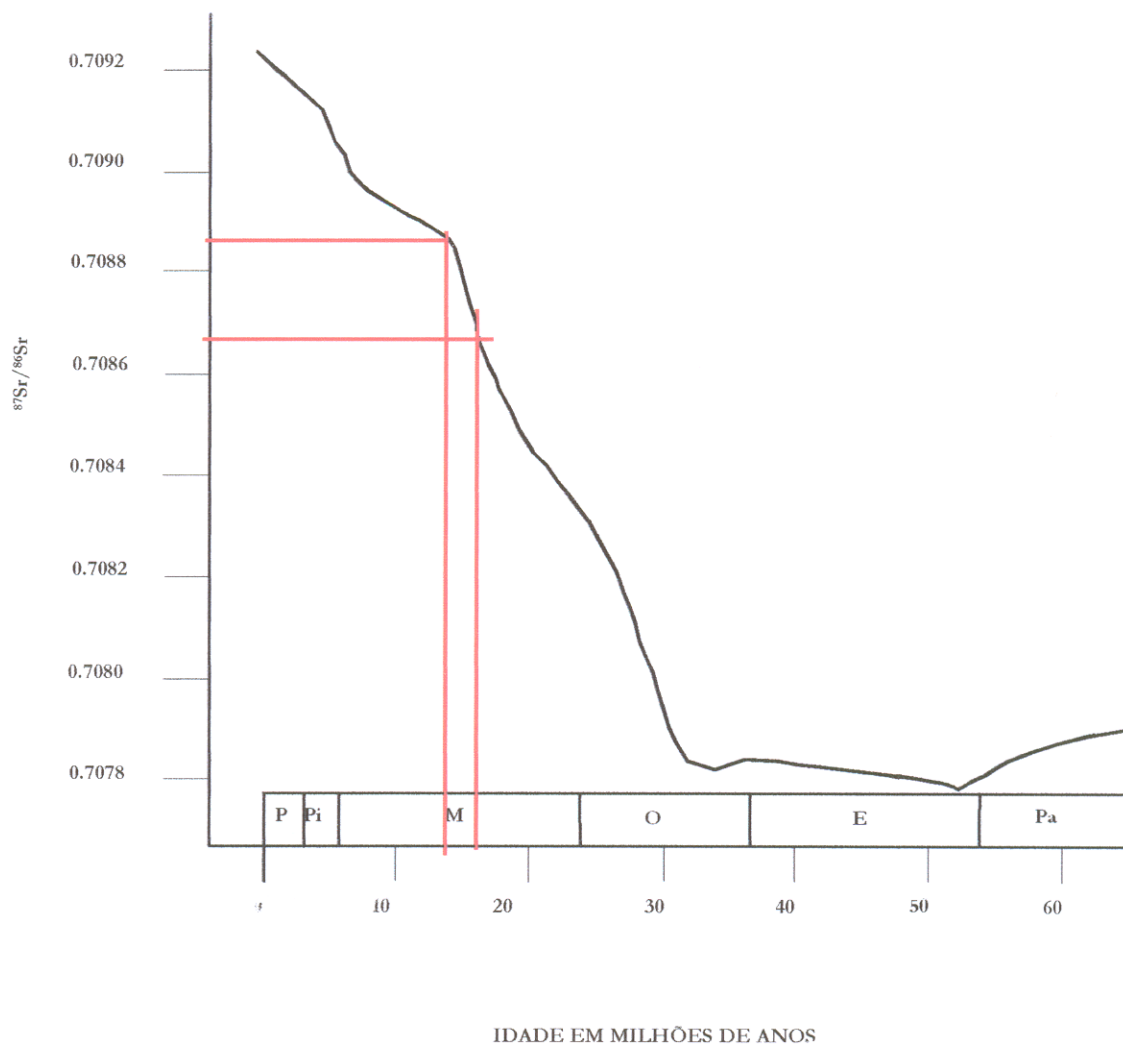


Figura 22: Gráfico relacionando razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus idade em Ma. (Ecofácies Castelo – Ilha de Fortaleza). Fonte: DePaolo & Ingram (1985).

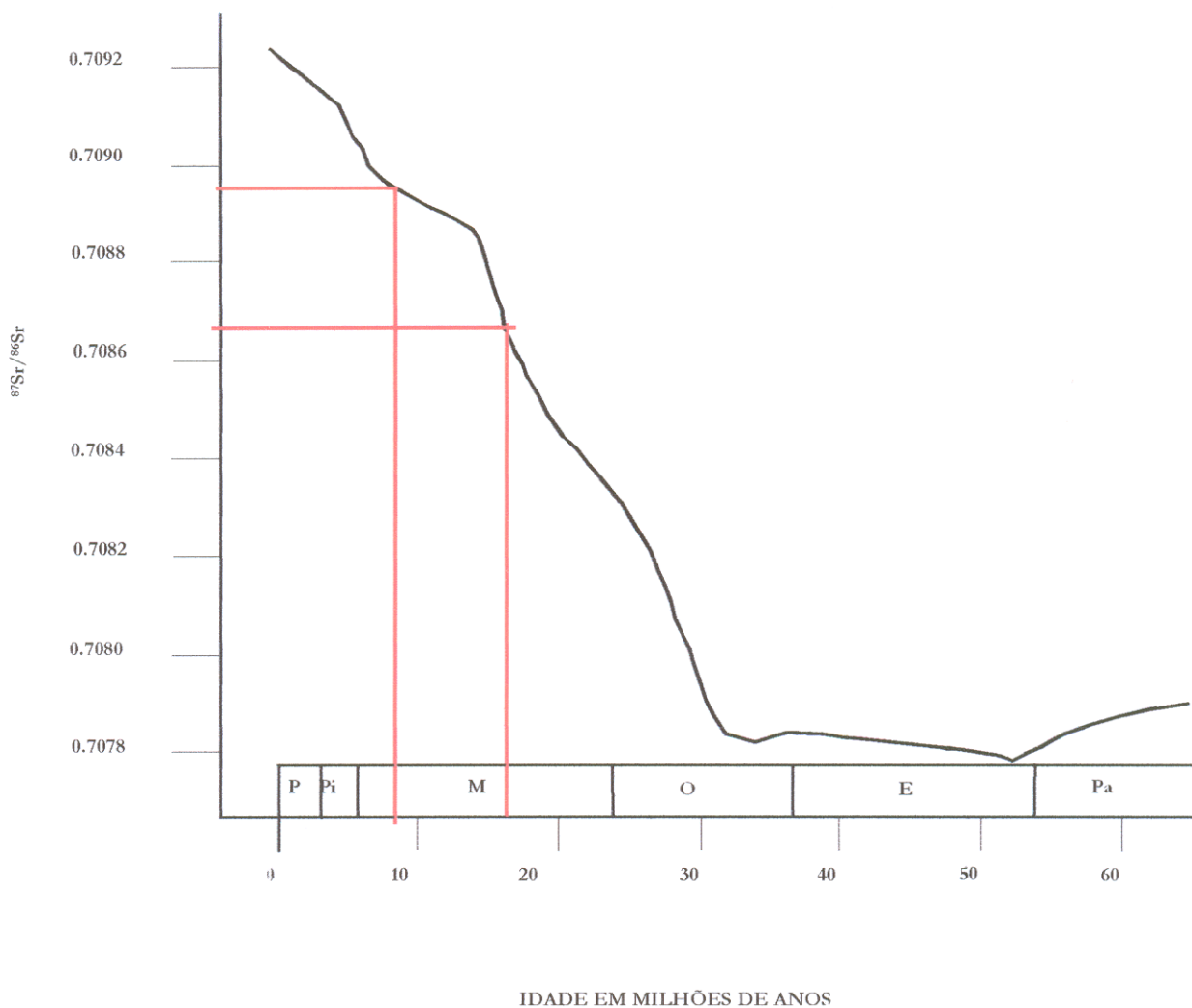


Figura 23: Gráfico relacionando razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus idade em Ma. (Ecofácies Castelo – Praia do Farol Velho). *Fonte: DePaolo & Ingram (1985).*

8 - CONCLUSÕES

A metodologia de separação cromatográfica de estrôncio utilizando a resina específica *Eichrom Sr SPS* foi implantada com êxito no tratamento de rochas carbonáticas para análise isotópica de estrôncio.

A utilização da resina específica *Eichrom Sr SPS* proporcionou uma perfeita separação do estrôncio tanto do rubídio quanto do cálcio. O emprego dessa resina permitiu ainda uma sensível redução na quantidade de reagentes utilizada na eluição da amostra, contribuindo para a diminuição da contaminação laboratorial no procedimento de separação cromatográfica.

Adicionalmente, a modificação realizada ao longo deste trabalho, substituindo as ponteiros de pipetas por colunas de teflon, também veio contribuir para o decréscimo dessa contaminação. Outro ponto positivo, em relação à utilização da resina específica de estrôncio, foi a redução do tempo utilizado na separação cromatográfica deste elemento.

Esta moderna técnica de separação cromatográfica de estrôncio utilizando a resina específica *Eichrom Sr SPS*, possibilita um melhor estudo geocronológico de seqüências carbonáticas, de grande interesse para a indústria petrolífera, além de proporcionar uma ampliação do leque de possibilidades de aplicação dos isótopos de estrôncio nas investigações geológicas.

A utilização da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para a determinação da idade de deposição da seqüência carbonática da Ecofácies Capanema teve um resultado satisfatório, pois a idade obtida pela razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, coincidiu com a idade anteriormente determinada através de estudos bioestratigráficos. Portanto, com base nos resultados apresentados, acredita-se que a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pode ser utilizada para determinação de idades das seqüências carbonáticas da Formação Pirabas.

Na Ecofácies Castelo, esta metodologia não proporcionou um resultado esperado, já que os valores resultantes das análises, em sua grande maioria, não coincidiram com as idades de deposição da Formação Pirabas determinadas a partir de dados bioestratigráficos. Acredita-se que este problema decorreu de uma possível interação da água do mar atual com as amostras.

Devido aos problemas ocorridos em amostras analisadas provenientes da Ecofácies Castelo, recomendam-se que sejam executados estudos posteriores, com novas amostragens para

esta ecofácies, tentando eliminar as possíveis interferências do estrôncio atual da água do mar, para confirmar a hipótese aventada neste trabalho.

Sugerimos também que, em trabalhos futuros na Formação Pirabas, a determinação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ seja acompanhada de estudos isotópicos de carbono e oxigênio em carapaças de organismos fósseis e em rochas carbonáticas, para um mais completo método de investigação. Adicionalmente, recomenda-se a determinação da concentração de elementos químicos como, Al, Mn, Ca, Sr e Pb para auxiliar na avaliação dos dados isotópicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKERMAN, F.L. 1964. Geologia e Fisiografia da Região Bragantina - Estado do Pará. *Cadernos da Amazônia, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia*, Manaus, 2:1-90.
- ACKERMAN, F.L. 1969. *Esboço para a Geologia entre a Cidade de Belém - Rio Gurupi e Atlântico - Rio Guamá*. Belém, Imprensa Universitária, Universidade Federal do Pará, 79p., 26 fot., 1 mapa.
- ACKERMAN, F.L. 1976. *A Formação Pirabas, sua Evolução e Interpretação*. Belém, Imprensa Universitária, Universidade Federal do Pará, 83p., 19 fotos, 4 plantas.
- ALMARAZ, J.S.U. 1977. *Aspectos Geoquímicos e Ambientais dos Calcários da Formação Pirabas-Estado do Pará*. Porto Alegre. Universidade do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. 272p. (Tese de Doutorado).
- ALMARAZ, J.S.U. & FORMOSO, M.F. 1971. Contribuição ao Ambiente da Formação Pirabas-Mineralogia das Argilas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25, São Paulo, *Anais...*, São Paulo, Sociedade Brasileira de Geologia, v.2, p.247-265, 8 figs., 9 qd.
- ARMSTRONG, R.L. 1971. Glacial erosion and the variable isotopic composition of strontium in sea water - *Nature, Phys. Sci.*, **230**:132-133.
- BERGGREN, W.A.; KENT, D.V.; SWISHER, C.C.; AUBRY, M.P. 1995. A revised Cenozoic geochronology and chronostratigraphy. In: BERGGREN, W.A., KENT, D.V., HARDENBOL, J. (Ed). *Geochronology, Time Scales and Global Stratigraphic Correlation*. Tulsa - OK, p. 129-212. Society of Sedimentary Geology. (Special publication 54).
- BLOW, W.H. 1979. *The Cainozoic Globigerinida*. E.J. Brill. 3v., 1413p., 264 est.
- BRASIL. DNPM. 1972. *Projeto RADAM: mosaico semi-controlado de radar - Folha SA-23-A*.
- BRASIL. DNPM. 1981. *Projeto RADAM: mosaico semi-controlado de radar - Folha SA-23-C*. 2. Ed.
- BURKE, W.H.; DENISON, R.E.; HIETHERINGTON, E.A.; KOEIPNICK, R.B.; NELSON, N.F.; OTTO, J. 1982. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time - *Geology*, **10**: 516-519.
- COSTA, J.B.S.; BORGES, M.S.; BEMERGUY, R.L.; FERNANDES, J.M.G.; COSTA JUNIOR, P.S.; COSTA, M.L. 1993. Evolução Cenozóica da Região de Salinópolis, Nordeste do Estado do Pará. *Geociências*, São Paulo, **12**(2):373-396.
- DEMAIFFE, D. & FIEREMANS. 1981. Strontium isotopic geochemistry of the Mbuji Mayi and Kundelungu kimberlites (Zaire, central Africa) - *Chem. Geo.*, **31**: 311-324.
- DePAOLO, D.J. & INGRAM, B.L. 1985. High-resolution stratigraphy with strontium isotopes - *Science*, **227**: 938-941.
- FAURE, G. 1986. *Principles of Isotope Geology*. 2ª ed. New York, John Wiley & Sons, 589p.
- FERNANDES, J.M.G. 1988. Bioestratigrafia da Formação Pirabas. In: CONG. BRAS. GEOL., 35., Belém. *Anais...*, Belém, SBG - Núcleo Norte, v.6, p.2376-2382.
- FERNANDES, J.M.G. & TÁVORA, V.A. 1990. Estudo dos Foraminíferos da Formação Pirabas Procedentes do Furo CB-UFPa-P1(85), Município de Capanema, Estado do Pará. In: CONG. BRAS. GEOL., 36, Natal. *Anais...*, Natal, SBG - Núcleo Nordeste. v.1, p.470-475.
- FERREIRA, C.S. 1966. Características Lito-paleontológicas da Formação Pirabas, Estado do Pará. In: CONFERÊNCIA GEOLÓGICA DAS GUIANAS, 6., Belém, 1963. *Anais...*Rio de Janeiro, Divisão de Geologia e Mineralogia. p. 101-111. (Avulso, 41).

- FERREIRA, C.S. 1980. Correlação da Formação Pirabas (Mioceno Inferior), N e NE do Brasil, com as Formações Chipola e Tampa da Península da Flórida, USA. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE PALEONTOLOGIA, 1., Buenos Aires, *Atas...*, Buenos Aires, Asociacion Paleontologica Argentina, Tomo 3, p.49-55, 4 figs.
- FERREIRA, C.S. 1982. Notas Estratigráficas sobre o Cenozóico Marinho do Estado do Pará. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 1, Belém, *Anais...*, SBG – Núcleo Norte. v. 1, p. 84-88.
- FERREIRA, C.S. & CASSAB, R.C.T. 1985. Implicações Facioógicas da Família PECTINIDAE (MOLLUSCA-BIVALVIA) da Formação Pirabas, Oligo-Mioceno do Norte e Nordeste do Brasil. In: CAMPOS, Diógenes de Almeida et al. (Orgs.). *Coletânea de trabalhos paleontológicos*. Brasília. DNPM. p.205-209. (Série Geologia, 27. Seção Paleontologia e Estratigrafia, 2).
- FERREIRA, C.S & CUNHA, O.R. 1957. Contribuição à Paleontologia do Estado do Pará. Notas Sobre a Formação Pirabas com a Descrição de Novos Invertebrados Fósseis. I. (Mollusca-Gastropoda). *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, nova série Geologia, Belém, **2**: 1-61, 3 est.
- FERREIRA, C.S. & FRANCISCO, B.H.R. 1988. As Relações da Formação Pirabas (Oligoceno-Mioceno), com as Formações Continentais Terciárias no NE do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35, Belém, *Anais...*, Belém, Sociedade Brasileira de Geologia- Núcleo Norte, v.2, p.761-764.
- FERREIRA PENA, D.S. 1876. Breve Notícia Sobre os Sambaquis do Pará. *Arquivos do Museu Nacional*, Rio de Janeiro, **1**: 85-89.
- FRANCISCO, B.H.R.; LOEWENSTEIN, P.; SILVA, O.F.; SILVA, G.G. 1971. Contribuição à Geologia da Folha de São Luís (SA-23) no Estado do Pará. III- Estratigrafia. IV- Recursos Minerais. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, nova série Geologia, Belém, **17**: 1-40, il.
- G.S.A. 1983. *Geological Time Scale*.
- GOES, A.M.; ROSSETTI, D.F.; NOGUEIRA, A.C.R.; TOLEDO, P.M. 1990. Modelo Depositional Preliminar da Formação Pirabas no Nordeste do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, série Ciências da Terra, Belém, **2**: 3-15.
- GUIA QUATRO RODAS. 2000. Brasil Mapa Rodoviário. Editora Abril.
- HAQ & VANEISYNGA. 1985. *Geological Time Scale*.
- HARRIS, W. B.; MENDRICK, S.; FULLAGAR, P. D. 2000. Correlation of onshore – offshore Oligocene through lower Miocene strata using $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios, north flank of Cape Fear Arch, North Caroline, USA. *Sedimentary Geology*, 134. 49-63.
- MAURY, C. J. 1925. Fósseis Terciários do Brasil com Descrição de Novas Formas Cretáceas. *Monog. Serv. Geol. Mineral. Brasil*, Rio de Janeiro, **4**:1-665.
- MENDES, J.C. 1988. *Paleontologia básica*. São Paulo: EDUSP. 247p.
- MILLER, K.G.; FEIGENSON, M.D.; WRIGHT, J.D.; CLEMENT, B. 1991. Miocene isotopic reference section, deep sea drilling project site 608: an evaluation of isotopic and biostratigraphic resolution. *Paleoceanography* **6**: 33-52.
- PARÁ. Secretaria de Indústria Comércio e Mineração – SEICOM. 1995. *Plano diretor de Mineração em Áreas Urbanas. Região Metropolitana de Belém e Adjacências*: Relatório Final. Belém. 157 p.
- PETRI, S. 1957. Foraminíferos Miocênicos da Formação Pirabas. *Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo*, São Paulo, **216** (16): 1-79, 6 est.

- PIN, C. & BASIN, C. 1992. Evaluation of strontium specific extraction chromatographic methods for isotopic analysis in geological materials. *Anal. Chim. Acta*, **269**: 249-255.
- PIN, C.; BRIOT, D.; BASIN, C.; POITRASSON, F. 1994. Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta*, **298**: 209-217.
- REILLY, T.J.; MILLER, K.G.; FEIGENSON, M.D. 1996. Sr-isotopic changes during the Late Eocene to Oligocene: a revised record from site 522, Eastern South Atlantic. *Geological Society of America, Abstracts with Programs*, 28(7): 426.
- SANTOS, A.B.B. 2000. *Determinação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em águas naturais e sua aplicabilidade na investigação da influência da água do mar em águas subsuperficiais de zonas costeiras na região Bragantina, Pará*. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 77p. (Dissertação de Mestrado).
- SCHALLER, H.; VASCONCELOS, D.N.; CASTRO, J.C. 1971. Estratigrafia Preliminar da Bacia Sedimentar da Foz do Rio Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25., São Paulo. *Anais...* São Paulo: SBG. v.3, p.189-202.
- TÁVORA, V.A. & FERNANDES, J.M.G. 1999. Estudio de los Foraminíferos de la Formación Pirabas (Mioceno Inferior), Estado do Pará, Brasil y su Correlación con Faunas del Caribe. *Revista Geológica de America Central*, San Jose - Costa Rica, 22: 63-74.
- THOMAZ-FILHO, A.; MIZUSAKI, A.M.P.; KAWASHITA, K.; TORQUATO, J.R. 1995. Datação de rochas sedimentares pelos métodos radiométricos rubídio-estrôncio (Rb/Sr) e potássio-argônio (K/Ar). *Geocronologia nuclear. Revista de Geologia*, Fortaleza, 8: 213-223.
- TUREKIAN, K.K & WEDEPOHL, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 72: 175-182.
- VEIZER, J. & COMPSTON, W. 1976. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Precambrian carbonates as a index of crustal evolution - *Geoch. et Cosmoch. Acta*, **40**: 904-914.
- VEIZER, J.; COMPSTON, K.; CLAUER, N.; SCHIDLOWSKI, M. 1983. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Late Proterozoic carbonates: evidence for a "mantle" event at 900 Ma ago - *Geoch. et Cosmoch. Acta*, **47**: 295-302.
- WICKMAN, F.K. 1948. Isotope ratios - A clue to the age of certain marine sediments - *Journal of Geology*, **56**: 61-66.

ANEXOS

ANEXO 01: PREPARAÇÃO DE ÁCIDOS

Os ácidos clorídrico e nítrico utilizados neste trabalho passaram por um processo de destilação (Figuras 01 e 02) para um melhor resultado de pureza, influenciando assim num resultado mais acurados das análises. Os ácidos foram destilados duas vezes em destilador de quartzo (*Sub-boiler*). Somente após os processos de bidestilação é que foram executadas as devidas titulações ácidas com água *milli-Q* (Figura 03).

ANEXO 02: PREPARAÇÃO DA RESINA

A resina *Eichrom Sr SPS*, de granulometria 50-100 μ , foi colocada em um frasco de teflon e lavada com água *milli-Q* três vezes ao dia durante uma semana. Na primeira lavagem, o frasco com a solução da resina + água *milli-Q* foi aquecida em chapa aquecedora por cinco minutos e agitada até uma mistura homogênea. Após a completa decantação da resina a água *milli-Q* foi retirada com uma pipeta e um novo volume de água *milli-Q* foi colocado para a continuação do processo de lavagem. Após a limpeza da resina, foi finalmente adicionada água *milli-Q* obedecendo a proporção de 1:16 (resina: água *milli-Q*). Esta solução foi acondicionada em geladeira até sua utilização.

ANEXO 03: PREPARAÇÃO DA COLUNA

A coluna foi fabricada com teflon termo-retrátil de um centímetro de diâmetro. O tamanho do reservatório foi calculado para comportar aproximadamente 1mL de solução. A porção inferior da coluna foi retraída com o auxílio de pistola de ar quente e de um bastão de vidro até um diâmetro de quatro milímetros. Com a coluna já preparada, foi colocado um filtro de teflon em sua extremidade. Após sua fabricação, a coluna passou uma etapa de lavagem com água *milli-Q* repetidas vezes e posteriormente com HNO₃ ** 7N. Depois da lavagem (Figura 04), a coluna ficou acondicionada em HNO₃ ** 7N até sua utilização.

ANEXO 04: PREPARAÇÃO DE FILAMENTOS DE TUNGSTÊNIO

O suporte do filamento foi inicialmente lixado, lavado com água *milli-Q* e colocado no ultra-som por vinte minutos. Em seguida foi lavado novamente com água *milli-Q* e colocado para secagem em estufa (Figura 05). Após secagem completa, o filamento de tungstênio foi soldado no suporte (Figura 06) e novamente lavado e secado. Posteriormente, o filamento de tungstênio foi degasificado (Figura 07) e armazenado em recipiente fechado e limpo até a próxima etapa (depósito de estrôncio).



Figura 01 – Destilador de ácido clorídrico.



Figura 02 – Destilador de ácido nítrico.

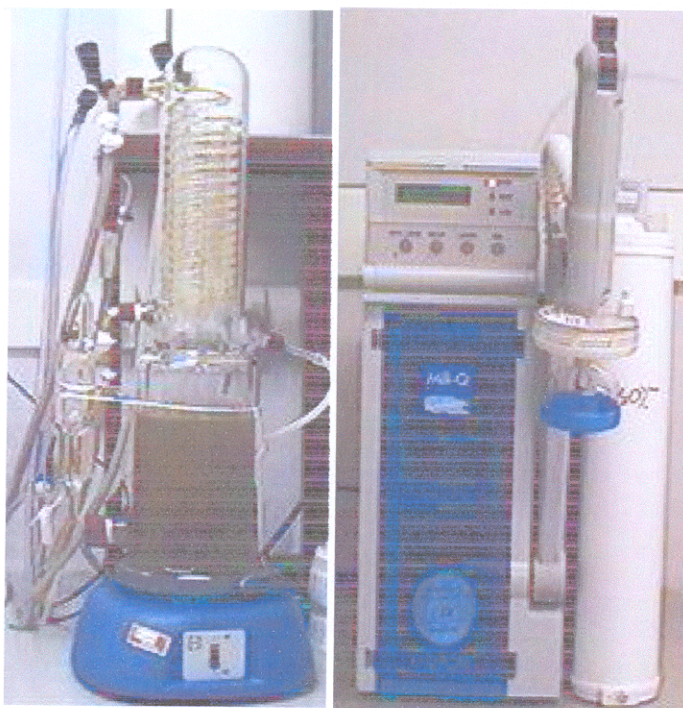


Figura 03 – Destiladores de água



Figura 04 – Coluna de teflon termo-retrátil.



Figura 05 – Estufa utilizada para a secagem dos filamentos.

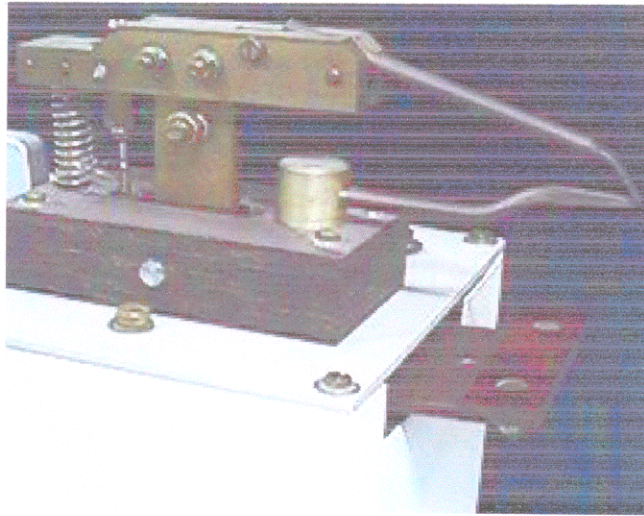
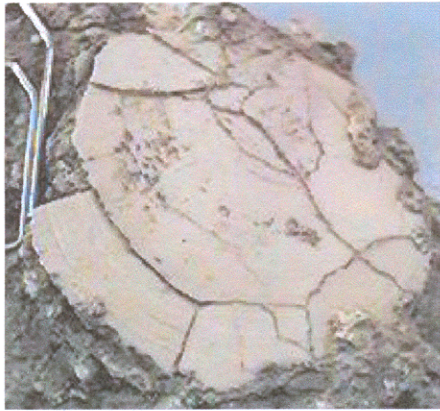


Figura 06 – Solda para montagem do filamento.



Figura 07 – Degaseficador utilizado na etapa de purificação dos filamentos.

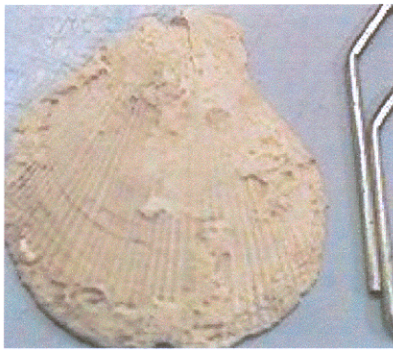
ANEXO 05: ESTAMPA DAS ESPÉCIES SELECIONADAS PARA ANÁLISES DA ECOFÁCIES CASTELO E CAPANEMA



Amusium papyraceum



briozoário indeterminado



Chlamys (Chlamys) callimorpha



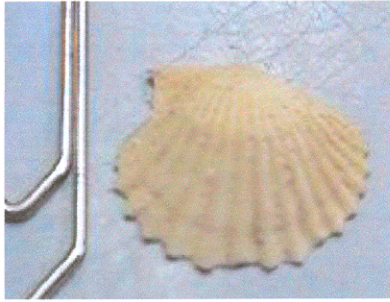
Chlamys sp.



Chlamys (Argopecten) capanemensis



Chlamys (Argopecten) coopericellus



Chlamys (Argopecten) daidela



Chlamys (Chlamys) indissolubis



Chlamys (Chlamys) thalera



Crassostrea distans



Cubitostrea glucomarides



Dosinia concêntrica



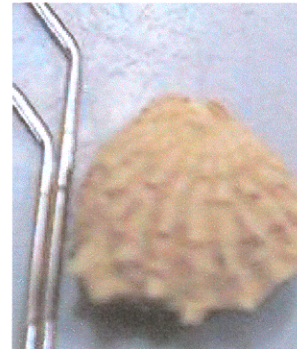
Glycymeris bineminis



Lunulites Pirabicus



Pectinídeo indeterminado



Plicatula eroesa



Scapharca (Cunearca) melloi



Steginoporella Pirabensis