

EVIDÊNCIAS POR MAGNETISMO AMBIENTAL PARA A DISTRIBUIÇÃO
DE MINERAIS PORTADORES DE FERRO EM FUNÇÃO DA DERIVA
LITORÂNEA ENTRE OS RIOS PARAÍBA DO SUL E ITABAPOANA (RJ)

Vitor Emmanuel Paes Silveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Geofísica do Observatório Nacional, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Geofísica.

Orientador(a): Dr. Daniel Ribeiro Franco

Co-orientador(a): Dr. Emanuele Francesco La
Terra

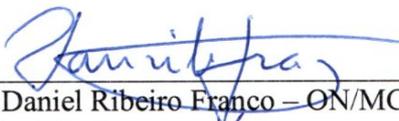
Rio de Janeiro
Setembro de 2019

“EVIDÊNCIAS POR MAGNETISMO AMBIENTAL PARA A DISTRIBUIÇÃO
DE MINERAIS PORTADORES DE FERRO EM FUNÇÃO DA DERIVA
LITORÂNEA ENTRE OS RIOS PARAÍBA DO SUL E ITABAPOANA (RJ)”

VITOR EMMANUEL PAES SILVEIRA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM GEOFÍSICA DO OBSERVATÓRIO NACIONAL COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM GEOFÍSICA.

Aprovada por:



Dr. Daniel Ribeiro Franco – ON/MCTIC
(Orientador)



Dr. Emanuele Francesco La Terra – ON/MCTIC
(Coorientador)



Dra. Silvia Lorena Bejarano Bermudez – ON/MCTIC



Dr. Jairo Francisco Savian - UFRGS

RIO DE JANEIRO – BRASIL

28 DE AGOSTO DE 2019

Silveira, Vitor Emmanuel Paes

Evidências por magnetismo ambiental para a distribuição de minerais portadores de Ferro em função da deriva litorânea entre os rios Paraíba do Sul e Itabapoana (RJ)/Vitor Emmanuel Paes Silveira. – Rio de Janeiro: ON, 2019.

??, 108 p.: il.; 29,7cm.

Orientador(a): Daniel Ribeiro Franco

Co-orientador(a): Emanuele Francesco La Terra

Dissertação (mestrado) – ON/Programa de Pós-graduação em Geofísica, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 96 – 108.

1. Magnetismo ambiental. 2. Transporte sedimentar.
3. Mineralogia magnética. I. Francesco La Terra, Emanuele. II. Observatório Nacional, Programa de Pós-graduação em Geofísica. III. Título.

Agradecimentos

O resultado deste trabalho de mestrado nunca seria logrado caso não contasse com o suporte de diversas pessoas que me acompanham desde antes deste ciclo, como as que conheci ao longo destes laboriosos dois anos. Sem o apoio, tanto técnico-científico, quanto emocional, teria sido impossível construí-lo.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Daniel Ribeiro Franco pelo interesse em me orientar, e por ser sempre solícito, mesmo diante do seu escasso tempo imerso em diversos compromissos acadêmicos. Sem seu encorajamento e propostas para o trabalho eu não teria chegado até aqui.

Ao prof. Dr. Emanuele La Terra sou grato pela proposição deste projeto de pesquisa e pela co-orientação neste trabalho.

Sou grato aos técnicos do ON: Ronaldo, Jonne Vidal, Alcides e também ao estagiário Israeli, pela disposição debaixo de chuva e de sol, e pelas risadas ao longo da primeira e campanha de campo na região do delta do rio Paraíba do Sul.

Agradeço às professoras Dra. Magda Fontes e Dra. Rosa Scorzelli, que deram grande apoio ao desenvolvimento do trabalho e possibilitaram a realização das medidas de magnetização a baixas temperaturas no CBPF, assim como pelo interesse em discutir os resultados.

O apoio do corpo técnico do CETEM também foi de fundamental importância para o processo de preparação das amostras e pelas disponibilização dos equipamentos para medidas imprescindíveis a este projeto. Ao Dr. Luiz Carlos Bertolito, ao geólogo Msc. Vitor Scwhenck, e aos técnicos Aduino e Nininho agradeço ao suporte prestado.

À professora Dra. Joice Cagliari e ao Dr. Marcelo Kehl agradeço a recepção e apoio prestado durante e após as medidas de espectroscopia de reflectância realizadas no departamento de geologia da UNISINOS em São Leopoldo-RS.

Boa parte deste trabalho foi realizada em São Paulo onde tive o prazer de desenvolver grande parte das análises que permeiam este trabalho. Agradeço à professora Dra. Márcia Ernesto pela facilitação ao acesso do Laboratório de Paleomagnetismo.

tismo do IAG-USP, e ao técnico Giovanni Moreira e ao MSc. Plínio Jaqueto pelos esclarecimentos sobre uso dos equipamentos e discussão de parte dos resultados. Também sou grato ao Dr. Luigi Jovane, e aos MSc. Muhammad Hassan e Igor Carrasqueira pela disponibilização e ajuda cedidas para as medidas realizadas no Centro Oceanográfico de Registro Estratigráficos do IO-USP. Ao professor Dr. Gelvam Hartmann fica meu agradecimento pelo tempo disponibilizado para discutir os resultados obtidos durante esta etapa do trabalho.

Aos meus amigos do Observatório Nacional: Artur, Nelson, Paula, Gabriel, Gonzalo, Patrícia, Rosário, Edwin e Felipe; agradeço pela companhia ao longo dos momentos de estudo intenso durante as disciplinas da pós-graduação, tornando-os mais leves.

Ao meu primo Alexandre, pela amizade e companhia nesses últimos dois anos; e também ao meu amigo paraibano Armando, por compartilhar da sua visão e vivência sobre a vida de pós-graduando e pelas conversas sobre o mundo musical que tanto nos interessa.

Aos meus amigos de Aracaju, que fizeram muita falta ao longo deste ciclo: Sérgio, Chico, Daniel, Flávio, Luan, Felipe, Jel, João Mário, Larissa, Nicole, Tamyres, Jéssika, Belinha e Minho também fica meu eterno agradecimento.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de mestrado concedida, fundamental para o custeio de minhas despesas e para o andamento da minha pesquisa; e ao Observatório Nacional (ON), pela provisão da infra-estrutura e do corpo profissional bem preparado, essenciais para minha formação.

Sem os meus pais Ana e Noel, e meu irmão Gustavo teria sido muito mais difícil passar por esta etapa. O amor e a presença de vocês me faz seguir em frente.

Os cuidados dos familiares residentes aqui no Rio também foi de extrema importância para que me sentisse mais afeito a esta nova morada. Muito obrigado tia Cecê, Aleixo, Evanir e Tia Ió.

A minhas crianças João Pedro e minha irmã Alice, dos quais senti muita falta do convívio e das lembranças alegres, carinhosas e amorosas nestes tempos de trabalho intenso aqui no Rio de Janeiro.

À minha namorada e incrível companheira Isabela, pela paciência ao longo destes dois anos separados por grandes distâncias. Pela coragem e por me fazer acreditar que a construção deste trabalho, e do que virá, valerá à pena. Te amo.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geofísica do Observatório Nacional como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Geofísica.

EVIDÊNCIAS POR MAGNETISMO AMBIENTAL PARA A DISTRIBUIÇÃO DE MINERAIS PORTADORES DE FERRO EM FUNÇÃO DA DERIVA LITORÂNEA ENTRE OS RIOS PARAÍBA DO SUL E ITABAPOANA (RJ)

Vitor Emmanuel Paes Silveira

Setembro/2019

A investigação das principais fontes sedimentares e da dinâmica do transporte longitudinal de sedimentos pela deriva litorânea no norte fluminense têm sido alvo de interesse de diversos estudos conduzidos ao longo das últimas décadas. Tentativas recentes de se determinar a proveniência e distribuição de minerais pesados translúcidos ao longo da costa indicaram padrões que envolvem a ação de células de transporte dos sedimentos costeiros, tanto na direção N-S quanto S-N, assim como também foram encontradas evidências claras de minerais pesados provenientes do rio Paraíba do Sul. Todavia, tais estudos não possibilitaram uma identificação adequada dos minerais opacos – como, por exemplo, a fração relativa aos óxidos e oxi-hidróxidos de Fe –, e que são importantes contribuintes para o conteúdo de minerais pesados. Desta maneira, o presente trabalho tem por objetivos: (1) a identificação de variações espaciais nas propriedades magnéticas dos minerais pesados, em região delimitada pelas desembocaduras dos rios Itabapoana e Paraíba do Sul (norte fluminense); (2) sugerir a origem dos minerais portadores de Fe nas praias da região delimitada e suas relações com os rios; (3) avaliar a contribuição da dinâmica oceânica/costeira na distribuição destes minerais ao longo do litoral. Foram empregadas técnicas de uso corrente no campo do magnetismo ambiental para medidas em amostras arenosas coletadas. Nas proximidades do rio Paraíba do Sul foram identificadas bimodalidades dos minerais portadores de remanência, onde predominam baixas coercividades e altos valores de susceptibilidade magnética relacionados à contribuição de magnetitas. No trecho setentrional, ocorre a presença de uma terceira fase mineral caracterizada por altas coercividades, típicas da goethita, e que apresenta um aumento gradual em direção ao setor central da área de estudo.

A partir desta investigação, são propostos três diferentes agrupamentos: (1) um ao sul, referente ao aporte do rio Paraíba do Sul; (2) outro setentrional, provavelmente relacionado ao rio Itabapoana; e, (3) um grupo ao centro, onde são observadas as maiores contribuições de minerais de alta coercividade à magnetização, associado a uma maior contribuição a partir da erosão das falésias da Formação Barreiras. De maneira geral, os resultados obtidos por este trabalho apontam para uma alta variabilidade dos parâmetros magnéticos, em toda a região costeira delimitada pelos dois rios, e de acordo com as principais direções de movimentação das células de transporte litorâneo – o que fora observado a partir de similaridades ou variações graduais das propriedades magnéticas dos sedimentos.

Abstract of the Dissertation presented to the National Observatory's Graduate Program in Geophysics as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Geophysics.

ENVIRONMENTAL MAGNETISM EVIDENCES FOR LONGSHORE DRIFT
DISTRIBUTION OF FE BEARING MINERALS BETWEEN THE PARAÍBA
DO SUL AND ITABAPOANA RIVERS, STATE OF RIO DE JANEIRO
(BRAZIL)

Vitor Emmanuel Paes Silveira

September/2019

Over the last decades, studies based on sedimentary provenance and distribution by longshore transport drift have been carried out in the northern coast of state of Rio de Janeiro (Brazil). Recent works focused on heavy minerals as tracers to determine sedimentary sources and transport pathways indicated a mineral distribution according to the northward and southward coastal transport cells, as well as evidences for heavy mineral transportation by the Paraíba do Sul river. Nevertheless, such works did not provided investigations on the opaque fraction — e.g., iron oxides and oxyhydroxides —, that are essential part of heavy mineral's assemblages. Therefore, we aimed in this work: (1) to characterize the spatial variation of the magnetic properties of heavy mineral contents throughout a coastal area restricted by the Itabapoana and Paraíba do Sul river mouths (state of Rio de Janeiro); (2) to provide subsides on the iron bearing mineral provenance; (3) to evaluate the contribution of coastal dynamics to the mineral distribution along this coastal study area. Nearby the Paraíba do Sul river, where low coercivity magnetization and high magnetic susceptibilities prevailed, a bimodal pattern was observed for the remanence carriers – identified as magnetite and hematite. For the northernmost section, a higher coercivity mineral phase, which as interpreted as goethite, exhibited a gradual increase in concentration towards the central part of the study area. It was possible to verify three different sampling groups in accordance to its magnetic properties: (1) “southernmost” and (2) “northernmost” groups – respectively suggestive for a mineral provenance related to the Paraíba do Sul and Itabapoana rivers as possible major sources; and, (3) at the intermediate section of the area,

possibly linked to the erosion of the Barreiras Formation bluffs. Regarding similarities and/or gradual variations in the sediment magnetic properties throughout the area, our results indicated a clear correspondence of the magnetic parameter variability with the main directions of the coastal transport cells.

Sumário

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xviii
Lista de Abreviaturas	xix
1 Introdução	1
2 Área de Estudo	4
2.1 Localização	4
2.2 Aspectos Geológicos	5
2.2.1 Embasamento Cristalino	5
2.2.2 A Formação Barreiras	6
2.2.3 Geologia e Evolução do Delta do Rio Paraíba do Sul	8
2.2.4 Associação entre os processos de proveniência sedimentar, deriva litorânea e assembleias de minerais pesados	10
3 Minerais Pesados: Aspectos sedimentológicos e propriedades magnéticas dos óxidos de Fe	15
3.1 Mecanismos de transporte e de concentração de minerais pesados em ambientes de praia	15
3.2 Sobre as propriedades magnéticas dos minerais	18
4 Procedimentos Experimentais	25
4.1 Amostragem e Preparação de Amostras	26

4.1.1	Trabalhos de campo: coleta de material entre os rios Paraíba do Sul (RJ) e Itabapoana (ES)	26
4.1.2	Preparação de amostras	28
4.2	Técnicas Experimentais	30
4.2.1	Susceptibilidade Magnética	30
4.2.2	Magnetização Remanente Isotérmica (MRI)	31
4.2.3	Curvas de Histerese	34
4.2.4	Diagramas FORC	36
4.2.5	Curvas de Magnetização a Baixas Temperaturas	37
4.2.6	Difração de Raios-X	39
4.2.7	Espectroscopia de Reflectância	41
4.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria por Dispersão de Energia de raios-X (MEV-EDS)	43
5	Resultados	45
5.1	Balanço de Massa	45
5.1.1	Separação mineral por densidade	45
5.1.2	Separação magnética	46
5.2	Difração de Raios-X	47
5.3	Susceptibilidade Magnética	52
5.4	Magnetização Remanente Isotérmica (MRI)	53
5.5	Curvas de Histerese	58
5.6	Diagramas FORC	60
5.7	Curvas de Magnetização a Baixas Temperaturas	64
5.7.1	Amostras separadas por densidade	64
5.7.2	Amostras separadas magneticamente	69
5.7.3	Comparativo entre curvas de magnetização a baixas temperaturas das amostras separadas por densidade e magneticamente	72
5.8	Espectroscopia de Reflectância	72
5.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Energia de Raios-X (EDS)	78

6	Discussão	84
6.1	Agrupamentos mineralógicos com base em suas propriedades magnéticas	84
6.2	Deriva litorânea e sua relação com a mineralogia magnética	90
7	Conclusões	93
	Referências Bibliográficas	96

Lista de Figuras

2.1	Localização da área de estudo.	4
2.2	Mapa geológico da região. Modificado de SILVA <i>et al.</i> (2004).	7
2.3	Mapa geológico esquemático da região da planície costeira do rio Paraíba do Sul: (1) terraço marinho holocênico, (2) sedimentos lagunares, (3) sedimentos fluviais, (4) terraço pleistocênico, (5) Formação Barreiras, (6) embasamento cristalino, (7) cristas de praias holocênicas, (8) cristas de praias pleistocênicas e (9) paleocanais fluviais. Modificado de MARTIN <i>et al.</i> (1993).	9
2.4	Situação paleoambiental da planície deltaica do rio Paraíba do Sul a aproximadamente 5.100 anos A.P.. As idades (com incertezas) indicam valores em anos A.P., obtidos a partir de datações por radiocarbono em conchas ou fragmentos de madeira. Modificado de MARTIN <i>et al.</i> (1997).	11
2.5	Esquema do mecanismo de bloqueio das areias e migração da desembocadura sob influência da deriva litorânea S-N e sazonalidade do fluxo fluvial. Modificado de MARTIN <i>et al.</i> (1993).	12
2.6	Esquema das correntes de deriva litorânea (setas em amarelo) predominantes na região do delta do Paraíba do Sul baseado nos estudos de rosas de transporte litorâneo de CASSAR e NEVES (1993) e distribuição de minerais pesados de GONÇALVES (2004).	13
3.1	Efeitos da exposição parcial e da variação do ângulo de pivotamento (Φ) em relação a velocidade média do fluxo d'água (\vec{u}). Grão de mineral pesado (em cinza) em meio a um depósito de grãos com densidades e tamanhos variados. Modificado de KOMAR (2007).	17
3.2	Diagrama contendo diversos estágios do processo de enriquecimento de minerais pesados na zona de espraiamento. Modificados de FORCE (1991).	18

3.3	Diferentes comportamentos magnéticos e seus diferentes emparelhamentos. Ferromagnetismo (a), antiferromagnetismo (b) e ferrimagnetismo (c). Modificado de MAHER (2011)	21
3.4	Diagrama ternário contendo séries de soluções sólidas das titanomagnetitas (y) e titanomagnetitas (x). Linha tracejada horizontal indica o grau de oxidação (z) das titanomagnetitas, resultando em composições no campo das titanomaghemitas (área sombreada). Modificado de DUNLOP e ÖZDEMIR (2001).	24
4.1	Fluxograma das etapas de preparação de amostras e de caracterização realizadas neste trabalho.	25
4.2	Fotos de concentrações de minerais pesados e aspectos morfológicos da área de estudo. (a) Praia de Atafona (São João da Barra, RJ) sob ação de processos erosivos, onde podem ser observadas concentrações de minerais pesados em face de praia. (b) Concentrações de minerais pesados em marcas de ondas, face de praia do ponto P5. (c) Concentrações de minerais pesados em pós-praia do ponto de amostragem P9. (d) Falésias vivas da Fm. Barreiras (ponto de amostragem P11).	26
4.3	Mapa contendo os pontos de amostragem de sedimentos na região compreendida entre o delta do rio Paraíba do Sul e o rio Itabapoana.	28
4.4	(a) Arranjo utilizado para fracionamento de amostras com uso de funil de separação, onde minerais pesados afundam e leves flutuam quando imersos em Bromofórmio. (b) Separador magnético Frantz, utilizado para fracionamento a diferentes amperagens.	30
4.5	Curva de histerese. (Modificado de LANZA e MELONI (2006)).	35
4.6	Representação dos padrões típicos de distribuições FORC para diferentes tamanhos de domínio. (Modificado de WANG <i>et al.</i> (2019))	37
4.7	Representação dos experimentos realizados para obtenção das curvas de magnetização FC, ZFC e RT-SIRM. LTSIRM refere-se ao processo de saturação a baixas temperaturas. (Modificado de BILARDELLO e JACKSON (2013))	38
4.8	Espalhamento e difração a partir de um arranjo ordenado de átomos. Modificado de JENKINS (2000).	40
4.9	Geometria de reflexão no arranjo <i>Bragg – Bretano</i> (configuração $\theta - \theta$). Modificado de JENKINS e SNYDER (1996).	41

5.1	Contribuições dos minerais leves e pesados obtidas após separação das amostras em líquido denso.	46
5.2	Contribuições dos minerais separados magneticamente para amostras que obtiveram quantidade suficiente de pesados para este processo. .	47
5.3	Difratograma obtido para frações da amostra P1 separadas sob diferentes correntes aplicadas. (A: almandina, Ep: epidoto, Et: estauro-lita, H: hematita, I: ilmenita, M: monazita, R: rutilo, S: silimanita) .	48
5.4	Difratogramas das amostras submetidas ao processo de extração magnética. As curvas estão agrupadas de acordo com similaridades entres seus picos de difração. Am: almandina; C: caulinita; I: ilmenita; G: goethita; H: hematita; Hn hornblenda; Pr: pseudorutilo; Q: quartzo.	49
5.5	Difratogramas das frações separadas magneticamente por ímã de mão e sob correntes de até 0,5 A em separador Frantz das amostras P1, P2 e P3. Am: almandina; I: ilmenita; H: hematita; Hn hornblenda; Q: quartzo.	50
5.6	Difratogramas das frações separadas magneticamente por ímã de mão e sob correntes de até 0,5 A em separador Frantz das amostras P5 e P8. Am: almandina; C: caulinita; I: ilmenita; G: goethita; H: hematita; Hn: hornblenda; R: rutilo.	51
5.7	Difratogramas das frações separadas magneticamente por ímã de mão e sob correntes de até 0,5 A em separador Frantz das amostras P9 e P12. C: caulinita; I: ilmenita; G: goethita; H: hematita; Hn: hornblenda; Pr: pseudorutilo; Q: quartzo; R: rutilo.	51
5.8	Curvas de aquisição de MRI das amostras separadas magneticamente.	54
5.9	Decomposição de curvas de aquisição de magnetização remanente isotérmica das amostras (a) P1, (b) P2 e (c) P3.	56
5.10	Decomposição de curvas de aquisição de magnetização remanente isotérmica das amostras (a) P5, (b) P8, (c) P9 e (d) P12.	57
5.11	Curvas de histerese sem correção (amarela) e após correção do gradiente para eliminação da contribuição de paramagnéticos e antiferromagnéticos de alta coercividade (azul) para os pontos de amostragem (a) P1, (b) P2 e (c) P3.	60

5.12	Curvas de histerese sem correção (amarela) e após correção do gradiente para eliminação da contribuição de paramagnéticos e antiferromagnéticos de alta coercividade (azul) para os pontos de amostragem (a) P5, (b) P8, (c) P9 e (d) P12.	61
5.13	Diagrama FORC obtido da amostra P9 (a), e seus respectivos perfis horizontal (b) e vertical (c).	62
5.14	Diagrama FORC obtido da amostra P12 (a), e seus respectivos perfis horizontal (b) e vertical (c).	63
5.15	Curvas de remanência FC/ZFC e RT-SIRM e primeira derivada das curvas FC obtidas para as amostras separadas por densidade: P1 (a e b), P2 (c e d) e P3 (e e f). T_N : Temperatura de Néel; T_V : Transição de Verwey.	66
5.16	Curvas de remanência FC/ZFC e RT-SIRM e primeira derivada das curvas FC obtidas para as amostras separadas por densidade: P4 (a,b), P5 (c,d), P6 (e,f) e P7 (g,h). T_N : Temperatura de Néel.	67
5.17	Curvas de remanência FC/ZFC e RT-SIRM e primeira derivada das curvas FC obtidas para as amostras separadas por densidade: P8 (a e b), P9 (c e d), P11 (e e f) e P12 (g e h). T_N : Temperatura de Néel.	68
5.18	Curvas de remanência FC/ZFC e RT-SIRM obtidas das amostras separadas magneticamente. P1 (a e b), P2 (c e d) e P3 (e e f). T_N : temperatura de Néel; T_V : transição de Verwey; T_M : transição de Morin.	70
5.19	Curvas de remanência FC/ZFC e RT-SIRM obtidas das amostras separadas magneticamente. P5 (a e b), P8 (c e d), P9 (e e f) e P12(g e h). T_N : Temperatura de Néel.	71
5.20	Espectros de reflectância das amostras separadas magneticamente.	73
5.21	Correlação obtida para o mineral almandina, de acordo com a correlação espectral observada para as amostras (a) P1, (b) P2 e (c) P3 em comparação à referência “Almandine Ws479 Garnet” centrada em 1,2823 μm do banco de dados espectrais da USGS.	74
5.22	Correlação obtida para hematita, de acordo com a bandas de absorção observadas para as amostras (a) P5, (b) P8 e (c) P9 em comparação à referência “Hematite GDS27” centrada em 0,5333 μm do banco de dados espectrais da USGS.	75

5.23	Correlação obtida para hornblenda, de acordo com a bandas de absorção observadas para as amostras (a) P2, (b) P3 e (c) P5 em comparação à referência “Hornblende_Fe HS115.3B” centrada em 2,3160 μm do banco de dados espectrais da USGS.	76
5.24	Correlação obtida para goethita, de acordo com a bandas de absorção observadas para as amostras (a) P5, (b) P8 e (c) P9 em comparação à referência “Goethite Ws222 Medium Gr.” centrada em 0,9483 μm do banco de dados espectrais da USGS.	77
5.25	Imagens obtidas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e respectivos espectros de EDS. (a) Imagem de elétrons secundários e (b) espectro EDS de cristal de ilmenita (amostra P2-G). (c) Imagem de elétrons secundários e (d) espectro EDS de grão de ilmenita (amostra P5-A). (e) Imagem de retroespalhamento eletrônico e (f) espectro EDS de grão de pseudorutilo (amostra P12-E). Pontos vermelhos indicam o local de aquisição por EDS.	80
5.26	Imagens obtidas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e respectivos espectros de EDS. (a) Imagem de elétrons secundários e (b) espectro EDS de cristal de óxido de Ferro (amostra P2-A) . (c) Imagem de elétrons retroespalhados e (d) espectro EDS de grão de goethita (amostra P8-B). (e) Imagem de elétrons secundários e (f) espectro EDS de grão de goethita (amostra P12-J). Pontos vermelhos indicam o local de aquisição por EDS.	81
5.27	Diagrama de fase a baixas temperaturas do sistema hematita-ilmenita. Linhas tracejadas indicam limites entre diferentes comportamentos magnéticos, linhas pontilhadas referem-se a limites de subcampos pertencentes a um campo de um dos comportamentos magnéticos. FM: Ferrimagnetismo; AF: antiferromagnetismo; PM: paramagnetismo; RSG: spinglass reentrante; FM': subcampo ferromagnético, PM': subcampo superparaparamagnético. Modificado de BURTON <i>et al.</i> (2008).	82
6.1	Mapa com variação da (a) susceptibilidade magnética χ e (b) susceptibilidade magnética dependente da frequência $\chi_{DF\%}$ ao longo da costa.	85
6.2	Mapa com variação dos parâmetros obtidos através da MRI. (a) SIRM, (b) HIRM, (c) S-ratio.	86

6.3	Mapa com variação dos parâmetros obtidos através da MRI. (a) MRI adquirida entre 50 e 100 mT, (b) MRI adquirida entre 100 e 300 mT, e (c) MRI adquirida entre 300 e 1000 mT.	87
6.4	Área de estudo e associação entre os resultados obtidos para este trabalho e os diferentes agrupamentos e sentidos da deriva litorânea determinados de acordo com as propriedades magnéticas.	92

Lista de Tabelas

3.1	Correlação entre tamanhos de partículas equidimensionais e limites críticos inferior e superior do comportamento monodomínio (SD) à temperatura ambiente. Estes parâmetros são altamente variáveis e influenciados pelo formato da partícula mineral. Modificado de DUNLOP e ÖZDEMİR (2001).	22
4.1	Localização dos pontos de amostragem em coordenadas UTM.	27
4.2	Tabela com informações sobre as medidas, equipamentos e parâmetros utilizados no magnetismo ambiental para interpretação das amostras.	39
5.1	Assembleias mineralógicas definidas a partir do estudos das amostras separadas magneticamente através técnica de DRX.	52
5.2	Valores de susceptibilidade (χ) e susceptibilidade dependente de frequência ($\chi_{DF\%}$) obtidas para as amostras separadas magneticamente.	53
5.3	Parâmetros obtidos para as amostras separadas magneticamente através da decomposição das curvas de MRI.	55
5.4	Parâmetros e razões obtidas através da MRI das amostras separadas magneticamente.	58
5.5	Propriedades de histerese das amostras. M_{rs} : magnetização remanente de saturação; M_s : magnetização de saturação; H_c : campo de coercividade.	59
5.6	Conteúdo catiônico em percentagem atômica (%at.) de algumas amostras analisadas via espectroscopia em energia dispersiva de raios-X (EDS).	79

Lista de Abreviaturas

A.P.	Antes do presente
CE	Contribuição extrapolada
CLG	<i>Cumulative log Gaussian</i>
CO	Contribuição Observada
DP	Parâmetro de Dispersão
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectrometria por dispersão de energia de raios-X
ER	Espectroscopia de Reflectância
FC	<i>Field Cooled</i>
Fm.	Formação
FORC	<i>First Order Reversal Curves</i>
FS	Fator de Suavização
H	Campo magnético aplicado
$H_{1/2}$	Campo de coercividade médio
H_c	Coercividade
H_{cr}	Coercividade de remanência
H_r	Campo reverso
H_s	Campo de saturação
H_U	Campo de interação
HIRM	<i>Hard Isothermal Remanent Magnetization</i>
m	Momento magnético
M	Magnetização induzida
M_r	Magnetização remanente

M_{rs}	Magnetização remanente de saturação
M_s	Magnetização de saturação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MRI	Magnetização Remanente Isotérmica
MRN	Magnetização Remanente Natural
MD	Multidomínio (<i>Multidomain</i>)
PSD	Pseudo domínio simples (<i>Pseudo-single domain</i>)
RT-SIRM	<i>Room Temperature Isothermal Remanent Magnetization</i>
SD	Monodomínio (<i>Single Domain</i>)
SMRI	Magnetização Remanente Isotérmica de Saturação
SP	Superparamagnético
T_C	Temperatura de Curie
T_N	Temperatura de Néel
T_M	Transição de Morin
T_V	Transição de Verwey
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
ZFC	<i>Zero Field Cooled</i>
κ	Susceptibilidade magnética volumétrica
τ	Tempo de relaxação
χ	Susceptibilidade magnética normalizada pela massa
$\chi_{DF\%}$	Susceptibilidade magnética dependente da frequência
χ_A	Susceptibilidade magnética a altas frequências
χ_B	Susceptibilidade magnética a baixas frequências

Capítulo 1

Introdução

Minerais pesados frequentemente ocorrem em ambientes costeiros. Neste contexto, o suprimento mineral é governado principalmente pela disponibilidade na área fonte, e a variação da concentração destes ao longo do litoral pode variar radicalmente devido ao selecionamento que ocorre durante o processo de transporte (ADDAD, 2001; LOWRIGHT *et al.*, 1972; SLINGERLAND, 1977). Logo, assembleias mineralógicas específicas podem revelar informações relacionadas à proveniência sedimentar, seus principais agentes de transporte e ambientes deposicionais (BADESAB *et al.*, 2017).

O uso de minerais pesados como traçadores de rotas de transporte sedimentar vem sendo utilizado com sucesso há mais de um século. Todavia, de modo diferente ao que ocorre com os minerais pesados translúcidos, as assembleias mineralógicas relativas à fração opaca daqueles não eram exploradas em seu potencial, uma vez que a identificação destes através da microscopia óptica de transmissão é inviável. Consequentemente, estes foram negligenciados em grande parte no campo da petrologia sedimentar (MANGE e MAURER, 2012). Minerais opacos muitas vezes compõem a maior parte da assembleia de pesados em determinados contextos geológicos, no entanto, somente a partir da década de 1960 o estudo da fração opaca passa a ser realizado via microscopia óptica de luz refletida com o trabalho de SANDERS e KRAVITZ (1964). Posteriormente, diversos trabalhos evidenciaram a importância destes minerais para a determinação da proveniência de sedimentos em rochas e ambientes sedimentares através de métodos geoquímicos (e.g. BASU e MOLINAROLI, 1989; DARBY e TSANG, 1987; LUEPKE, 1980; RAZJIGAEVA e NAUMOVA, 1992).

No trecho entre a planície deltaica do rio Paraíba do Sul e o rio Itabapoana (região da divisa entre os estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo), há a ocorrência de minerais pesados, dispersos entre as areias litorâneas, ou até em concentrações exploráveis sob condições favoráveis (MARTIN *et al.*, 1997). A partir dos anos

1950, perdurando por mais de cinco décadas, estes depósitos foram alvo de intensa exploração para a obtenção de ilmenita, rutilo, zircão e monazita — minerais pesados de interesse econômico (NOEL, 2013; TOREZAN e VANUZZI, 1997). Na região, tais acumulações ocorrem tanto ao longo dos cordões litorâneos da planície deltaica (FIGUEIREDO JR. *et al.*, 2001), como ao longo do sopé das falésias da Formação Barreiras, ao norte (DIAS *et al.*, 1997). Em particular, a dinâmica da deriva litorânea na região da planície deltaica do rio Paraíba do Sul tem sido tema de importantes discussões ao longo dos últimos anos. No início da década de 1980, DOMINGUEZ *et al.* (1983) acreditavam que a maior parte do aporte sedimentar da região fosse proveniente de correntes induzidas por ondas de tempestade com direção S-N, e que o rio não seria a fonte principal de sedimentos para a construção de sua planície deltaica. Não obstante, em estudos de caráter morfológico e sedimentar, DIAS e GORINI (1980) e DIAS (1981) discutiram que o principal sentido da deriva litorânea teria direção N-S, induzida por ventos de NE, predominantes na região. Além disso, ainda atribuíam ao rio Paraíba do Sul maior importância como fonte sedimentar.

Tentativas recentes de se determinar a proveniência e distribuição de minerais pesados translúcidos ao longo da costa por intermédio de microscopia óptica de transmissão (e.g. GONÇALVES, 2004; SILVA, 2017; SOUSA, 2016) indicaram padrões que envolvem a ação de células de transporte dos sedimentos costeiros tanto na direção N-S quanto S-N, assim como também foram encontradas evidências claras de minerais pesados provenientes do rio Paraíba do Sul, da erosão da Formação Barreiras e do rio Itabapoana. Todavia, tais estudos não possibilitaram uma identificação adequada dos minerais opacos — como, por exemplo, a fração relativa aos portadores de *Fe* —, e que são importantes contribuintes para o conteúdo de minerais pesados da região.

Dentre os opacos, a contribuição de minerais ferromagnéticos *lato sensu* vem sendo abordada desde a década de 1980 para os mais diferentes problemas geológicos, sob o âmbito do Magnetismo Ambiental (THOMPSON e OLDFIELD, 1986; THOMPSON *et al.*, 1980). Este ramo das Ciências da Terra, leva em conta que a especificidade ambiental das propriedades magneto-estruturais (e.g., comportamento magnético, concentração e tamanho de grão, substituição catiônica), disponibilidade ambiental e sensibilidade analítica destes minerais serviriam como potenciais marcadores geológicos, contribuindo para o entendimento dos processos de origem, transporte e deposição nos mais diferentes arcaibouços geológicos — como em ambientes fluviais (CAITCHEON, 1993; ZHANG *et al.*, 2008) e lacustres (HATFIELD e MAHER, 2008; SHEN *et al.*, 2008). Com o auxílio de tais informações, a análise da seleção da mineralogia magnética em ambientes costeiros vem sendo aplicada de maneira

bem sucedida, visando a compreensão dos processos de formação atuantes em áreas costeiras (e.g. CIOPPA *et al.*, 2010; LEES e PETHICK, 1995; MAHER *et al.*, 2009).

Desta maneira, o presente trabalho tem por objetivos: (1) a identificação de variações espaciais em parâmetros e propriedades magnéticas dentre os minerais pesados da região; e, (2) a partir disto prover subsídios para futuras discussões acerca da origem e disponibilidade de minerais portadores de Fe nas praias e suas relações com os rios Itabapoana e Paraíba do Sul, assim como a influência da erosão da Formação Barreiras nestas assembleias; e, (3) avaliar a contribuição da dinâmica oceânica/costeira na distribuição destes minerais ao longo do litoral.

Capítulo 2

Área de Estudo

2.1 Localização

A área de estudo está localizada no litoral norte fluminense, compreendida entre a praia de Atafona, a sul da desembocadura do rio Paraíba do Sul, e a localidade de Barra do Itabapoana, foz do rio Itabapoana (Figura 2.1). Este trecho perfaz um total de 40 km de praias arenosas. Estas são mais estreitas na porção setentrional, onde ocorrem falésias da Formação Barreiras limitando as praias a oeste. Em contrapartida, na região da planície deltaica a faixa arenosa costeira é mais ampla e contígua a extensos conjuntos de cordões litorâneos.

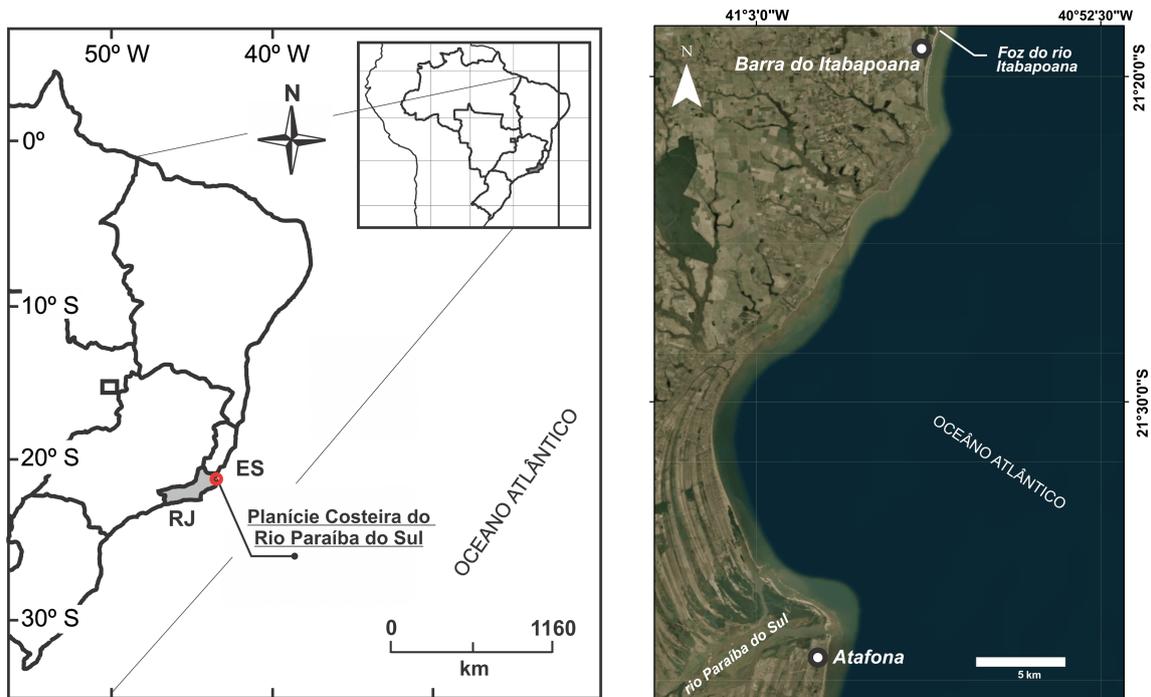


Figura 2.1: Localização da área de estudo.

2.2 Aspectos Geológicos

Do interior ao litoral, ao longo da costa compreendida entre o litoral do sul da Bahia ao norte fluminense, há a ocorrência de rochas pré-cambrianas do embasamento cristalino, coberturas sedimentares de idade miocênica a pleistocênica da Formação Barreiras, e depósitos recentes, que constituem os cordões litorâneos e depósitos aluviais. Os minerais pesados concentrados ao longo da costa são acessórios das rochas metamórficas e ígneas do embasamento adjacente. A partir da erosão destes corpos, o aporte mineral foi distribuído durante a sedimentação do que veio a constituir os sedimentos cenozoicos supracitados (TOREZAN e VANUZZI, 1997). A seguir serão descritos os aspectos geológicos referentes a estes litotipos.

2.2.1 Embasamento Cristalino

As rochas ígneas e metamórficas que afloram a oeste dos depósitos cenozoicos presentes na região são pertencentes à Faixa Ribeira, vinculada à província estrutural Mantiqueira (ALMEIDA *et al.*, 1981). Este cinturão orogênico, com *trend* estrutural paralelo à costa (NE-SW), circunda a porção sul do Cráton do São Francisco (CSF), sendo resultado de diversos episódios colisionais entre o CSF e o Cráton Angolano, conhecidos como a orogênese Brasileira/Pan-Africana. A Faixa Ribeira, compreende basicamente quatro terrenos tectono-estratigráficos separados por falhas de empurrão ou zonas de cisalhamento transpressivas destrais: Ocidental, Paraíba do Sul, Oriental e Cabo Frio (HEILBRON *et al.*, 2008, 2016).

O terreno Ocidental é composto por unidades Proterozoicas/Arqueanas retrabalhadas do embasamento, e por sucessões Neoproterozoicas de margem passiva. As primeiras unidades são formadas por ortognaisses com anfibolitos, migmatitos e alguns granulitos; e por ortogranulitos de composição variada. Estas unidades apresentam idades compreendidas entre 2,4 Ga e 1,7 Ga (HEILBRON *et al.*, 2008). Já a sucessão da margem passiva Neoproterozoica é formada basicamente por um pacote de rochas siliciclásticas metamorfizadas da Megassequência Andrelândia, que possuem máximo sedimentar em 900 Ma (HEILBRON *et al.*, 2016).

O terreno Paraíba do Sul, está em contato com o terreno Ocidental através de falhas de empurrão que sucederam-se a 605-580 Ma (HEILBRON *et al.*, 2008). É composto por duas associações litológicas: uma representada por hornblenda ortognaisses de idade paleoproterozoica, e a segunda composta pela sequência metassedimentar siliciclástica do Complexo Paraíba do Sul.

O terreno Oriental é dividido em três domínios tectônicos estratigraficamente empilhados: Na base o domínio Cambuci, composto por granada-biotita gnaisses mig-

matíticos com intensa metamorfação; na porção intermediária está o domínio Costeiro, formado por ortognaisses do complexo Rio Negro e por paragnaisses pelíticos de alto grau; e, o domínio Italva no topo, é composto por rochas carbonáticas de ambiente passivo com baixo grau de metamorfismo. Estes, sobrepõe-se um ao outro através de falhas de empurrão. Este terreno foi amalgamado ao Paraíba do Sul em torno de 605-580 Ma (HEILBRON *et al.*, 2016).

O terreno Cabo Frio foi posto em contato ao restante dos terrenos há aproximadamente 535-510 Ma (HEILBRON *et al.*, 2016). É composto por ortognaisses e anfibolitos do complexo Região do Lagos e por rochas metassedimentares de alto grau dos grupos Búzios e Palmital.

A área de estudo neste trabalho encontra-se próxima ao contexto tectônico do domínio Costeiro do terreno Oriental. Segundo TUPINAMBÁ *et al.* (2007), numerosos corpos plutônicos metamorizados intrudem as rochas metassedimentares do domínio Costeiro, sendo estes característicos de episódios magmáticos pré- a sinorogênicos. Dentre estes corpos, estão: o tonalito cachoeiro, os gnaisses graníticos porfiríticos da suíte Desengano, os charnockitos da unidade Bela Joana, e os ortognaisses da suíte Angelim (SILVA *et al.*, 2004).

Posteriormente, de acordo com SILVA e CUNHA (2001), como produtos finais da orogênese, ocorrem os corpos graníticos Itaoca e Morro do Côco, referentes ao magmatismo tardi a pós-tectônico da orogênese brasileira (Figura 2.2).

Através da análise química mineral das granadas que ocorrem na região costeira entre os rios Paraíba do Sul e Itabapoana, SOUSA *et al.* (2018), realizaram um estudo para avaliação de potenciais rochas-fonte dos minerais pesados que compõem os sedimentos litorâneos. Segundo os autores, os paragnaisses do domínio Costeiro e os granitos intrusivos que ali ocorrem são considerados como principal fonte sedimentar. Os paragnaisses do domínio Cambuci, por sua vez, foram considerados como fonte secundária para os sedimentos arenosos.

2.2.2 A Formação Barreiras

Na região ao norte do complexo deltaico do rio Paraíba do Sul, os depósitos da Formação Barreiras possuem sua maior expressividade no Estado do Rio de Janeiro (SILVA e CUNHA, 2001). Seus depósitos são caracterizados por falésias “fósseis”, que limitam a planície deltaica a oeste e norte (DIAS e KJERFVE, 2009). Na porção setentrional da planície, a partir da localidade de Buena (RJ), estas falésias encontram-se em contato direto com o mar, estando assim sob ação de processos erosivos (DIAS *et al.*, 1997; FIGUEIREDO JR. *et al.*, 2001). É importante aqui sali-

entar que, segundo DE MORAIS *et al.* (2006), a falta de indicadores geocronológicos não permite atribuir a idade desta Formação com precisão; porém, segundo SILVA e CUNHA (2001) e FIGUEIREDO JR. *et al.* (2001), admite-se a deposição destes sedimentos ao período compreendido entre o Plioceno e Pleistoceno.

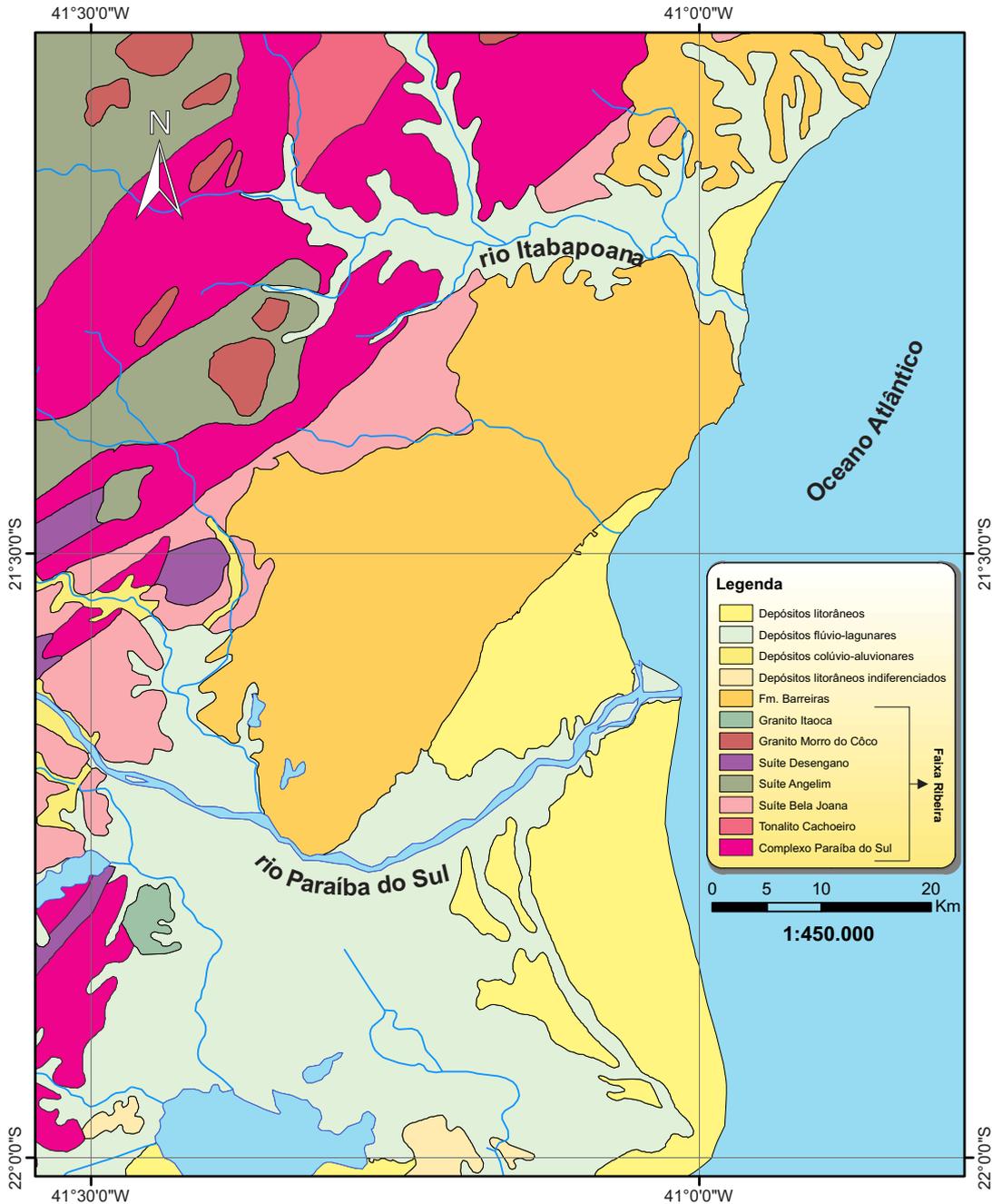


Figura 2.2: Mapa geológico da região. Modificado de SILVA *et al.* (2004).

Segundo estudos faciológicos realizados por DE MORAIS *et al.* (2006), tais depósitos são compostos por sedimentos arenosos intercalados a sedimentos lamosos, com presença de níveis limoníticos delimitando camadas e crostas ferruginosas bem desenvolvidas. Estes depósitos têm geometria lenticular extensa a subtabular. Desta

forma, segundo estes autores, a Fm. Barreiras aflorante na região norte fluminense exhibe associações de fácies características de ambiente fluvial entrelaçado distal.

De acordo com FIGUEIREDO JR. *et al.* (2001), devido à transgressão marinha holocênica, os depósitos de minerais pesados presentes na porção norte da planície costeira, entre Guaxindiba e Barra do Itabapoana, seriam oriundos do recuo das falésias da Fm. Barreiras. Trabalhos recentes (e.g. GONÇALVES, 2004; SOUSA, 2016) também constataram assembleias mineralógicas de minerais pesados provenientes da Formação Barreiras nesta região. Contudo, a erosão destes tabuleiros não exerce grande influência sobre o suprimento de minerais pesados para a região da planície deltaica ao sul, estando o aporte, em grande parte, relacionado à descarga do rio Paraíba do Sul.

2.2.3 Geologia e Evolução do Delta do Rio Paraíba do Sul

Os depósitos recentes presentes na região são constituídos por terraços marinhos arenosos Pleistocênicos e Holocênicos, como também por depósitos holocênicos lagunares, fluviais, paludiais e de manguezais (MARTIN *et al.*, 1997) (Figura 2.3). A implantação destes depósitos e sua relação com aspectos inerentes ao aporte sedimentar disponibilizado e às condições de transporte longitudinal ao longo da costa são de grande importância para a compreensão da evolução da planície deltaica do rio Paraíba do Sul ao longo do período Quaternário.

As primeiras contribuições sobre a evolução geológica da região do delta do Rio Paraíba do Sul foram realizadas por LAMEGO (1955), que considerava a evolução deste em três fases distintas: a primeira ocorrida no Holoceno Inferior, quando o delta dirigia-se para sudeste; e as duas posteriores que segundo o autor permaneceriam até hoje.

A primeira fase é descrita pelo autor como um delta do tipo “Mississípi” ou em “pé de ganso”, que possuía geometria estreita e dirigia-se para sudeste, desaguardo a sul do atual Cabo de São Tomé. Este delta teria dividido a planície em duas baías: a baía de Lagoa Feia, ao sul, e a baía de Campos, a norte (Figura 2.3). Posteriormente, com a mudança do curso fluvial para nordeste, o antigo leito a sudeste foi colmatado por depósitos aluvionares resultantes das enchentes que aconteciam periodicamente, o que facilitou a entrada deste braço na baía a norte. Desta forma, LAMEGO (1955) caracterizou esta segunda fase, onde a desembocadura ocorria a norte, como um Delta do tipo “Níger”, semelhante ao que ocorre com o rio Ródano, na França. A terceira fase do rio, segundo o autor, é marcada por uma interação entre o avanço do rio e o recuo marinho para leste, predominando o último. Assim iniciou-se a formação das “planícies de restinga”, referência do autor à atual planície deltaica

do rio Paraíba do Sul. LAMEGO (1955) assemelhou esta desembocadura a do rio Tagliamento, na Itália, caracterizando como um delta do tipo “Tibre”. Porém o autor aventava para este delta em “cúspide”, o denominado “tipo Paraíba”.

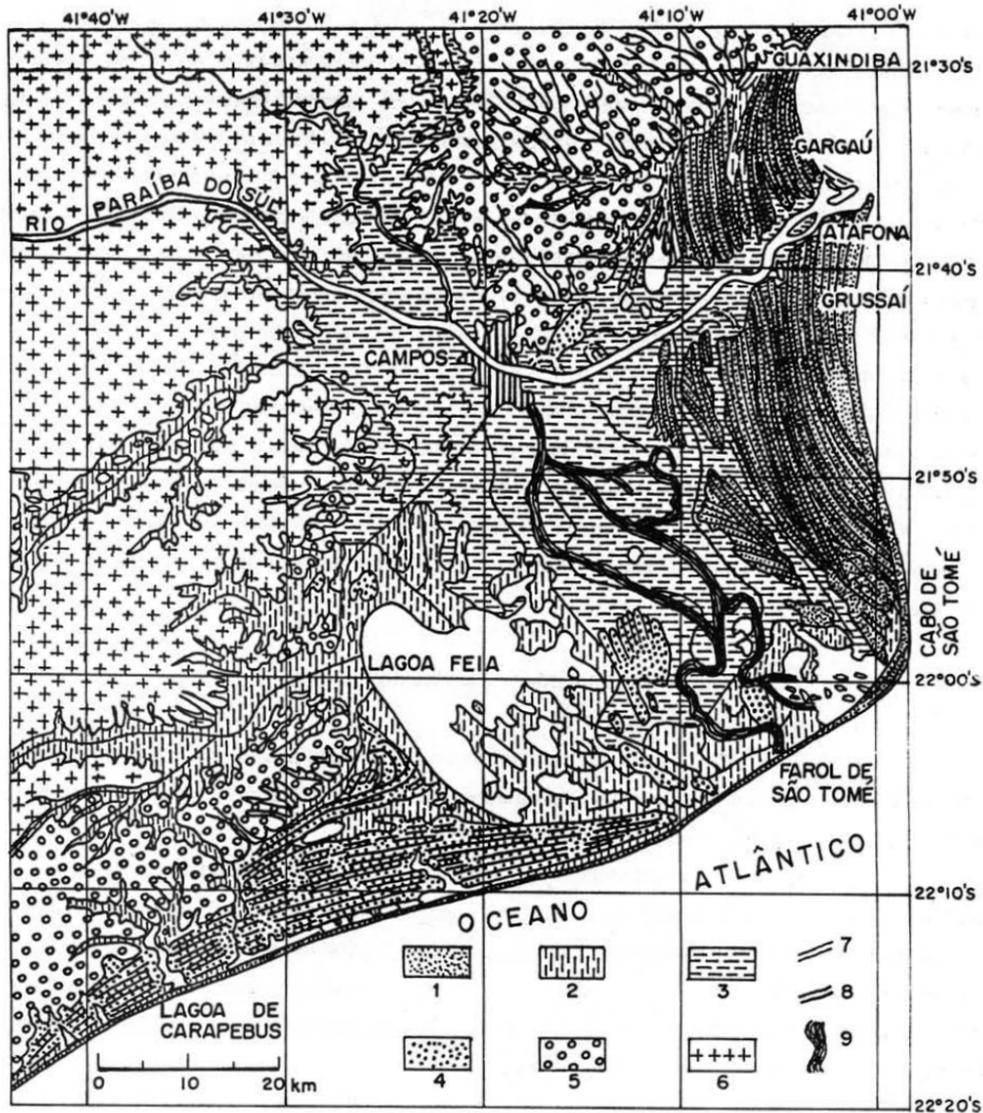


Figura 2.3: Mapa geológico esquemático da região da planície costeira do rio Paraíba do Sul: (1) terraço marinho holocênico, (2) sedimentos lagunares, (3) sedimentos fluviais, (4) terraço pleistocênico, (5) Formação Barreiras, (6) embasamento cristalino, (7) cristas de praias holocênicas, (8) cristas de praias pleistocênicas e (9) paleocanais fluviais. Modificado de MARTIN *et al.* (1993).

A partir dos anos 1980, a hipótese de LAMEGO (1955), em que o delta primitivo fora construído a partir da desembocadura do rio Paraíba do Sul em mar aberto, foi contestada por alguns pesquisadores (e.g. DIAS e GORINI, 1980; DOMINGUEZ *et al.*, 1981), uma vez que seria pouco provável a formação de um delta sob condições litorâneas de alta energia. Assim, a partir de datações C^{14} em sedimentos lagunares da planície deltaica, DOMINGUEZ *et al.* (1981) encontraram evidências de que o

rio desaguava num ambiente lagunar a 6.000 anos A.P., isolado da ação de correntes e ondas por ilhas-barreiras.

Posteriormente, MARTIN *et al.* (1984) propõem a evolução da planície costeira do rio Paraíba do Sul em quatro fases distintas. A primeira, há cerca de 120.000 anos A.P., corresponderia ao máximo da penúltima transgressão, demarcada por um linha de falésias entalha nos sedimentos da Fm. Barreiras, quando teriam sido desenvolvidas numerosas lagunas. A segunda fase, após 120.000 anos A.P., marca o rebaixamento do nível do mar. Posteriormente, a partir de 18.000 anos A.P. com o máximo da última glaciação Quaternária ocorre uma rápida transgressão marinha, destruindo parte dos depósitos Pleistocênicos da regressão anterior, sendo no final desta fase a implantação do sistema de ilhas-barreiras acima mencionado. Por fim, a quarta fase é marcada pela regressão marinha Holocênica e concomitante progradação do delta, resultando na construção dos terraços arenosos observados atualmente.

Esta última fase, referente à construção do setor Holocênico da planície costeira do rio Paraíba do Sul, é detalhada por MARTIN *et al.* (1997) em treze diferentes estágios a partir de 5.100 anos A.P.. No estágio inicial, uma grande reentrância formada por ilhas-barreiras situaria-se ao norte de Cabo de São Tomé — que, segundo os autores, funcionaria como uma armadilha para os sedimentos provenientes da deriva litorânea. Nesta fase, um sistema deltaico intralagunar, sem contato direto com o oceano, já estaria implantado (Figura 2.4). Posteriormente, a 4.200 anos A.P., o braço do delta atingiu o oceano através de uma das desembocaduras lagunares. Até então, as condições hidrodinâmicas que se processavam neste período construtivo da planície eram geradas por ondas provenientes do setor sul. Após esta fase, processam-se alternâncias entre estágios erosivos e construtivos, resultantes de condições hidrodinâmicas de ondas provenientes dos setores NE e S, respectivamente. Segundo os autores, tal fato pode ser evidenciado pelas discordâncias que ocorrem entre os cordões litorâneos formados nestas duas diferentes condições de deriva litorânea. Tal alternância findaria no último estágio, que reflete o momento atual, caracterizado pelos autores como de fase construtiva.

2.2.4 Associação entre os processos de proveniência sedimentar, deriva litorânea e assembleias de minerais pesados

No entanto, a deriva litorânea e o aporte sedimentar na região do delta do rio Paraíba do Sul foram alvo de diversos estudos realizados ao longo das décadas. O trabalho precursor de LAMEGO (1955) atribuía a maior parte do papel da construção deltaica em função do rebaixamento do nível marinho. Em consonância com LAMEGO

(1955), BACOCOLI (1971) classificou este delta como um tipo “altamente destrutivo dominado por ondas” — em outras palavras, o rio teria menos importância na construção da planície.

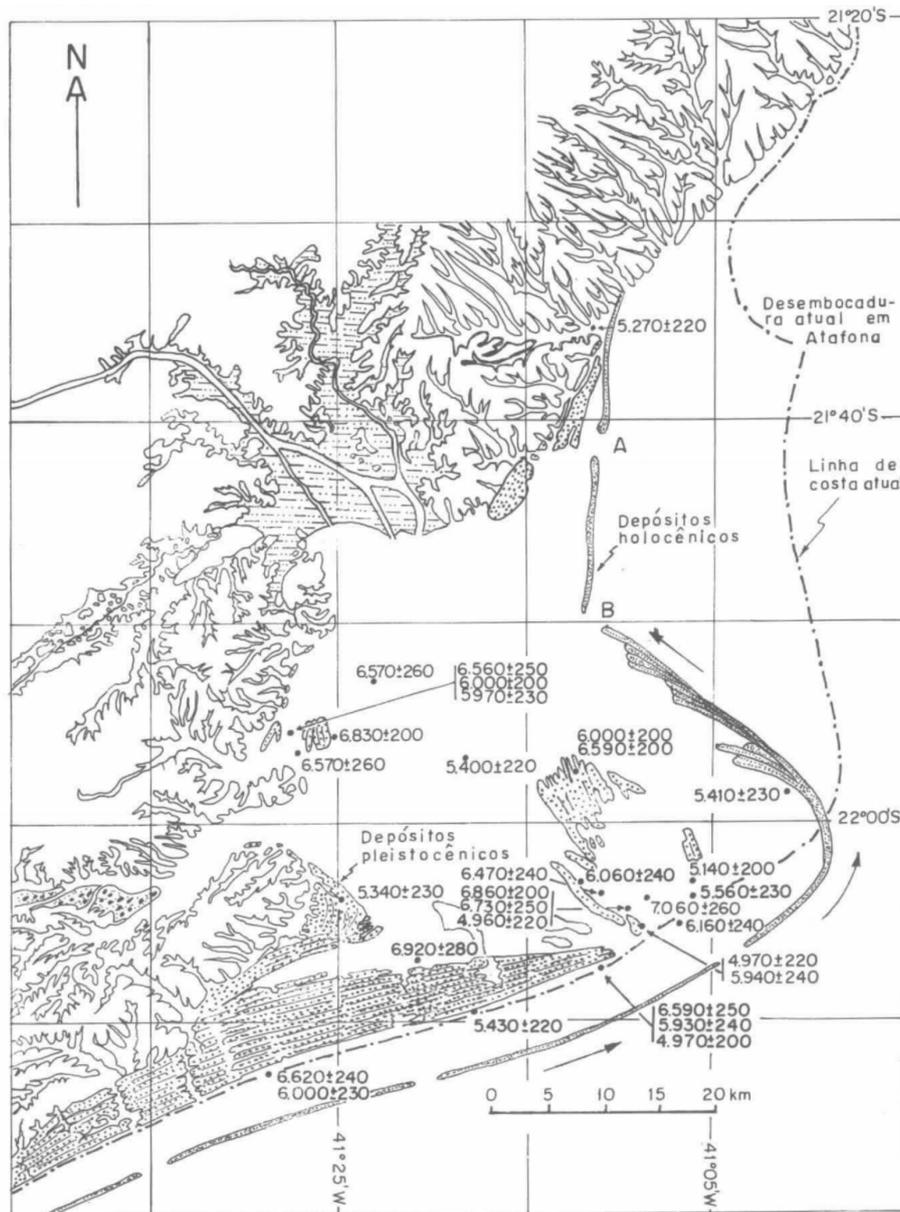


Figura 2.4: Situação paleoambiental da planície deltaica do rio Paraíba do Sul a aproximadamente 5.100 anos A.P.. As idades (com incertezas) indicam valores em anos A.P., obtidos a partir de datações por radiocarbono em conchas ou fragmentos de madeira. Modificado de MARTIN *et al.* (1997).

Posteriormente, DIAS (1981) observou variações na distribuição dos minerais pesados nas planícies a norte e sul do rio Paraíba do Sul. O autor notou que, com o distanciamento do curso fluvial, as concentrações destes minerais ao longo dos cordões litorâneos, tanto para norte, quanto para sul, diminuía. Isto implicaria numa divergência no sentido da deriva litorânea a partir da desembocadura do rio,

assim como evidenciaria o papel do rio no aporte sedimentar para a zona costeira ao longo de sua evolução (Figura 2.6).

Ao contrário do que fora discutido por DIAS (1981), DOMINGUEZ *et al.* (1983) reafirmaram o papel secundário do rio como fonte sedimentar, em que o aporte principal dos sedimentos seria proveniente da plataforma continental, que teria sido exposta por um rebaixamento marinho de cerca de 5 m ao longo do últimos 5.000 anos. Estes autores também atribuem importante papel à deriva induzida por ondas e correntes como introdutoras de grande quantidades de sedimentos na planície. Algumas feições, segundo este e outros trabalhos (e.g. FLEXOR *et al.*, 1984; MARTIN *et al.*, 1997), seriam características desta hipótese. Escalonamentos observados no setor ao sul do rio, por exemplo, marcam a migração intermitente da desembocadura no sentido de sotamar, reforçando o sentido S-N do transporte sugerido por estes autores. Desta forma, quando houvesse estiagem, ocorreria a deriva e formação de um pontal arenoso a sotamar, resultando na assimetria da foz (Figura 2.5). Outra feição, observada na planície a norte do rio, são barreiras arenosas que desenvolvem-se sem contato com os depósitos anteriores, resultando na formação de cristas adjacentes a baixos lamosos. Este tipo de feição é observado atualmente a norte foz do rio (VASCONCELOS, 2010).

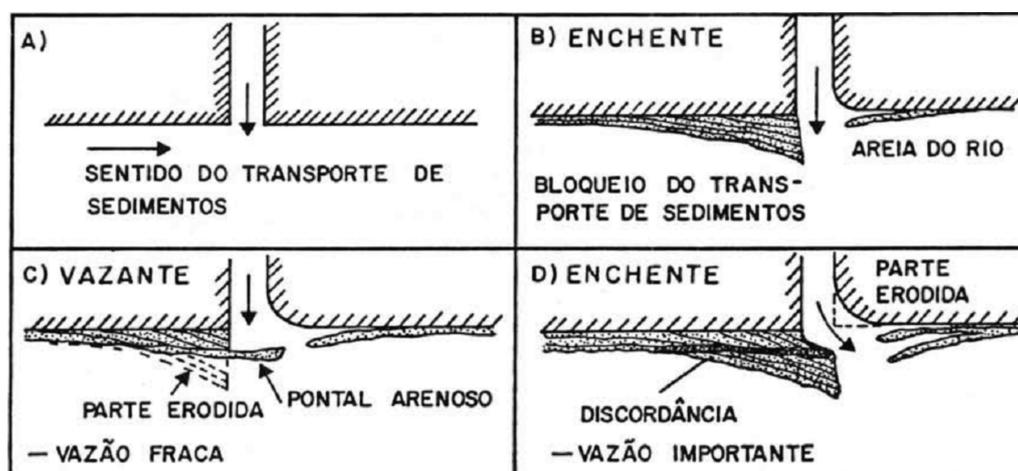


Figura 2.5: Esquema do mecanismo de bloqueio das areias e migração da desembocadura sob influência da deriva litorânea S-N e sazonalidade do fluxo fluvial. Modificado de MARTIN *et al.* (1993).

Através do estudo de rosas de transporte litorâneo baseado em refração de ondas, CASSAR e NEVES (1993) determinaram duas direções para a deriva: uma preferencial N-S, entre Atafona e Grussaí; e outra residual S-N, ao sul do Cabo de São Tomé e ao norte da desembocadura, em Gargaú (Figura 2.6).

A partir do estudo da distribuição mineralógica ao longo do curso fluvial e das praias a norte e sul da foz, GONÇALVES (2004) definiu três assembleias mineralógicas

presentes na região: uma proveniente do rio Paraíba do Sul, outra derivada da Fm. Barreiras e uma mistura das primeiras assembleias definida como das praias atuais. A partir das distribuições destas assembleias, a autora definiu o padrão da deriva litorânea para as regiões a norte e sul da foz do rio, apresentando resultados correspondentes ao que fora publicado por DIAS (1981) e CASSAR e NEVES (1993) (Figura 2.6).

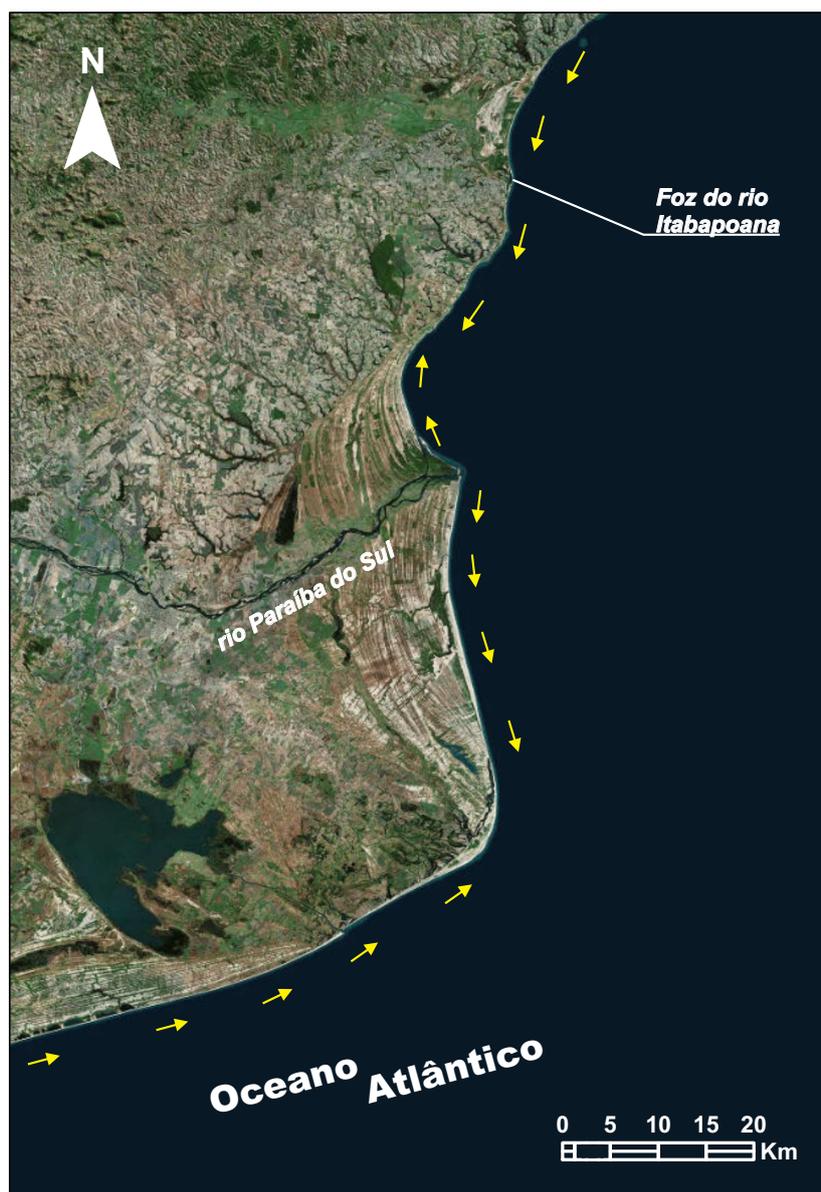


Figura 2.6: Esquema das correntes de deriva litorânea (setas em amarelo) predominantes na região do delta do Paraíba do Sul baseado nos estudos de rosas de transporte litorâneo de CASSAR e NEVES (1993) e distribuição de minerais pesados de GONÇALVES (2004).

Mais recentemente, SOUSA (2016) estudou assembleias de minerais pesados da

região localizada entre as desembocaduras do rio Paraíba do Sul e Itabapoana. A autora também identificou três assembleias mineralógicas: uma correspondente ao agrupamento mineralógico proveniente do rio Paraíba do Sul; outra relacionada aos minerais pesados encontrados próximos à foz do rio Itabapoana e à drenagem de Guaxindiba; e, uma mistura das anteriores, representante da porção central da área de estudo. Segundo interpretação da mesma, a distribuição destas assembleias implica numa deriva litorânea no sentido N-S, além da contribuição da descarga do rio Paraíba do Sul, que tem seus sedimentos depositados por ondas de tempestade de sul para norte.

SILVA (2017), também analisou suítes mineralógicas em cordões litorâneos fósseis da planície deltaica holocênica através do estudo de um setor a norte, e outros dois a sul do rio, sendo um adjacente ao mesmo (sul I) e outro meridional, nos arredores de Lagoa Salgada (sul II). Foi observado que o rio participou como principal fonte de sedimentos na construção do delta para os setores norte e sul I, com sua distribuição relacionada às correntes S-N e N-S, respectivamente. Enquanto que a construção do setor sul II estaria relacionada a correntes de deriva litorânea S-N, com fonte sedimentar independente do rio Paraíba do Sul.

Capítulo 3

Minerais Pesados: Aspectos sedimentológicos e propriedades magnéticas dos óxidos de Fe

Neste capítulo serão apresentados conceitos fundamentais que permeiam o presente trabalho. Estes são imprescindíveis para o entendimento das propriedades dos minerais magnéticos e suas relações com os demais minerais pesados, dos quais fazem parte. Também serão abordados aspectos relacionados aos mecanismos de transporte, deposição e concentração destes minerais em ambientes costeiros.

3.1 Mecanismos de transporte e de concentração de minerais pesados em ambientes de praia

Minerais pesados são derivados de rochas ígneas e metamórficas (fontes primárias), como também de rochas sedimentares ou sedimentos inconsolidados (fontes secundárias), em ambos os casos servindo como fonte para um ambiente deposicional proximal. Durante a deposição, os minerais pesados podem concentrar-se de maneira visualmente evidente, formando-se acúmulos destes, por vezes de potencial econômico, caracterizados como depósitos de *placer* (ADDAD, 2001).

A partir do intemperismo das fontes primárias, rios carregam os sedimentos ricos em minerais pesados até sua foz. Como exemplo ilustrativo desta afirmação, LOWRIGHT *et al.* (1972) discutiram que, ao longo do sistema fluvial de afluentes que desembocam no lago Erie, o grau de concentração destes minerais depende basicamente da disponibilidade mineral na fonte. Porém, foi notado pelos autores que, após alguns quilômetros de transporte longitudinal a partir da desembocadura flu-

vial, os processos sedimentares influenciados por correntes costeiras e ondas passam a exercer papel fundamental na concentração e distribuição mineral. Portanto, a partir da foz, diversos fatores influenciam no desenvolvimento dos depósitos, como a ação contínua das ondas, ventos e correntes costeiras combinados à geomorfologia da costa, mudanças nos níveis do mar e intemperismo pós-deposicional (HOU *et al.*, 2017).

Com a chegada dos sedimentos à praia através do aporte fluvial, estes são mobilizados ao longo da costa através da ação combinada das correntes e do espraiamento das ondas na face de praia, sendo este mecanismo conhecido como deriva litorânea (DOMINGUEZ *et al.*, 1983; KOMAR, 1998). Entretanto, a mobilidade dos minerais pesados é menor quando comparada a dos leves, como o quartzo – o que faz com que estes fiquem retidos mais facilmente em meio à mistura mineral que constitui os sedimentos arenosos. Isto impede que sejam transportados por longas distâncias a partir da sua fonte, o que impede o arraste destes da face de praia a *offshore*, favorecendo assim a concentração de minerais pesados em ambientes de praia.

De acordo com KOMAR e WANG (1984), o grau de concentração dos minerais pesados é proporcional à densidade e granulometria destes. Os minerais pesados possuem densidade maior (entre 4,5 e 5,5 g/cm^3) que a do quartzo ($\approx 2,65 g/cm^3$), e normalmente grãos com diâmetros menores que deste último. Estes autores mostraram, através do mecanismo de transporte seletivo proposto por SLINGERLAND (1977), que grãos menores e mais densos de minerais pesados requerem maior energia para que sejam mobilizados, uma vez que tendem a permanecer nos interstícios entre os grão maiores e menos densos dos minerais leves. Ademais, grãos menores demandam maior energia para serem retirados da posição de repouso, uma vez que possuem maior ângulo de pivotamento quando comparado ao ângulo de grão maiores (KOMAR, 2007) (Figura 3.1). Taxas de transporte relativo também são influenciadas pelos fatores granulométricos e de densidade, sendo o quartzo carregado a taxas maiores que grãos de ilmenita (que exibem menor mobilidade devido a sua mais alta densidade e menor tamanho médio de grão).

Logo, a formação de *placers* em ambientes costeiros funciona basicamente como uma bateia, onde os leves são removidos pelas oscilações da água, deixando uma enriquecida concentração de pesados. Segundo FORCE (1991), com a quebra de ondas na face de praia, o fluxo turbulento carrega os sedimentos à zona de espraiamento. Com o avanço a cive acima, a onda desacelera e os grãos são depositados de acordo com suas velocidades de decantação. Ao retornar em direção ao mar em fluxo laminar, a massa de água ganha novamente velocidade, conseqüentemente tendo maior capacidade erosiva. Com isso, os grãos maiores e menos densos projetados acima do leito sedimentar são removidos, e os grãos menores e mais densos deixados para

trás. Assim, os minerais pesados são concentrados na superfície da praia (Figura 3.2).

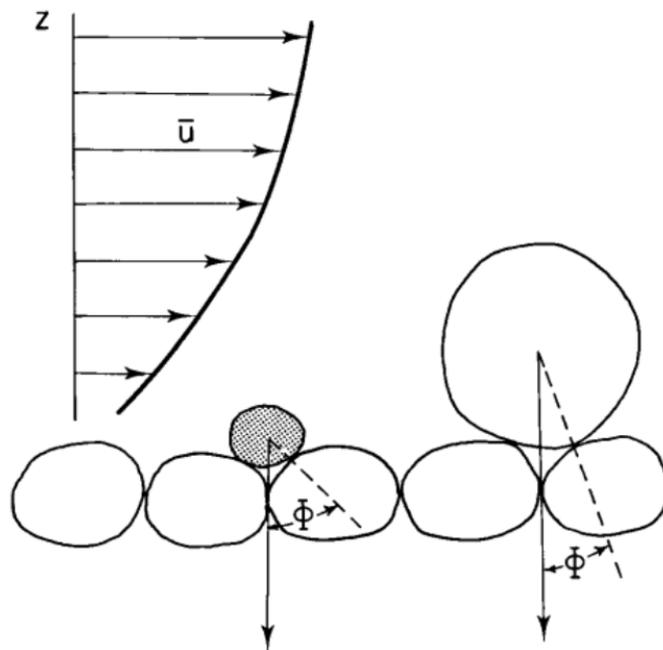


Figura 3.1: Efeitos da exposição parcial e da variação do ângulo de pivotamento (Φ) em relação a velocidade média do fluxo d'água (\bar{u}). Grão de mineral pesado (em cinza) em meio a um depósito de grãos com densidades e tamanhos variados. Modificado de KOMAR (2007).

Depósitos de minerais pesados frequentemente apresentam significativas concentrações de magnetita e outros óxidos e oxi-hidróxidos ferromagnéticos *lato sensu* (HATFIELD *et al.*, 2010). Um interessante estudo, em que se descreve a movimentação destas fases portadoras de Fe por meio da deriva litorânea na zona de espraiamento noroeste do Lago Erie (Canadá) foi conduzido por GALLAWAY *et al.* (2012). Neste trabalho, os autores concluíram que esta fração mineralógica era rapidamente enterrada sob os demais minerais pesados em condições de ondas fracas a moderadas. Contudo, em períodos de condição de maior energia, estes minerais são expostos, e, como a homogeneidade da granulometria e densidade do depósito impede que estes sejam ainda mais soterrados, torna-se possível a movimentação destes através da deriva litorânea.

Na seção a seguir, serão discutidos aspectos relativos às propriedades dos minerais magnéticos, que podem ser, em determinadas condições, ser identificados pela avaliação de parâmetros físicos a partir do emprego de técnicas de caracterização em mineralogia magnética.

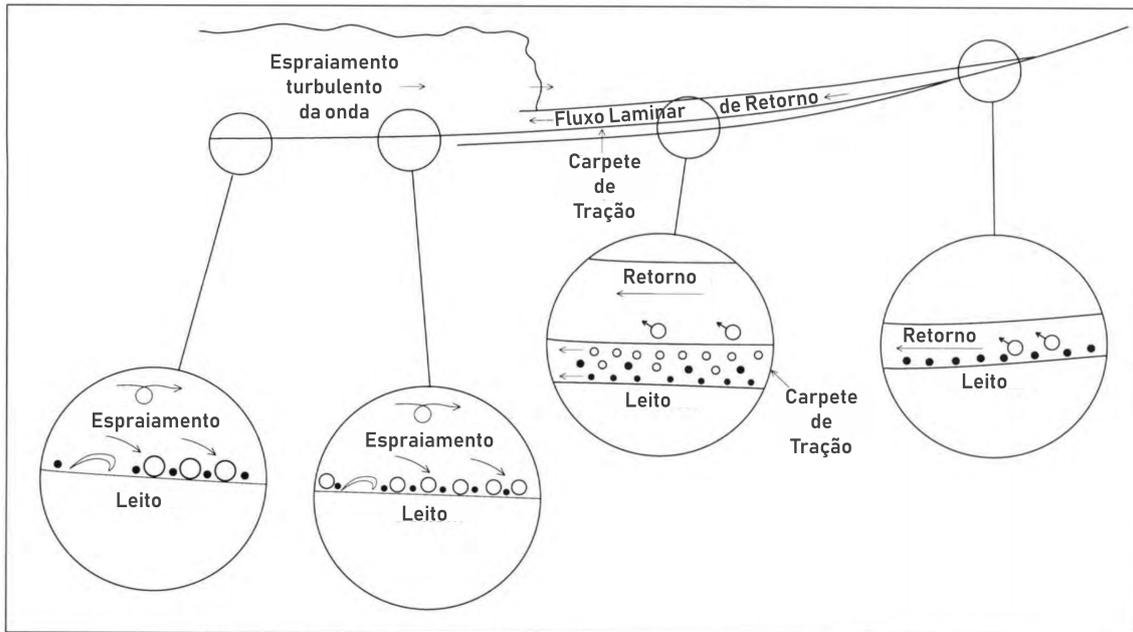


Figura 3.2: Diagrama contendo diversos estágios do processo de enriquecimento de minerais pesados na zona de espraiamento. Modificados de FORCE (1991).

3.2 Sobre as propriedades magnéticas dos minerais

O comportamento magnético dos materiais pode ser avaliado, para uma determinada condição térmica, a partir da resposta destes quando submetidos a um campo magnético aplicado em uma determinada direção. Este comportamento é determinado pela origem de seus dipolos e pela natureza da interação entre eles.

Dipolos magnéticos possuem natureza quântica, e têm origem no momentum angular dos elétrons pertencentes a íons ou átomos que compõem a matéria. O somatório dos momentos de dipolo ($\vec{\mu}_i$) por unidade de volume (V) de matéria é representado pelo vetor de magnetização \vec{M} :

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i. \quad (3.1)$$

O campo magnético pode ser expresso de duas maneiras: o campo aplicado (\vec{H}), dependente da corrente que o cria; e o campo induzido (\vec{B}), que depende tanto da corrente, quanto da magnetização do meio. A relação entre estas grandezas pode ser expressada por,

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \quad (3.2)$$

sendo $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} N/A^2$ a permeabilidade magnética no vácuo.

A resposta de um material à interação entre o campo aplicado \vec{H} e sua magnetização \vec{M} é representado por κ , a susceptibilidade volumétrica. Este escalar é definido por:

$$\kappa = \frac{M}{H}. \quad (3.3)$$

Como o campo H e a magnetização M são medidos em A/m a susceptibilidade volumétrica é uma grandeza adimensional, e sua unidade é o SI. Para se obter a susceptibilidade magnética normalizada pela massa χ , basta seguir a relação:

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho}, \quad (3.4)$$

onde ρ é a densidade em kg/m^3 , e χ é medida em m^3/kg .

No interior de um sólido, o vetor indução magnética \vec{B}_i é definida pela soma entre o campo aplicado \vec{H} e os campos criados pelos íons vizinhos ao ponto i . Portanto, de acordo com a magnetização e de suas interações internas a nível microscópico, os materiais são categorizados em cinco categorias.

O comportamento *diamagnético* é intrínseco a qualquer átomo. No entanto, devido à sua baixa magnitude, a magnetização só é ressaltada quando o material não possui dipolos permanentes. Além disso, com a aplicação de um campo magnético, este tipo de material produz um campo contrário àquele. Alguns exemplos deste tipo de comportamento são observados na água ($\chi \sim -0.9 \times 10^{-8} m^3/kg$), no quartzo ($\chi \sim -0.6 \times 10^{-8} m^3/kg$) e no carbonato de cálcio ($\chi \sim -0.5 \times 10^{-8} m^3/kg$).

Materiais *paramagnéticos* possuem momentos magnéticos permanentes, porém estes podem mudar de direção livremente sem influenciar os dipolos adjacentes, ou seja, a energia de intercâmbio entre estes é nula. Na ausência de um campo magnético, os momentos apresentam-se randomizados, uma vez que há predominância da agitação térmica. Com a aplicação de um campo, a orientação média dos dipolos destes materiais tende a se alinhar na direção do campo. A categoria dos materiais paramagnéticos possui magnetização positiva e de baixa intensidade, porém de maior magnitude que nos materiais diamagnéticos. Exemplos de minerais com este tipo de comportamento incluem os portadores de ferro, como a biotita ($\chi \sim 50 \times 10^{-8} m^3/kg$) e a ilmenita ($\chi \sim 100 \times 10^{-8} m^3/kg$) (MAHER, 2011).

O *ferromagnetismo lato sensu*, por sua vez, possui maior intensidade que o diamag-

netismo e o paramagnetismo, e, de maneira diferente a estes, pode exibir magnetização mesmo na ausência de um campo magnético, conhecida como magnetização remanente. Isto se dá devido ao fato de que nestes materiais ocorre interação de intercâmbio entre os *spins* eletrônicos vizinhos (Figura 3.3). Esta energia de troca é resultado da diferença eletrostática que ocorre entre elétrons contíguos em situações de paralelismo ou antiparalelismo (REZENDE, 1996).

Dentro desta categoria estão os chamados materiais *ferromagnéticos*. Este comportamento está associado aos elementos do grupo de transição do ferro, como o caso do ferro, níquel e cobalto puros, ou em ligas com outros elementos. A forte energia de interação destes materiais está relacionada tanto ao denso empacotamento da rede cristalina, assim como ao emparelhamento paralelo dos *spins* eletrônicos (REZENDE, 1996), o que permite respectivamente numa maior proximidade entre os momentos de dipolo e o não cancelamento destes (Figura 3.3a). Um exemplo desta categoria é o do ferro puro, que possui alta susceptibilidade magnética ($\chi \sim 200.000 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$).

No entanto outras configurações podem resultar da interação negativa entre os orbitais eletrônicos, ou seja, com a presença *spins* antiparalelos (Figura 3.3b e 3.3c). Isto ocorre devido à presença de elementos que intermedeiam a ligação química entre os átomos de momentos magnéticos, como no caso do *O* nos óxidos de ferro (REZENDE, 1996). No comportamento *antiferromagnético*, por exemplo, os átomos vizinhos possuem momentos magnéticos opostos uns aos outros, cancelando-se e resultando em um resultante de magnetização nula. No entanto, magnetizações de baixa intensidade podem ser produzidas em situações onde os momentos magnéticos estão levemente inclinados em relação aos vizinhos, o que é conhecido como ferromagnetismo “parasítico” (DUNLOP e ÖZDEMIR, 2001). Um exemplo deste tipo de antiferromagnetismo imperfeito ocorre na hematita ($\chi \sim 60 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$). O comportamento *ferrimagnético* por sua vez também possui momentos opostos entre si, porém com diferente intensidade, dando origem a uma magnetização resultante intensa, como a apresentada pela magnetita ($\chi \sim 50.000 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$) (EVANS e HELLER, 2003).

A susceptibilidade e a remanência magnéticas podem variar de acordo com diversos fatores relacionados às condições físico-químicas dos minerais. Uma importante variável é a dependência desses parâmetros em relação ao tamanho e forma dos grãos. Em tamanhos relativamente maiores, um cristal de mineral magnético divide-se em regiões de magnetização uniforme, conhecidas como domínios magnéticos, que são geradas para reduzir a energia magnética total do sistema. A divisa entre domínios magnéticos contíguos é conhecida como uma parede de domínio. Nestas paredes ocorre uma variação gradual da orientação dos momentos de dipolo. Este limite

pode deslocar-se de acordo com variações de temperatura ou de um campo externo aplicado sobre o material. Grãos que possuem este tipo de compartimentação são denominados como *multidomínio* (MD), e conseqüentemente comportam-se de maneira diferente que grãos menores, *monodomínio* (SD, *single domain*) que são uniformemente magnetizados e não possuem paredes de domínio (LIU *et al.*, 2012). Entre os dois estados de domínio mencionados existe um terceiro termo com limite pouco definido. Estes são conhecidos como *pseudomonodomínio* (PSD), e não possuem magnetização uniforme, exibindo assim transições de estados de magnetização mais complexos à medida que aumenta-se o tamanho da partícula, como do tipo “flower-like” para o tipo “vortex” (ROBERTS *et al.*, 2017; TAUXE *et al.*, 2018). Segundo EVANS e HELLER (2003), estes grãos são especificamente MD, mas possuem muitas das propriedades de assembleias de grãos SD.

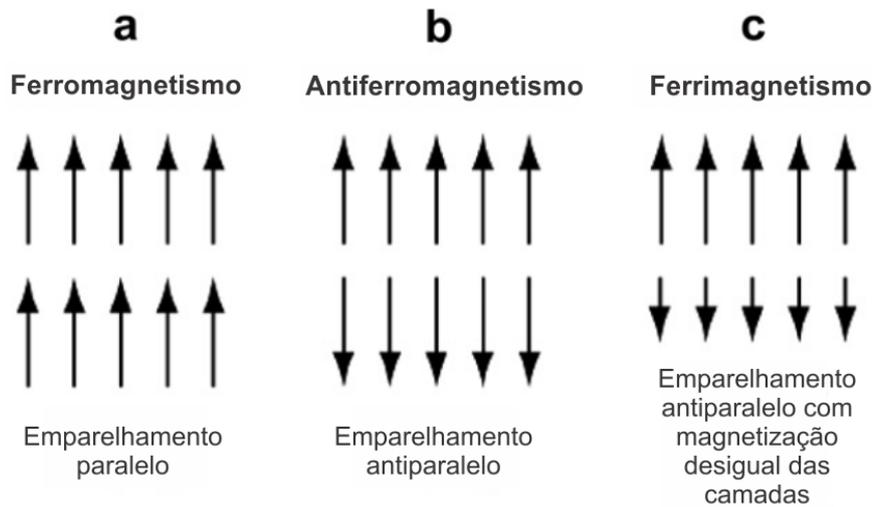


Figura 3.3: Diferentes comportamentos magnéticos e seus diferentes emparelhamentos. Ferromagnetismo (a), antiferromagnetismo (b) e ferrimagnetismo (c). Modificado de MAHER (2011)

Além desses, ainda há um quarto tipo de comportamento que ocorre em partículas SD abaixo de um tamanho crítico, e que é conhecido como *superparamagnetismo* (SP), em que os momentos magnéticos são constantemente desordenados por agitações térmicas num curto período de tempo, conhecido como *tempo de relaxação* (τ) (NÉEL, 1949). Apesar de não portarem remanência magnética, estas partículas podem contribuir significativamente para a susceptibilidade magnética (MAHER, 2011). Como partículas SP e MD possuem muitas similaridades em suas respostas magnéticas (devido às suas baixas estabilidades quando comparadas a domínios SD), é de grande importância a distinção destes dois primeiros tamanhos de partículas em estudos de magnetismo ambiental, uma vez que diferentes processos geológicos ditam a distribuição de grãos grosseiros e finos (LIU *et al.*, 2012).

Em termos granulométricos, grãos de magnetita, por exemplo, costumam ocorrer na fração argila ($<2 \mu m$) com domínios SP/SD e SD/PSD; na fração silte (16-32 μm), na faixa PSD/MD; enquanto que nas frações silte mais grosseira (32-63 μm) e areia ($>63 \mu m$) é comum a ocorrência de compartimentações MD (HATFIELD, 2014). Porém, minerais magnéticos também podem ocorrer como inclusões em clastos de outros minerais como o quartzo, tornando a relação simples entre domínio magnético e granulometria mais complicada. Diferentes minerais magnéticos possuem limites entre estados de domínio em tamanhos de grão distintos, como mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Correlação entre tamanhos de partículas equidimensionais e limites críticos inferior e superior do comportamento monodomínio (SD) à temperatura ambiente. Estes parâmetros são altamente variáveis e influenciados pelo formato da partícula mineral. Modificado de DUNLOP e ÖZDEMİR (2001).

Mineral	Tamanho Superparamagnético (SP) (μm)	Tamanho Monodomínio (SD) (μm)
Magnetita	0,025-0,03	0,05-0,084
Hematita	0,025-0,030	15

Variações no comportamento magnético dos minerais não são dependentes somente do tamanho das partículas, como também podem sofrer mudanças de acordo com a temperatura. Dentre as mais conhecidas propriedades magnéticas dependentes da temperatura estão as temperaturas de Curie (T_C), comum aos ferro- e ferromagnéticos; e de Néel (T_N), relativa aos antiferromagnetos. À medida que aumenta-se a temperatura, a magnetização do mineral diminui gradativamente devido à agitação térmica dos momentos. Quando um mineral encontra-se a temperaturas superiores àquelas, este passará a ter comportamento paramagnético, uma vez que a energia térmica ultrapassa a de interação magnética do sistema (LIU *et al.*, 2012). Diferentes minerais possuem temperaturas de T_C ou T_N específicas, como $T_C = 580 \text{ }^\circ \text{C}$ para a magnetita ou $T_N = 675 \text{ }^\circ \text{C}$ para hematita. Estas temperaturas também podem se alterar de acordo com variações estequiométricas, como substituição catiônica ou vacâncias na rede cristalina (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Fenômenos relacionados a anisotropia magnetocristalina também podem ocorrer a certas temperaturas. À temperatura de $T \sim 120 \text{ K}$, por exemplo, ocorre a transição de Verwey (T_V), quando a estrutura cristalina da magnetita se transforma de uma simetria cúbica ($T > T_V$) para monoclinica ($T < T_V$), consequentemente ocorrendo a mudança do eixo preferencial de magnetização (JACKSON *et al.*, 2011b). No caso da hematita, a $T \sim 260 \text{ K}$ ocorre a transição de Morin (T_M), que marca a mudança de um comportamento antiferromagnético imperfeito (ferro-

magnetismo parasítico) para um paralelismo perfeito dos momentos. Desta forma ocorre uma brusca redução da magnetização remanente, restando apenas uma magnetização resultante relativa a defeitos na estrutura cristalina do mineral ou devido a substituição por cátions não magnéticos (*defect antiferromagnetism*) (BOWLES *et al.*, 2010). No entanto, variações destas temperaturas de transição podem ocorrer devido ao tamanho das partículas ou estado de oxidação destes minerais (ÖZDEMIR *et al.*, 1993, 2008).

Mudanças nos padrões estequiométricos dos minerais ferromagnéticos também afetam suas propriedades magnéticas. Os principais minerais magnéticos terrestres são os óxidos de ferro e titânio, e a composição destes pode ser representada em um diagrama ternário do sistema Fe-Ti. Neste diagrama, os vértices são representados pelo Fe^{2+} no canto esquerdo inferior, Fe^{3+} no canto inferior direito, e Ti^{4+} no topo (Figura 3.4). Dentre as séries de soluções sólidas dos óxidos de Fe-Ti, as mais relevantes para os estudos de magnetismo são as das *titanomagnetitas* (TM) e *titanohematitas* (ou hemoilmenitas). Variações ao longo das retas que representam estes sistemas de solução sólida refletem o grau de substituição por Ti em suas redes cristalinas. No caso das titanomagnetitas, esta quantia é representada por “x”, ao passo que nas titanohematitas é retratado por “y”. Valores destes parâmetro variam entre 0 (magnetitas ou hematitas) e 1 (uvoespínélios ou ilmenitas) (FRANKE *et al.*, 2007).

Minerais da série das titanomagnetitas ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$) possuem estrutura cristalina do espínélio. Nesta rede há dois tipos de sítios catiônicos. A sub-rede A, onde ocorre uma coordenação tetraédrica com quatro ânions de O^{-2} ao redor do cátion; e, a sub-rede B, em coordenação octaédrica com seis ânions de oxigênio. Portanto, a propriedade magnética das titanomagnetitas é controlada pela energia de intercâmbio entre estas duas sub-redes, onde a célula unitária consiste em íons Fe^{+3} no sítio A, e íons Fe^{+3} e Fe^{+2} no sítio B (BUTLER, 1998). Desta maneira os íons trivalentes cancelam-se, sendo os íons bivalentes responsáveis pela magnetização das magnetitas. Com a substituição progressiva dos íons Fe^{+3} por Ti^{+4} — que não possui momento magnético —, íons Fe^{+2} ocupam os demais sítios para que as cargas permaneçam balanceadas, resultando assim no mineral antiferromagnético uvoespínélio em $x = 1$ (TAUXE *et al.*, 2018).

No caso do sistema hemoilmenítico ($\text{Fe}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) a progressiva substituição por Ti^{+4} tem efeitos mais complexos nas propriedades magnéticas que não ocorrem de maneira linear. Entre $0 \leq y \leq 0,5$ os cátions de ferro e titânio distribuem-se desordenadamente ao longo dos planos basais da estrutura romboédrica, possuindo comportamento antiferromagnético com ferromagnetismo parasítico, como ocorre na hematita. No entanto, com valores de y superiores a 0,5, os cátions de Ti^{+4} passam a ocupar planos intercalados aos de Fe^{+2} , resultando em um comportamento

ferrimagnético com maior magnitude de magnetização em $y = 0,7$ (DUNLOP e ÖZDEMIR, 2001). No entanto, em composições com substituição de titânico acima de 0,8, titanohematitas são paramagnéticas à temperatura ambiente (BUTLER, 1998). Estas variações composicionais também provocam importantes mudanças nas temperaturas de transição destes minerais a baixas temperaturas, uma vez que refletem mudanças drásticas no comportamento magnético ao longo do sistema de solução sólida. Estas relações de fases têm sido amplamente estudadas ao longo de décadas (e.g. BROWN *et al.*, 1993; ISHIKAWA e AKIMOTO, 1957; MCENROE *et al.*, 2007; SHIRANE *et al.*, 1962), possibilitando uma delimitação cada vez mais precisa dos campos das propriedades magnéticas que estão compiladas em um diagrama de fases publicado por BURTON *et al.* (2008).

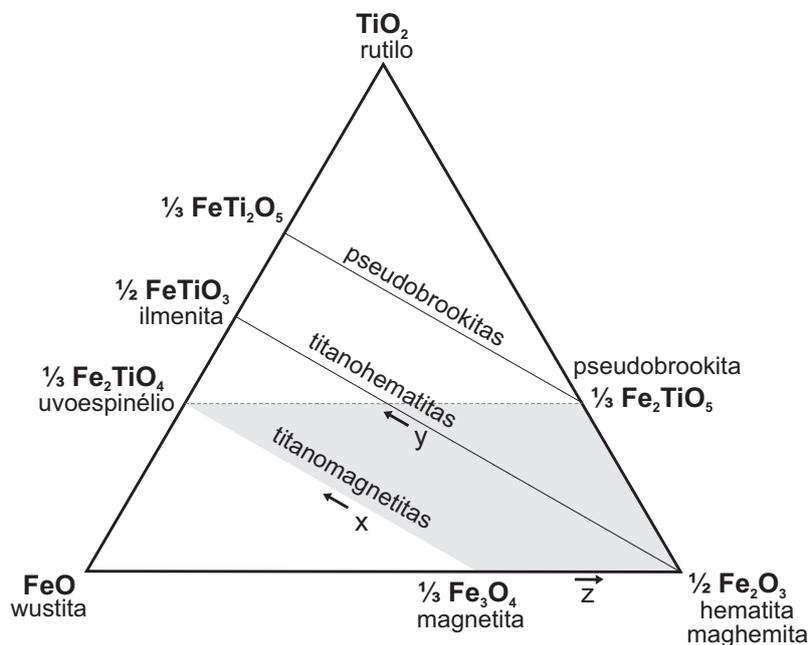


Figura 3.4: Diagrama ternário contendo séries de soluções sólidas das titanohematitas (y) e titanomagnetitas (x). Linha tracejada horizontal indica o grau de oxidação (z) das titanomagnetitas, resultando em composições no campo das titanomagnetitas (área sombreada). Modificado de DUNLOP e ÖZDEMIR (2001).

Capítulo 4

Procedimentos Experimentais

Neste capítulo, discutiremos acerca dos critérios adotados para a coleta de amostras de areia na faixa delimitada pelos rios Paraíba do Sul (RJ) e Itabapoana (ES), e para a preparação dos espécimes para análise (secagem, quarteamento, separações por densidade e magnética). Também, serão abordados os fundamentos envolvidos nas técnicas experimentais utilizadas para caracterização da mineralogia magnética, de acordo com a representação esquemática para a sequência de etapas experimentais disposta na Figura 4.1 abaixo.

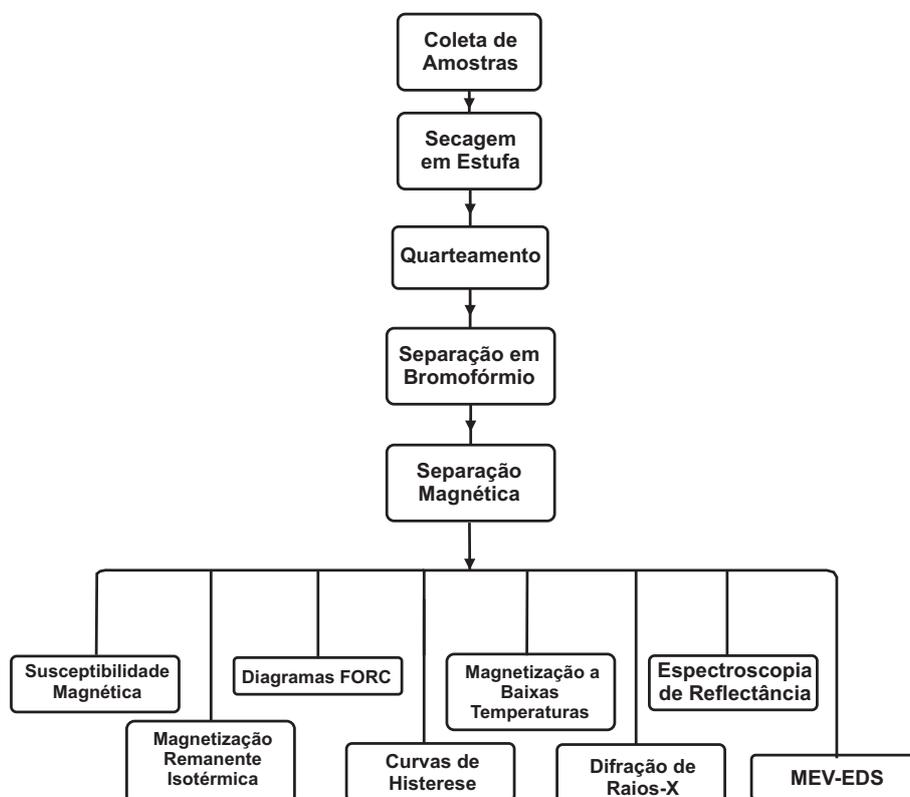


Figura 4.1: Fluxograma das etapas de preparação de amostras e de caracterização realizadas neste trabalho.

4.1 Amostragem e Preparação de Amostras

4.1.1 Trabalhos de campo: coleta de material entre os rios Paraíba do Sul (RJ) e Itabapoana (ES)

Este projeto de pesquisa contou com duas campanhas de campo, realizadas respectivamente em dezembro de 2017 e julho de 2018, em faixa costeira delimitada pelos rios Paraíba do Sul (RJ) e Itabapoana (ES). Previamente à esta etapa, foram identificadas áreas com maior probabilidade de ocorrência de acumulações de minerais pesados com base em trabalhos anteriores realizados na região, e identificação através de imagens de satélite, disponíveis em plataformas como *Google Earth* e *Bing Maps*. Exemplos destes locais podem ser observados na Figura 4.2.

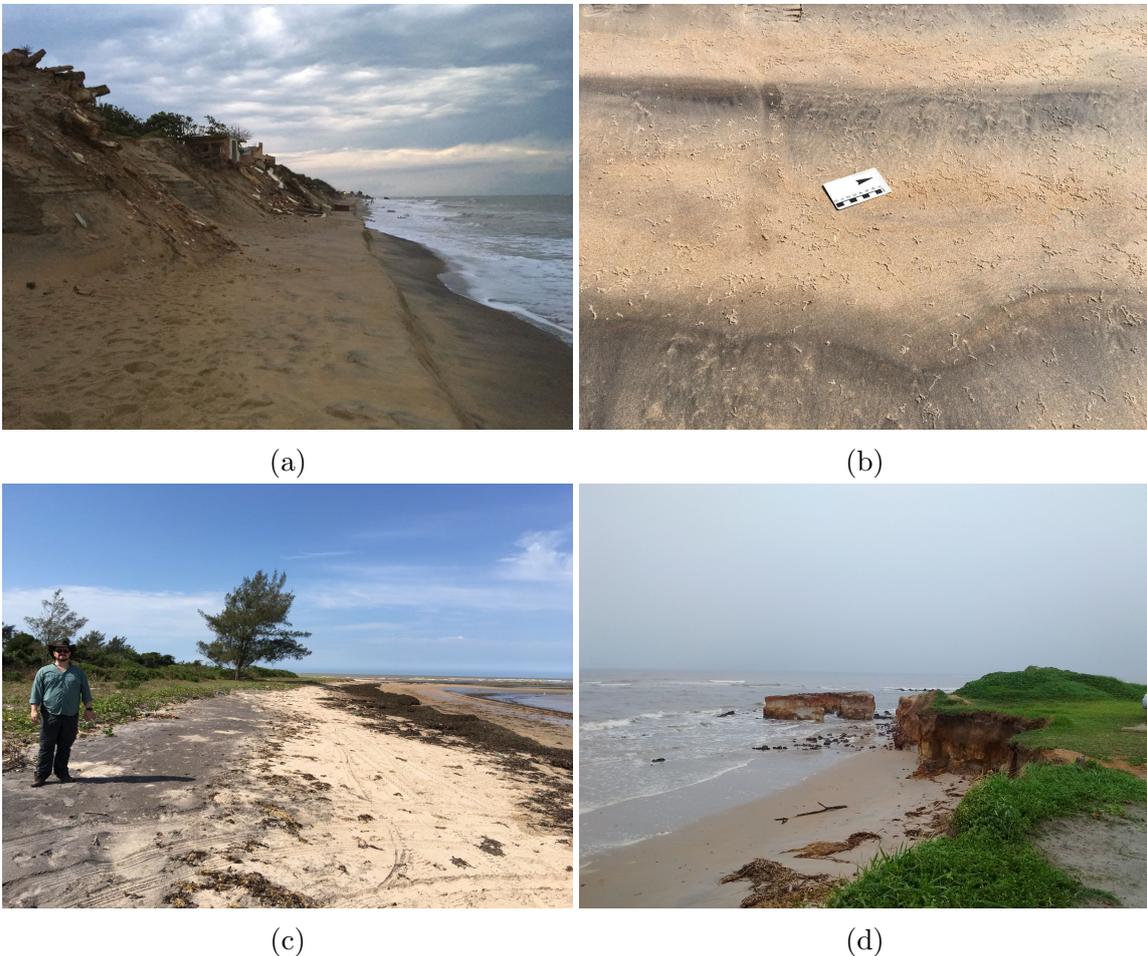


Figura 4.2: Fotos de concentrações de minerais pesados e aspectos morfológicos da área de estudo. (a) Praia de Atafona (São João da Barra, RJ) sob ação de processos erosivos, onde podem ser observadas concentrações de minerais pesados em face de praia. (b) Concentrações de minerais pesados em marcas de ondas, face de praia do ponto P5. (c) Concentrações de minerais pesados em pós-praia do ponto de amostragem P9. (d) Falésias vivas da Fm. Barreiras (ponto de amostragem P11).

A amostragem (sedimentos arenosos) foi feita em onze pontos distintos (Tabela 4.1 e Figura 4.3), onde foi possível a identificação de concentrações de minerais pesados, e de distribuição aproximadamente regular ao longo desta faixa. Para cada ponto de amostragem foram coletados cerca de 5 kg, por meio de um tubo de PVC para que não houvesse contaminação dos espécimes com óxidos de ferro provenientes de materiais metálicos. A primeira coleta de amostras compreendeu os pontos de amostragem P1 e P11. A amostra do ponto P1 foi coletada em uma planície interdunar de antigas dunas frontais, que fazem parte do conjunto de cordões litorâneos a sul da sede municipal de São João da Barra (*ca.* 2 km do litoral). A amostra P11 foi coletada em face de praia, no sopé de falésias da Fm. Barreiras, na localidade de Ponta do Retiro.

As demais amostras, referentes à segunda campanha de campo, foram todas coletadas em praias atuais, na faixa costeira delimitada pelos rios supracitados. As amostras dos pontos de amostragem P2, P3, P4, P5, P6, P7 e P12 foram colhidas em zonas de face de praia, sendo as duas primeiras na região da planície costeira do rio Paraíba do Sul, e as demais a norte, próximas às falésias do Grupo Barreiras. As amostras dos pontos P8 e P9 foram coletadas em ambiente de pós-praia, provavelmente depositados após eventos de nível marinho mais alto que o habitual e/ou por eventos de tempestade.

Tabela 4.1: Localização dos pontos de amostragem em coordenadas UTM.

Amostra	Coordenadas UTM (Zona 24K)	
	Leste (m)	Norte (m)
P1	288151	7604511
P2	291495	7606706
P3	286370	7615085
P4	288289	7624881
P5	289702	7626492
P6	290383	7627322
P7	291935	7629925
P8	292666	7631945
P9	294118	7633181
P11	296517	7636669
P12	296613	7641292

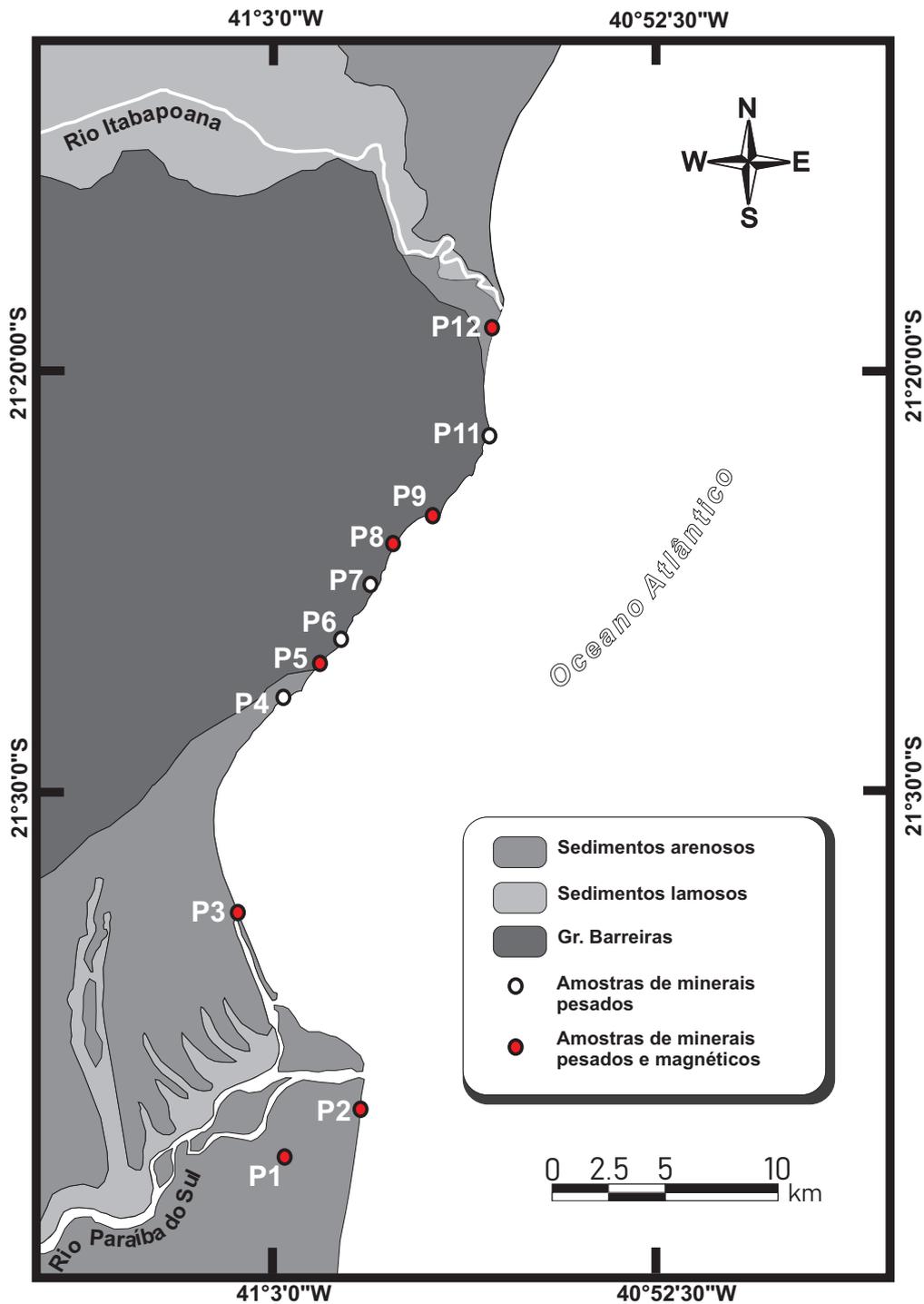


Figura 4.3: Mapa contendo os pontos de amostragem de sedimentos na região compreendida entre o delta do rio Paraíba do Sul e o rio Itabapoana.

4.1.2 Preparação de amostras

O procedimento de preparação de amostras para as etapas subsequentes deste trabalho foi realizado no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC). As amostras recolhidas em campo foram secas em estufa à temperatura de 60° C durante

um período de 24 h. Posteriormente estas foram quarteadas (processo de redução da amostra inicial em partes menores com distribuição composicional similar) em porções com massa em torno de 500 g. Após esta etapa, as amostras foram submetidas a procedimentos de preparação distintos, visando a separação das frações mineralógicas que apresentassem comportamento ferromagnético; tais etapas foram as seguintes:

- i. Separação por densidade: Foi realizada uma separação por densidade por meio de imersão das amostras em solução de bromofórmio (CHBr_3 - densidade de $2,84 \text{ g/cm}^3$), resultando em fracionamento por submersão de fases mais densas (minerais pesados) e menos densas, por flutuação (no caso de minerais leves). O processo de separação foi realizado em um funil de separação que continha este fluido, conforme metodologia proposta por MANGE e MAURER (2012). Como pode ser observado pela Figura 4.4a, os sedimentos secos foram despejados e agitados com o auxílio de um bastão de vidro e, após a separação das fases, o registro contido na base do funil era aberto, permitindo com que os minerais mais densos fossem despejados em um filtro de papel sobre um funil encaixado num erlenmeyer. Em seguida, as amostras separadas foram então lavadas com álcool etílico ($92,8^\circ \text{ INPM}$), e colocadas novamente em estufa à temperatura de 60° C por um período de 24 h.
- ii. Separação magnética: a partir das amostras obtidas pelo processo supracitado, realizou-se a separação magnética do conteúdo mineralógico de comportamento ferromagnético das frações de maior densidade por meio de um ímã de ferrite, para a preparação de amostras a serem usadas nos estudos de difração de raios-X, espectroscopia de reflectância, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), curvas de magnetização a baixas temperaturas, curvas de histerese, diagramas “first-order reversal curves” (FORC), curvas de magnetização remanente isotérmica (MRI) e susceptibilidade magnética. Para que não houvesse perda de fases de menor susceptibilidade magnética, as amostras foram também submetidas a um método adicional de separação magnética, com o emprego de um separador magnético isodinâmico do tipo Frantz (S.G. Frantz CO., USA) (Figura 4.4b), sob inclinações longitudinal e lateral de 25° e 15° , respectivamente, e correntes de operação de 0,3 e 0,5 A. Todo o conteúdo residual desta combinação de processos de separação magnética foi descartado, e o material selecionado, referente a cada ponto de amostragem, representa o conjunto de amostras separadas magneticamente, empregadas em diferentes etapas experimentais deste trabalho.
- iii. Amostras em pó: é importante aqui enfatizar que as amostras submetidas a

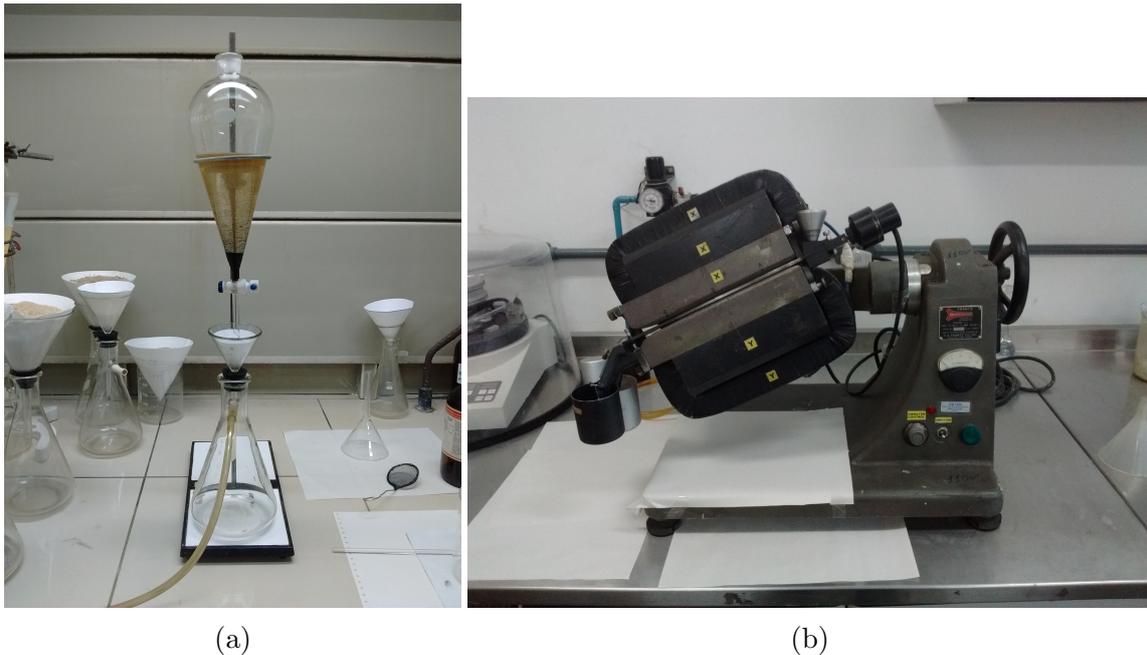


Figura 4.4: (a) Arranjo utilizado para fracionamento de amostras com uso de funil de separação, onde minerais pesados afundam e leves flutuam quando imersos em Bromofórmio. (b) Separador magnético Frantz, utilizado para fracionamento a diferentes amperagens.

medidas de difração de raios-X (DRX; vide seção 4.2.6) passaram por um procedimento de preparo adicional, tendo sido moídas em um moinho de disco vibratório da marca *Retsch*, a fim de se obter uma amostra em pó, adequada para este tipo de análise.

4.2 Técnicas Experimentais

4.2.1 Susceptibilidade Magnética

Conforme discutido na seção 3.2, a susceptibilidade magnética é uma medida do quão facilmente um material pode ser magnetizado (THOMPSON e OLDFIELD, 1986), dada a aplicação de um campo magnético. Devido à diferença da ordem de magnitude na intensidade da magnetização induzida entre minerais ferrimagnéticos e outros constituintes (e.g., minerais antiferromagnéticos, paramagnéticos, e diamagnéticos), χ é correntemente utilizada como um proxy aproximado para a abundância de minerais ferrimagnéticos, independente da granulometria e composição (MAXBAUER *et al.*, 2016a).

Para a detecção de grãos minerais que apresentam comportamento superparamagnético — o que é de frequente ocorrência, dado que partículas SP correntemente

ocorrem em solos e paleossolos (OLDFIELD, 2007) —, um dos tipos de medida de maior aplicação em estudos de magnetismo ambiental é a da susceptibilidade magnética dependente da frequência ($\chi_{DF\%}$), e que é determinada pela equação:

$$\chi_{DF\%} = \left(\frac{(\chi_B - \chi_A)}{\chi_B} \right) \times 100, \quad (4.1)$$

onde χ_B e χ_A são as susceptibilidades a baixa e alta frequência medidas através do susceptibilímetro, respectivamente. Como o tempo de relaxação (τ) das partículas SP é muito rápido (da ordem de 10^{-9} s), a χ_{DF} explora esta dependência temporal comparando a magnetização obtida nas duas frequências (ω). Sendo assim, χ_A resultará em $(1/\omega) < \tau$, onde o grão aparenta ter um comportamento de uma partícula de maior granulometria (DEARING *et al.*, 1996).

As amostras preparadas para medidas de magnetismo mineral foram medidas em um susceptibilímetro MFK1-FA Kappabridge (AGICO, República Tcheca) em modo estático, pertencente ao Laboratório de Paleomagnetismo do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG-USP). Para as medidas de χ_{DF} foram aplicadas frequências de 976 Hz e 15.616 Hz para χ_B e χ_A , respectivamente. Como as medidas realizadas por DEARING *et al.* (1996) e diversos trabalhos de magnetismo ambiental foram adquiridas por meio do instrumento Bartington MS-2 a frequências de 465 e 4.650 Hz (χ_B e χ_A , respectivamente), HROUDA (2011) propôs a seguinte equação para comparação da χ_{DF} entre as medidas destes dois instrumentos:

$$\chi_{FB} = \left(\frac{\ln 10}{\ln f_A - \ln f_B} \right) \times \chi_{DF}, \quad (4.2)$$

onde f_A e f_B , são a alta e baixa frequência utilizada pelos instrumentos. Para medidas realizadas com o susceptibilímetro Bartington MS-2, $\chi_{FB} = \chi_{DF}$. Para outros instrumentos, χ_{FB} irá variar de acordo com as frequências utilizadas durante as medições.

4.2.2 Magnetização Remanente Isotérmica (MRI)

Para uma determinada amostra com conteúdo ferromagnético *lato sensu* (com uma ou mais fases magnéticas, presentes em diferentes concentrações e coercividades), é possível avaliar-se, sob determinadas condições, o comportamento de sua magnetização através da aquisição de curvas de magnetização remanente isotérmica (MRI). Estas curvas são obtidas a partir de amostras cuja MRN foi eliminada por desmagnetização por campos alternados. A MRI pode ser obtida a partir da indução de

magnetização pela aplicação de um campo uniaxial, a passos progressivamente crescentes e de acordo com pulsos de 1 ms de duração, através de um magnetizador do tipo “pulse” – em que energia elétrica é armazenada por meio de um banco de capacitores, e descarregado através de um solenoide ao redor da amostra que se encontra inserida em um porta amostras, desprovido de partículas magnetizáveis. Após cada passo de indução, a magnetização remanente (M_r) é medida, compondo assim a curva de MRI. Tais curvas vêm se revelando na literatura com uma relevante ferramenta não-destrutiva para a investigação dos tipos minerais e espectros coercivos de amostras de rochas e sedimentos (DUNLOP e ÖZDEMIR, 2001). Por exemplo, minerais ferromagnéticos atingem valores de saturação (SMRI), a campos da ordem de 0,2 a 0,4 T, enquanto que minerais antiferromagnéticos alcançam a SMRI a campos de 1,5 a 2 T (titanohematitas) ou > 5 T (goethita) (LANZA e MELONI, 2006; ROBERTSON e FRANCE, 1994).

ROBERTSON e FRANCE (1994), observaram experimentalmente que a curva de aquisição da MRI distribuídos numa matriz não magnética possui a forma de uma função log-gaussiana cumulativa (CLG). Em outras palavras, o espectro de coercividade é reflexo de qualquer fase mineral magnetizável que se apresente, em uma amostra, em uma distribuição de tamanhos de grão do tipo log normal. De acordo com estes autores, a função CLG é descrita por três parâmetros: (i) $H_{1/2}$ - que equivale ao campo magnético aplicado correspondente à metade da magnetização remanente isotérmica de saturação ($SMRI$), e que é distinguível para diferentes fases minerais e independente da concentração mineral na amostra; (ii) a altura da função CLG, correspondente à SMRI, dependente da concentração mineral; e (iii) o parâmetro de dispersão (DP) – que reflete a dispersão aparente das coercividades aparentes dos domínios presentes na fase mineral magnetizável em questão, e que também independe da concentração. A presença de mais de uma fase mineral poderia então ser verificada por intermédio de um ajuste de curva, resultante de uma combinação linear de funções CLG. Assim, estimativas acerca do tipo, tamanho do grão e concentrações das fases podem ser discriminadas.

Mais recentemente, MAXBAUER *et al.* (2016b) apresentaram o programa MAX UnMix (<http://www.irm.umn.edu/maxunmix>), que se trata de um aperfeiçoamento para identificação de diferentes fases magnéticas através das curvas de MRI, levando em conta contribuições anteriores (e.g. EGLI, 2003; HESLOP *et al.*, 2002; KRUIVER *et al.*, 2001; ROBERTSON e FRANCE, 1994). Dentre estas contribuições está o trabalho realizado por KRUIVER *et al.* (2001), no qual é proposto o uso do gradiente da curva de aquisição (GAP, do inglês *Gradient Acquisition Plot*), obtida pela derivada da curva CLG, através do qual é possível determinar os parâmetros $\log(H_{1/2})$ e DP . Também é importante ressaltar a introdução da função

SGG (*Skewed Generalized Gaussian*) como importante variável para a decomposição CLG, proposta por EGLI (2003). Esta função leva em conta que amostras naturais não exibem uma distribuição lognormal, uma vez que minerais magnéticos podem exibir assimetria negativa devido a uma série de fatores, tais como o tamanho e alongação de partículas, interações magnetoestáticas, ativação termal e dependência da granulometria pela coercividade (HESLOP, 2015). Além da reunião destes conceitos, o programa MAX UnMix permite a obtenção da contribuição relativa de cada uma das componentes à magnetização total da amostra. Para isto são obtidas as contribuições observadas (*CO*) e extrapoladas (*CE*), respectivamente. No caso da saturação total da amostra, os valores de *CO* e *CE* serão iguais, enquanto que para amostras contendo minerais com coercividades mais altas que o campo máximo aplicado, o parâmetro *CE* fornecerá a contribuição das componentes não saturadas.

Parâmetros de MRI

Através das análises de curvas MRI, é possível obter alguns parâmetros adicionais, de grande utilidade em estudos de mineralogia magnética. Um dos mais utilizados é o *S-ratio*, definido por $MRI_{-0,3T}/SMRI$ ou por $(SMRI - MRI_{-0,3T})/2$, segundo BLOEMENDAL *et al.* (1992). Através deste, pode-se determinar a concentração relativa entre os componentes antiferromagnéticos de alta coercividade (e.g. hematita, goethita) e ferrimagnéticos de baixa coercividade (e.g. magnetita, titanomagnetitas) em amostras geológicas, onde valores próximos à unidade caracterizam maior proporção destes últimos tipos minerais, e vice-versa. No caso da *HIRM* (*Hard Isothermal Remanent Magnetization*), calculada por $(SMRI + MRI_{-0,3T})/2$, é possível obter informações relativas à remanência magnética mantida pela amostra, sendo útil na determinação da concentração de minerais de alta coercividade (e.g. hematita, goethita) (LIU *et al.*, 2012).

Com o intuito de reduzir ambiguidades referentes a estas duas medidas, LIU *et al.* (2007) propuseram o uso do parâmetro denominado *L-ratio*, definido por $(SMRI + MRI_{-0,3T})/(SMRI + MRI_{-0,1T})$. Segundo os autores, o *S-ratio* e *HIRM* só podem ser interpretadas convencionalmente quando o *L-ratio* é relativamente constante. Porém, quando variável, este parâmetro é indicativo de variações da distribuição granulométrica ou do grau de substituição isomórfica presente nos minerais de alta coercividade, que podem refletir variações na proveniência sedimentar.

As curvas MRI discutidas no presente trabalho foram obtidas sob supervisão da Profa. Dra. Marcia Ernesto e pelo técnico de laboratório Giovanni Moreira, do Laboratório de Paleomagnetismo do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG-USP), por intermédio de um mag-

netizador do tipo “pulse” *MMPM-10* (*Magnetic Measurements, USA*) e um magnetômetro *spinner JR-6A* (Agico, República Tcheca). Ao todo, foram realizados, para um total de sete amostras, 46 passos de magnetização, sendo estes: de 0 a 50 mT (em passos de 5mT), de 50 a 100 mT (em passos de 10 mT), de 100 a 300 mT (em passos de 20 mT), de 300 a 500 mT (em passos de 50 mT), de 500 a 1000 mT (em passos de 100 mT), de 1000 a 3000 mT (em passos de 200 mT), 3500 e 4000 mT.

4.2.3 Curvas de Histerese

Muitos fatores presentes nos materiais naturais afetam a resposta de uma determinada amostra ao campo magnético aplicado, o que inclui a mineralogia, tamanho e morfologia das partículas, bem como a estrutura de domínio e as interações entre elas. Através das chamadas *curvas de histerese*, a contribuição individual destas variáveis pode ser separada, e informações dependentes da estrutura mineral, como estado de stress, estruturas de domínio, granulometria e mineralogia magnética podem ser obtidas rapidamente (EVANS e HELLER, 2003; TAUXE *et al.*, 1996).

Para a aquisição de curvas de histerese, aplica-se à uma determinada amostra um campo magnético uniaxial, definido arbitrariamente como positivo, $+H$, progressivamente crescente. Assim que este atinge um valor $+H_s$, correspondente ao valor do campo necessário para que seja atingida a saturação (M_s) da amostra, a magnetização da amostra torna-se paralela à direção do campo aplicado. Posteriormente, a amostra é submetida a um campo contrário ($-H_s$) à sua magnetização até que a saturação seja novamente atingida ($-M_s$). Por fim, inverte-se novamente o campo, até o valor $+H_s$ que seja atingido mais uma vez, fechando-se o ciclo (Figura 4.5).

Através deste procedimento, é possível a obtenção de diversos parâmetros de interesse para a caracterização mineralógica. Dentre estes, os mais comuns são: *campo de saturação* (H_s), que corresponde ao campo necessário para a saturação de todos minerais magnéticos da amostra; a *magnetização de saturação* (M_s), correspondente ao valor de magnetização da amostra quando esta se encontra saturada; e a *magnetização remanente de saturação* (M_{rs}), referente à magnetização residual paralela ao campo H_s que alguns minerais preservam quando o campo aplicado for nulo ($H = 0$). Para que o valor de magnetização da amostra torne-se novamente nulo ($M = 0$) é preciso aplicar um campo $-H_c$ na direção oposta ao campo antes aplicado, denominado *campo de coercividade*. Porém, para que a amostra permaneça desmagnetizada na ausência de um campo magnético, é necessário que um campo $-H_{cr}$, denominado *campo de coercividade de remanência*, seja aplicado (Figura 4.5) (LANZA e MELONI, 2006). Numa assembleia de minerais ferromagnéticos SD, a

aquisição de M_{rs} é facilmente alcançada, e a desmagnetização requer campo aplicado de maior módulo na direção oposta. No entanto, amostras constituídas de grãos MD possuem magnetização remanente mais baixa devido às imperfeições que ocorrem na rede cristalina, fazendo com que as paredes dos domínios magnéticos se desloquem e permaneçam em mínimos energéticos. Conseqüentemente, baixas energias são suficientes para que ocorra a desmagnetização dessas amostras (BUTLER, 1998). As razões M_{rs}/M_s (*squareness*) e H_{cr}/H_c , são geralmente utilizadas como indicadores dos domínios minerais. No caso da magnetita, altos valores de M_{rs}/M_s ($>0,5$) indicam presença de pequenos grãos SD, e baixos valores ($<0,1$) são característicos de grãos MD (TAUXE *et al.*, 1996).

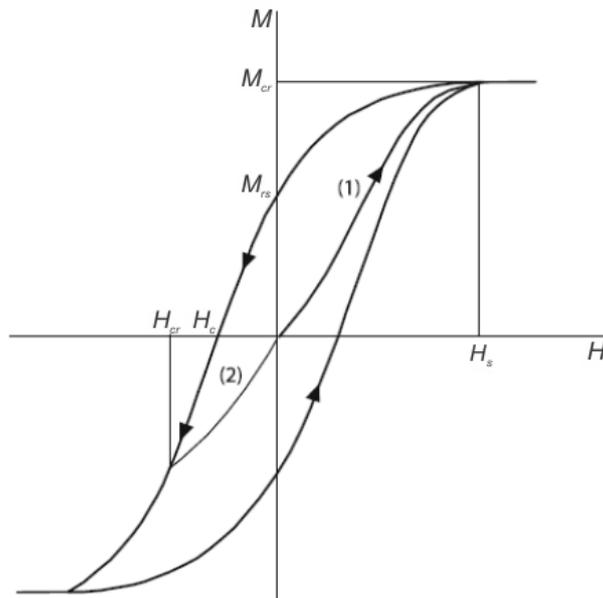


Figura 4.5: Curva de histerese. (Modificado de LANZA e MELONI (2006)).

Para este trabalho, foram medidas sete curvas de histerese à temperatura ambiente, sob campos aplicados variando entre ± 1 T a passos de 5 mT, mediante um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) MicromagTM 3900 (*Princeton Measurements Corporation*, USA). Para a remoção das contribuições dos componentes paramagnéticos, foi aplicada correção do gradiente das curvas através do programa HystLab (PATERSON *et al.*, 2018), assumindo-se assim a saturação das amostras em torno de 700 mT. As medidas de histerese foram realizadas no Centro Oceanográfico de Registros Estratigráficos (CORE) do Instituto Oceanográfico da USP (IO-USP).

4.2.4 Diagramas FORC

DAY *et al.* (1977), propôs o uso de um diagrama onde as razões M_{rs}/M_s e H_{cr}/H_c são plotadas para a determinação dos estados de domínio presentes numa amostra. Este gráfico, posteriormente denominado “*Day-plot*”, tem sido largamente utilizado para este tipo de interpretação. Todavia, segundo alguns autores (e.g. LIU *et al.*, 2012; ROBERTS *et al.*, 2018; TAUXE *et al.*, 2002) os dados apresentados por esta abordagem podem ser ambíguos, principalmente em amostras naturais contendo assembleias de minerais variados com diferentes estados de domínio presentes; outros fatores também podem ocasionar em interpretações errôneas, tais quais a anisotropia magnetocristalina, a estequiometria mineral, oxidações superficiais, interações magnetostáticas e geometria das partículas.

Diante destas considerações, ROBERTS *et al.* (2014) propõe que a determinação de diferentes fases e domínios magnéticos sejam realizados através da interpretação de diagramas FORC (*sigla em inglês para “curvas de reversão de primeira ordem”*) (MAYERGOYZ, 1986; PIKE *et al.*, 1999; ROBERTS *et al.*, 2000). Estes diagramas são calculados a partir de uma série de curvas de histerese parciais, geradas a partir dos seguintes passos: inicialmente, satura-se a amostra em meio a um forte campo aplicado H_s e, posteriormente, reverte-se a direção do campo aplicado até o valor desejado do campo reverso (H_r). Assim, uma FORC é a curva da magnetização medida de H_r a H_s , onde o valor da magnetização a um campo H é denotada por $M_{FORC}(H_r, H)$, sendo $H \geq H_r$.

Para que seja obtido um diagrama FORC, é preciso que sejam realizadas um conjunto de FORCs, cada um com origem em um campo H_r específico e regularmente espaçados de acordo com um *grid*. A distribuição do FORC pode ser obtida a partir da derivada parcial de segunda ordem ROBERTS *et al.* (2014):

$$\rho_{FORC}(H_r, H) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 M_{FORC}(H_r, H)}{\partial H_r \partial H}. \quad (4.3)$$

Esta distribuição $\rho_{FORC}(H_r, H)$, é calculada ajustando-se uma superfície polinomial de segunda ordem ao número de dados de magnetização selecionados, os quais dependem do fator de suavização (FS), sendo o número de pontos definido por $(2*FS+1)^2$ (PIKE *et al.*, 1999).

Geralmente, as coordenadas H_r e H são transformadas para o campo de coercividade ($H_c=(H_r-H)/2$) e interação local ($H_u=(H_r+H)/2$), plotados respectivamente nos eixos x e y (ZHAO *et al.*, 2017).

A partir dos diagramas FORC é possível interpretar o comportamento magnético das partículas presentes numa dada amostra. Estes padrões são reconhecidos a partir

de dados já publicados obtidos com amostras sintéticas e naturais. Assim, domínios magnéticos do tipo SP, SD, PSD e MD tornam-se identificáveis, mesmo havendo misturas destes no material em análise (Figura 4.6).

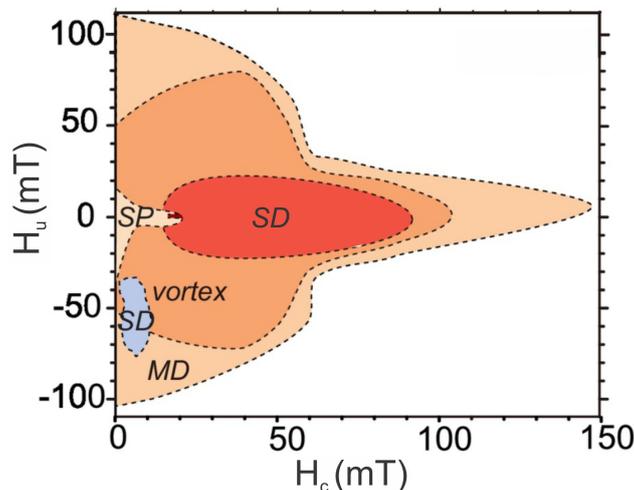


Figura 4.6: Representação dos padrões típicos de distribuições FORC para diferentes tamanhos de domínio. (Modificado de WANG *et al.* (2019))

As medidas para obtenção das distribuições dos FORC foram realizadas à temperatura ambiente para sete amostras, sob aplicação de campos entre ± 1 T por meio de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) MicromagTM 3900 (*Princeton Measurements Corporation*, USA), que encontra-se no Centro Oceanográfico de Registros Estratigráficos (CORE) do Instituto Oceanográfico da USP (IO-USP). Um fator de suavização (FS) igual a 7,0 foi utilizado para todas as amostras, e os diagramas FORC foram preparados através do *software* FORCinel (HARRISON e FEINBERG, 2008).

4.2.5 Curvas de Magnetização a Baixas Temperaturas

Por meio das chamadas curvas de remanência ZFC (*Zero-Field Cooled*), FC (*Field Cooled*) e RT-SIRM (*Room Temperature Saturation Isothermal Remanent Magnetization*), é possível obter-se importantes subsídios para a identificação de fases minerais presentes numa amostra através de transições na estrutura cristalina que ocorrem abaixo da temperatura ambiente, como discutido na seção 3.2. A exemplo disso, tem-se a mudança na direção do momento magnético de acordo com as modificações da estrutura cristalina da magnetita a $T \sim 120$ K, conhecida como *transição de Verwey* (T_V). De maneira similar, a presença de hematita pode ser apontada pela *transição de Morin* (T_M), a $T \sim 250$ K (LIU *et al.*, 2012).

Fatores como substituição catiônica, oxidação, defeitos na rede cristalina, campo aplicado, stress e tamanho do grão, podem afetar as temperaturas de transição (BOWLES *et al.*, 2010; JACKSON *et al.*, 2011a). ÖZDEMİR *et al.* (1993), por exemplo, relatam sobre T_V que ocorrem a valores de até $T \sim 110$ K, como consequência da redução do tamanho dos grão de magnetita. Segundo os mesmos autores, a oxidação da magnetita acarreta em T_V menos definidas, e até no desaparecimento desta transição. Variações na T_M também foram observadas por ÖZDEMİR *et al.* (2008), onde grãos monodomínio de hematita apresentam transições sutis a mais baixas temperaturas, quando comparadas a grãos multidomínio. Imperfeições cristalinas neste mineral também provocam alterações na T_M .

As curvas de remanência ZFC e FC são obtidas aplicando-se um campo saturante durante (FC), ou após o resfriamento (ZFC). Em seguida mede-se o comportamento da magnetização remanente da amostra durante o processo de aquecimento em campo nulo. A curva RT-SIRM, por sua vez, é obtida através da aplicação de um campo saturante à temperatura ambiente, e posteriormente, medindo-se a remanência da amostra durante o resfriamento e aquecimento à temperatura ambiente e campo nulo.

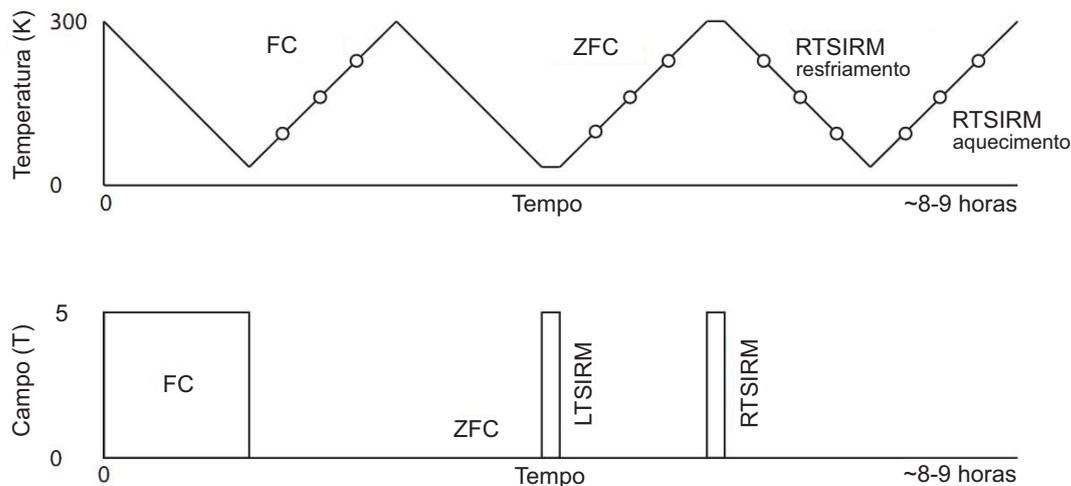


Figura 4.7: Representação dos experimentos realizados para obtenção das curvas de magnetização FC, ZFC e RT-SIRM. LTSIRM refere-se ao processo de saturação a baixas temperaturas. (Modificado de BILARDELLO e JACKSON (2013))

Uma vantagem deste tipo de experimento em relação às curvas em altas temperaturas, é que, no último caso, novos minerais magnéticos podem ser formados durante o processo, ocasionando na alteração da assembleia mineralógica do material prístino.

Neste trabalho, foram medidas 18 amostras, utilizando-se o equipamento *PPMS DynaCool* fabricado pela *Quantum Design USA*, disponível no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, sob supervisão das Dras. Magda Bittencourt Fontes e Rosa Scor-

zelli. As curvas de remanência ZFC, FC e RT-SIRM foram obtidas em um intervalo de temperaturas definido entre 10 K e 300 K (passos de 2 K), após a aplicação de um campo magnético de 5 T. As temperaturas, campos aplicados e o conjunto de medidas empregadas podem ser observadas na Figura 4.7. Para cada amostra, foram separadas frações menores que 100 mg, que foram em seguida agregadas e modeladas em cola epóxi com auxílio de fita teflon, para que pudessem ser acondicionadas no porta amostras do equipamento supracitado.

As medidas magnéticas utilizadas neste trabalho, assim como a descrição das informações que estes métodos podem indicar em relação à mineralogia magnética presente nas amostras estão dispostas de maneira resumida na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Tabela com informações sobre as medidas, equipamentos e parâmetros utilizados no magnetismo ambiental para interpretação das amostras.

Parâmetro ou medida	Instrumento	Descrição
Susceptibilidade magnética	Kappabridge MFK1-FA	Medida da resposta magnética da amostra quando submetida a baixos campos aplicados.
Massa (χ)		Utilizada para determinar a concentração de minerais ferromagnéticos.
Dependente da frequência ($\chi_{DF\%}$)		Utilizada para determinar a concentração de grãos ultrafinos (superparamagnéticos).
Magnetização remanente isotérmica (MRI)	Pulse MMPM-10 Agico JR-6A	Medida da magnetização remanente adquirida por uma amostra após a aplicação de um campo específico.
Espectro SMRI		Utilizada para identificar a mineralogia magnética presente numa amostra.
S-ratio		Fornecer informações sobre a proporção de minerais magnéticos de alta e baixa coercividade numa amostra.
HIRM		Utilizado para separar o sinal dos minerais de alta coercividade e verificar a respectiva contribuição destes.
L-ratio		Determina como a coercividade da hematita afeta a HIRM e o S-ratio quando possui valores estáveis para um grupo de amostras. Quando variável pode refletir aspectos granulométricos dos minerais de alta coercividade.
Curvas de magnetização a baixas temperaturas (FC, ZFC e RT-SIRM)	PPMS Dynacool	Medida da magnetização remanente em função da variação da temperatura (10-300 K). Através da ocorrência de variações bruscas na curva de magnetização em temperaturas específicas (transição cristalográfica mineral ou de mudança de comportamento magnético) pode indicar a presença de um ou mais tipos minerais.
Curvas de reversão de primeira ordem (FORC)	Princeton Micromag TM (VSM)	Conjunto de curvas de histerese parciais, que em conjunto fornecem informações sobre a granulometria (domínios magnéticos) presentes numa amostra.

4.2.6 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) está relacionada à caracterização de uma amostra através do arranjo atômico da sua rede cristalina. Os fótons de raios-X são uma forma de radiação eletromagnética produzidos após a ejeção de elétrons

de camadas atômicas orbitais internas, posteriormente substituídos com a transição de elétrons de camadas mais externas, de estados de alta para baixa energia. Assim, quando um feixe monocromático de raios-X incide sobre um dado espécime, é espalhado pelos planos de maior densidade atômica que compõem a rede cristalina (Figura 4.8), e três fenômenos básicos podem ocorrer: a absorção, a fluorescência e a dispersão. É através deste último processo que se fundamenta o método da Difração de Raios-X (JENKINS, 2000).

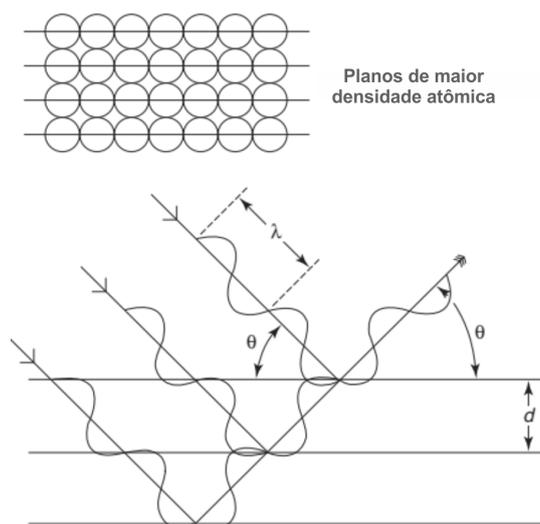


Figura 4.8: Espalhamento e difração a partir de um arranjo ordenado de átomos. Modificado de JENKINS (2000).

Quando os fótons são absorvidos, e em seguida espalhados, dois ou mais destes podem sofrer interferência construtiva, se a dispersão destas ondas eletromagnéticas ocorre de forma coerente, ou seja, em fase. Assim, os feixes são difratados em direções específicas, de acordo com a lei de Bragg (SURYANARAYANA e NORTON, 1998):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta, \quad (4.4)$$

onde, n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é o espaçamento entre os planos cristalinos, e θ o ângulo da difração.

Para a análise por DRX, é preparada uma fração em pó proveniente da moagem da amostra de interesse. O material, é então disposto em um porta-amostras e submetido à aplicação de um feixe proveniente de um tubo de raios-X. Neste, o fóton é produzido a partir do bombardeamento de um ânodo por elétrons de um filamento aquecido. Com isso é gerada uma banda contínua de raios-X, resultante da conversão da energia cinética do choque dos elétrons contra os átomos do ânodo; e um espectro de linhas discretas com intensidade variada, resultante do rearranjo dos elétrons orbitais após a ejeção de elétrons durante o processo de excitação (HARDY

e TUCKER, 1988).

Vários são os arranjos geométricos para difratômetros de pó. Um dos mais populares é a configuração $\theta - \theta$ do sistema Bragg-Bretano (Figura 4.9), vastamente utilizado nos difratômetros comerciais. Neste, o tubo de raios-X e o receptor movem-se a um ângulo θ em relação ao espécime em análise, estando ambos dispostos à mesma distância do porta-amostras (JENKINS e SNYDER, 1996). Nesta configuração, o porta-amostras pode mover-se angularmente em torno do próprio eixo. Desta forma, são obtidas as posições do máximo de difração, da intensidade dos picos, e a distribuição das intensidades em função do ângulo de difração. Os diversos picos de intensidade obtidos posicionam-se de acordo com os espaçamentos da rede cristalina (d) dos minerais em análise, que podem variar de aproximadamente 20 Å, em baixos valores de 2θ , a < 1 Å, localizados em maiores valores de 2θ (HOUNSLOW e MAHER, 1999). Uma vez que diferentes minerais possuem formatos cristalinos e arranjos moleculares específicos, cada mineral deverá produzir um conjunto de linhas característico. Estas informações podem ser confrontadas a padrões de difração de amostras puras, compiladas em bancos de dados.

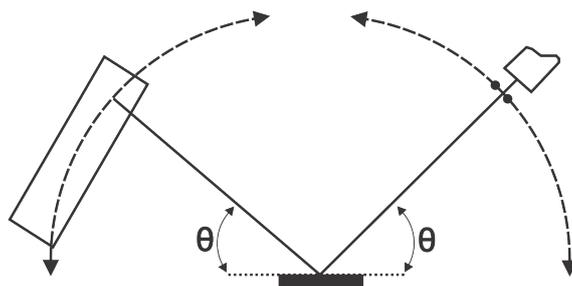


Figura 4.9: Geometria de reflexão no arranjo *Bragg – Bretano* (configuração $\theta - \theta$). Modificado de JENKINS e SNYDER (1996).

As análises de DRX realizadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), sob supervisão do Geólogo Victor Schwenck Brandão e do Dr. Luiz Carlos Bertolino. As medidas foram realizadas através do difratômetro Brunker D8 Advance Eco com anodo de cobre (radiação $\text{Cu K}\alpha$), configurado para operar na faixa compreendida entre 4° e 70° 2θ para todas as amostras. Os difratogramas foram interpretados através do *software* DIFFRAC.EVA, associado ao banco de dados mineral do ICDD (*International Centre of Diffraction Data*).

4.2.7 Espectroscopia de Reflectância

Espectroscopia de reflectância é o estudo da luz como função do comprimento de onda que é emitido, refletido ou espalhado a partir de um sólido, líquido ou gás

(CLARK *et al.*, 1999). Baseia-se no fato de que elétrons presentes em estruturas cristalinas em rochas podem absorver energia associada à radiação eletromagnética somente em níveis de energéticos específicos, característicos de um átomo ou molécula específica. Assim, os minerais são mais propensos a absorver radiação em certas energias, e tão somente em certos comprimentos de onda. O restante da energia que não é absorvida, é refletida, e medida pelo espectrômetro (ROCHA, 2013).

O intervalo espectral mais utilizado para caracterização mineralógica está compreendido entre comprimentos de onda de 0,4 a 2,5 μm , envolvendo, portanto, a faixa visível do espectro eletromagnético (0,4-0,7 μm) e do infra-vermelho próximo (0,7-3 μm). Neste espectro, a presença de bandas de absorção é causada por uma variedade de processos eletrônicos e vibracionais. Usualmente, as feições mais comumente observadas em geomateriais devem-se à presença de ferro, de água ou hidroxilas (OH) (HUNT, 1977).

Como átomos e íons possuem níveis de energia discretos, a absorção de fótons a comprimentos de ondas específicos causam mudanças de estados energéticos baixos a altos. A emissão, por sua vez, resulta no efeito oposto. Desta forma, alguns processos eletrônicos são responsáveis por bandas de absorção características. Um destes processos - o efeito de campo cristalino -, revela espectros mineralógicos devido a vacâncias em camadas eletrônicas externas presentes nos metais de transição (Ni, Cr, Ti, Fe, etc.). Bandas de absorção também podem ocorrer devido à transferência de carga, onde elétrons movem-se entre íons ou ligantes, inclusive entre íons adjacentes do mesmo metal em diferentes estados de valência (e.g. Fe^{2+} e Fe^{3+}). Outro processo comum está relacionado às bandas de condução. Neste caso, diferenças entre os níveis de energia mais altos, onde os elétrons movem-se livremente através do sólido (“bandas de condução”), e níveis de energia mais baixos, onde os elétrons estão ligados a átomos individuais (“bandas de valência”), assemelham-se a uma função do tipo “degrau”, quando analisados materiais semicondutores, como alguns sulfetos (CLARK *et al.*, 1999).

Processos vibracionais relativos às ligações moleculares e redes cristalinas também são responsáveis por bandas de absorção. A frequência da vibração de tais ligações dependem da força e massa dos elementos envolvidos nas molécula. Uma molécula com N átomos possui $3N - 6$ níveis vibracionais específicos, que vibram a comprimentos de onda específicos. Para que tais níveis possam ser observados em materiais geológicos, requer-se comprimentos de ondas acima de 5 μm . Porém, no espectro do infra-vermelho próximo, é possível observar feições características de níveis relacionados às ligações das moléculas de água e hidroxilas (OH).

Para este trabalho, foram medidas sete amostras por espectroscopia de reflectância, que foram realizadas na Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) sob

supervisão dos Drs. Joice Cagliari e Marcelo de Souza Kehl. A análise dos sedimentos separados magneticamente foi obtida através do espectrômetro SR-3500 (*Spectral Evolution*), com auxílio de um amostrador de bancada. Previamente à medida de cada amostra, foram obtidos valores de referência através de uma placa branca (spectralon). A faixa de comprimento de onda para o presente estudo está compreendida entre $0,4 \mu m$ e $2,5 \mu m$. Os resultados obtidos foram interpretados comparando-os à base de dados espectrais do Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS) (CLARK *et al.*, 2007), por intermédio do software PRISM (KOKALY, 2011).

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria por Dispersão de Energia de raios-X (MEV-EDS)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV), é um instrumento que cria imagens ampliadas e pode revelar informações em escala microscópica a respeito do tamanho, forma, composição, cristalografia, dentre outras propriedades físicas e químicas de um dado espécime (GOLDSTEIN *et al.*, 2017).

A maioria dos sistemas utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido. Os elétrons são atraídos para o ânodo, que, por sua vez, são acelerados por um campo elétrico. Este feixe é então focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas, e varrido sobre a amostra em uma malha retangular pela deflexão do feixe por bobinas eletromagnéticas. A interação do feixe com a amostra produz elétrons e fótons que são coletados por detectores, e convertidas em sinal de vídeo. Diferentes sinais podem ser obtidos a partir desta interação, dentre estes, os mais utilizados para obtenção de imagens são originários dos elétrons secundários e dos retroespalhados (DEDAVID *et al.*, 2007). Os primeiros, de mais baixa energia, são emitidos das proximidades da superfície da amostra e são responsáveis pelo contraste topográfico observado. Os elétrons retroespalhados, devido a sua alta dependência em relação ao número atômico (Z) dos átomos presentes na amostra, revelam variações composicionais, mas também podem exibir informações sobre a topografia (REED, 2005).

Outro produto da interação do feixe com os átomos mais superficiais da amostra são raios-X característicos. Através destes, é possível identificar e quantificar elementos maiores, menores e traços, com exceção do Hidrogênio (H) e do hélio (He), os quais não produzem raios-X. Desta maneira é possível uma análise composicional determinada através da espectroscopia por dispersão de energia (EDS). O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe em poucos minutos, sendo possível traçar um histograma com o eixo das abcissas contendo a energia dos fótons

(keV), e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens) (DEDAVID *et al.*, 2007).

O uso do MEV-EDS tem grande aplicação nas geociências. O MEV oferece grandes vantagens como um instrumento de imageamento, devido a sua grande resolução espacial e grande profundidade de campo de visão. Em vista disso, imagens tridimensionais de grãos minerais, e suas características em micro escala, tais como texturas de exsolução, arredondamento, estrias, dentre outras, podem ser observados. Por outro lado, a técnica EDS provê informações qualitativas e quantitativas, que podem auxiliar na identificação das fases presentes. Em consonância, ambas técnicas oferecem grande potencial em fornecer indicações sobre a fonte e processos controladores da distribuição dos minerais pesados/magnéticos (HOUNSLOW e MAHER, 1999; REED, 2005).

Cinco amostras separadas magneticamente foram submetidas às análises de MEV-EDS. Tais procedimentos foram realizados no laboratório de caracterização mineral do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), sob supervisão do Dr. Luiz Carlos Bertolino e do Geólogo Vitor Brandão Schwenck. Para as medidas de MEV foi utilizado o microscópio de bancada TM3030 Plus, da marca Hitachi, operando com feixe sob voltagem de 15 kV. Os dados de EDS foram obtidas mediante o detector XFlash, fabricado pela empresa Bruker.

Capítulo 5

Resultados

5.1 Balanço de Massa

5.1.1 Separação mineral por densidade

Conforme discutido na seção 4.1, foi realizada uma separação preliminar da contribuição de minerais pesados do conteúdo de amostras pristinas. A contribuição porcentual em massa do material separado por densidade foi também estimada e disposta, sítio a sítio, para efeitos de comparação (Figura 5.1). A porcentagem de minerais pesados presentes nos materiais coletados corresponderam a menos da metade do total das amostras originalmente coletadas, com exceção da amostra P9, onde os pesados perfazem 63,3% do total. Outro fato importante a ser ressaltado é a baixa contribuição de frações mais densas nas amostras P4, P6, P7 e P11 (dispostas na porção central da área de coleta, entre as falésias da Fm. Barreiras e o rio Itabapoana) correspondendo a menos que 2% dos minerais presentes nestas amostras. É possível que esta variação na concentração de pesados ao longo da costa tenha relação com a disponibilidade detrítica provida pelos rios Paraíba do Sul e Itabapoana, uma vez que as amostras mais próximas a estes afluentes (amostras P1, P2, P3 ao sul, e P8, P9 e P12 ao norte) apresentam maior conteúdo de minerais pesados.

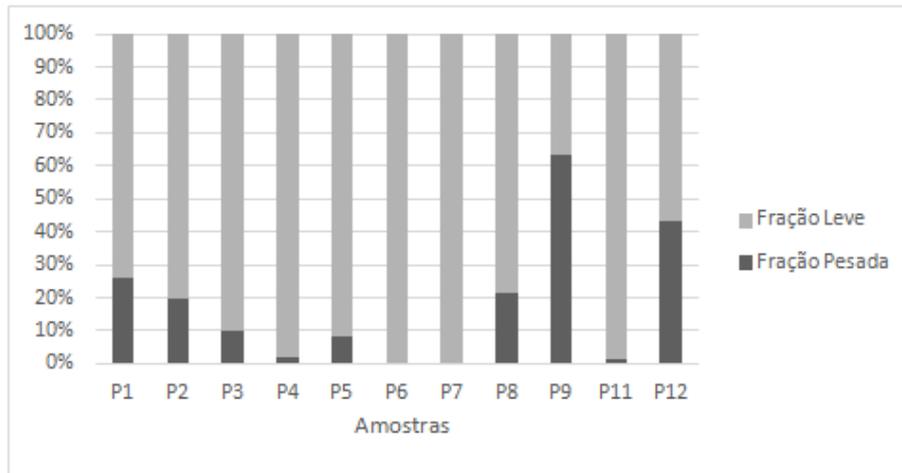


Figura 5.1: Contribuições dos minerais leves e pesados obtidas após separação das amostras em líquido denso.

5.1.2 Separação magnética

Posteriormente à separação em líquido denso, as amostras com contribuições mais expressivas de minerais pesados (acima de 8%) foram separadas magneticamente (Figura 5.2). Considerando a fração “magnética” neste estudo como sendo composta pelos separados com ímã de mão, e, a correntes de 0,3 A e 0,5 A através do separador isodinâmico do tipo Frantz, é possível observar que o conteúdo de minerais extraídos magneticamente é maior que 50% do total de pesados. A amostra P1 foi a que apresentou maior contribuição através da separação tanto por ímã de mão, como por correntes aplicadas de 0,3 A, o que pode ter relação com um maior conteúdo de minerais de mais alta susceptibilidade. Nas cercanias deste ponto de amostragem, as amostras P2 e P3 apresentam uma recuperação de minerais magneticamente susceptíveis sob condições de corrente aplicada de 0,3 A menos expressiva (em torno de 20%), seguida pelas amostras P9 e P12 (aprox. 10%), e P5 e P8 (aprox. 2,5%). Assim, acrescentando-se isso ao fato de que as amostras P8 e P5 apresentam maior conteúdo recuperado a correntes de 0,5 A e de minerais “não magnéticos”, e que estes teores apresentam uma tendência de decréscimo em direção às desembocaduras dos rios Itabapoana e Paraíba do Sul, é possível especular que há um maior aporte de detritos com maior susceptibilidade magnética nas proximidades dos cursos fluviais a norte e sul da área de estudo.

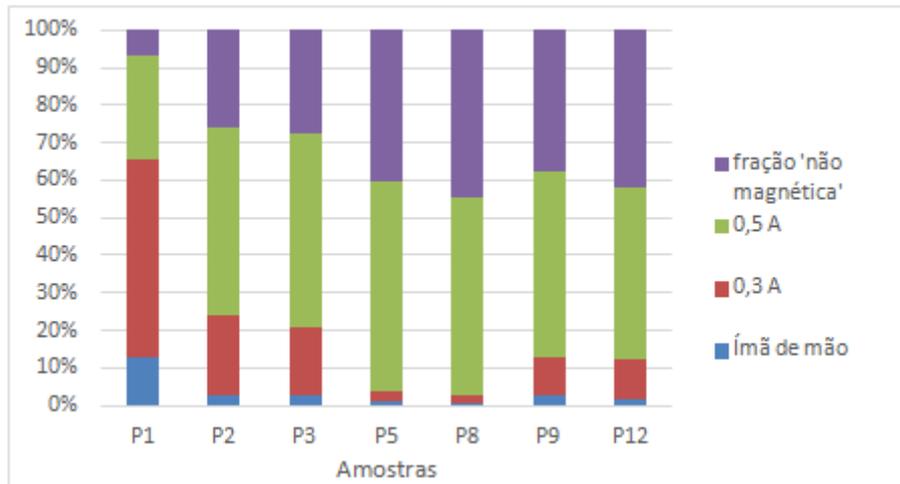
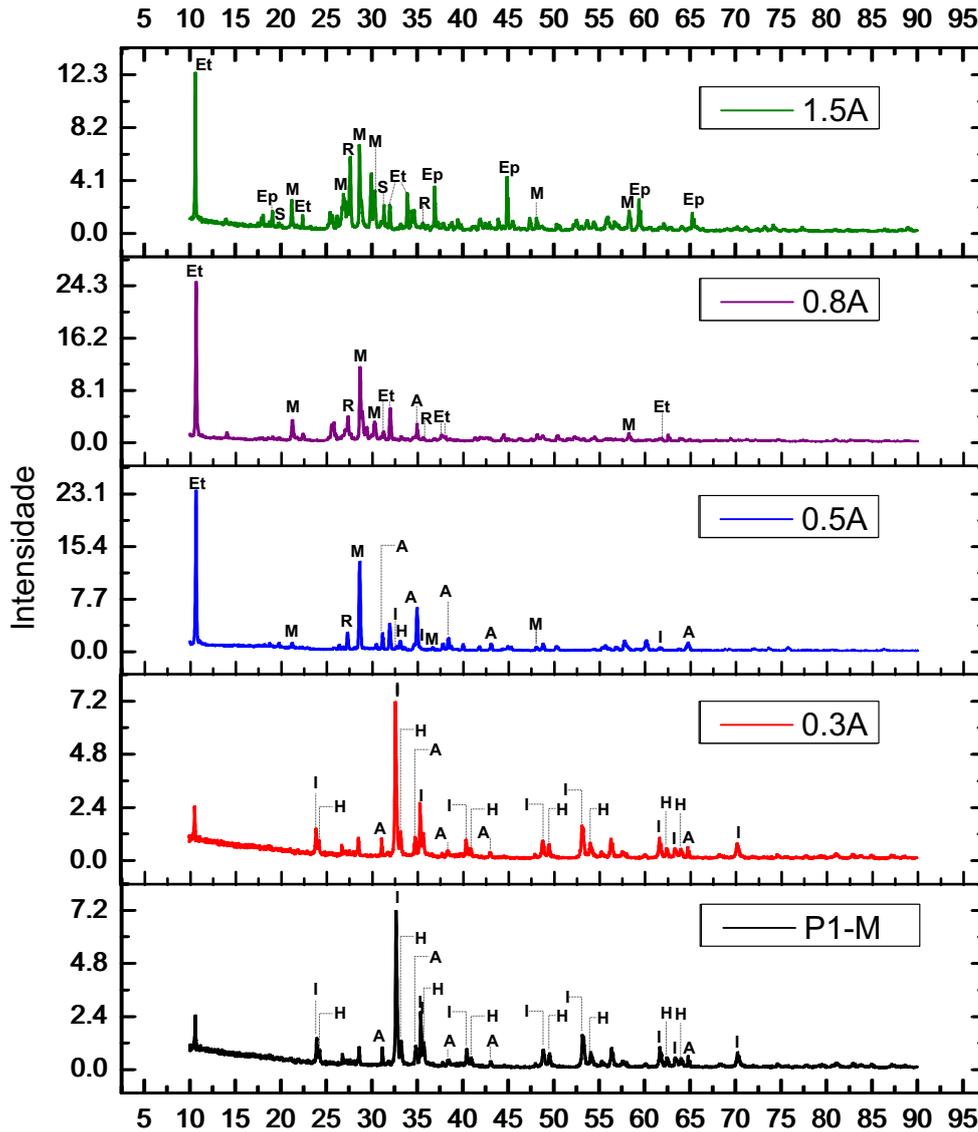


Figura 5.2: Contribuições dos minerais separados magneticamente para amostras que obtiveram quantidade suficiente de pesados para este processo.

5.2 Difração de Raios-X

Conforme mencionado na seção 4.1, as amostras foram submetidas a diferentes processos de preparação. No entanto foi observado que a maior parte dos minerais de interesse para o presente estudo (minerais ferromagnéticos *lato sensu*) podiam ser separados de maneira mais eficiente através da extração magnética. Assim, as amostras utilizadas para o estudo por difração de Raios-X (DRX) compreendem somente o material separado magneticamente.

Como consta no difratograma de diferentes etapas de separação magnética da amostra P1 (Figura 5.3) foi realizada com auxílio de um ímã de mão e por meio do separador isodinâmico Frantz, sob correntes aplicadas de 0,3; 0,5; 0,8; e 1,5 A. As fases de maior interesse para o presente estudo (e.g., óxidos de ferro), apresentam-se de maneira evidente nos difratogramas dos separados com ímã de mão e a 0,3 A, que possuem picos de difração semelhantes. A 0,5 A, a contribuição destes diminui, como pode-se observar pela diminuição da ocorrência dos picos de difração da hematita (H) e ilmenita (I). A partir de 0,8 A a ocorrência de minerais de mais baixa susceptibilidade magnética é evidente, portanto, correntes iguais ou superiores a esta foram descartadas da fração de interesse para análise dos óxidos e oxi-hidróxidos de ferro deste estudo.



(29)

Figura 5.3: Difratoograma obtido para frações da amostra P1 separadas sob diferentes correntes aplicadas. (A: almandina, Ep: epidoto, Et: estauroilita, H: hematita, I: ilmenita, M: monazita, R: rutilo, S: silimanita)

Assim, do total de onze amostras, sete (P1, P2, P3, P5, P8, P9, P12) apresentaram quantidade suficiente para que houvesse a extração dos minerais com susceptibilidade magnética sob aplicação de corrente de 0,5 A através do separador Frantz, conforme descrito na Seção 4.1.2.

Como pode ser observado na Figura 5.4, as sete amostras exibiram picos de difração semelhantes de acordo com suas respectivas localizações ao longo da área de estudo. Desta forma foi possível agrupar as amostras em três grupos distintos: (1) o grupo relativo às amostras proximais ao rio Paraíba do Sul; (2) o grupo central; e (3) o grupo setentrional, mais próximo ao rio Itabapoana.

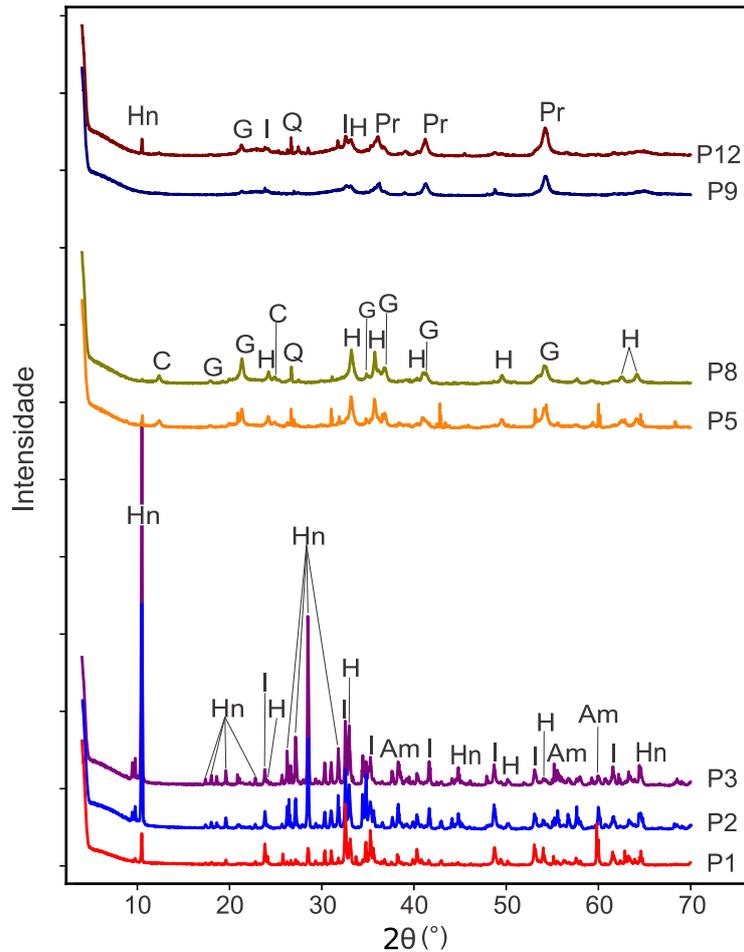


Figura 5.4: Difratomogramas das amostras submetidas ao processo de extração magnética. As curvas estão agrupadas de acordo com similaridades entre seus picos de difração. Am: almandina; C: caulinita; I: ilmenita; G: goethita; H: hematita; Hn hornblenda; Pr: pseudorutilo; Q: quartzo.

As frações referentes aos pontos de amostragem P1, P2 e P3, localizados no setor sul da área de estudo, apresentam semelhanças entre seus picos de difração. São observados picos com alta intensidade referentes principalmente à presença de ilmenita (FeTiO_3), hematita (Fe_2O_3), almandina ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) e hornblenda ($\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_4\text{Al}[\text{Si}_7\text{AlO}_{22}](\text{OH})_2$) dominantes nestes três pontos (Figura 5.5).

Os difratogramas para os pontos P5 e P8 localizados na parte central da área de estudo, também apresentam entre si grandes similaridades. Observa-se uma diminuição na intensidade dos picos referentes à presença de hornblenda, almandina e ilmenita no ponto P5, ao passo que no ponto P8 a presença destes é ainda mais reduzida ou ausente. No entanto, os picos referentes à hematita apresentam-se de maneira mais intensa que nos difratogramas dos pontos localizados mais ao sul. Também é notável a ocorrência de minerais não observados nas imediações do rio Paraíba do Sul em ambos os pontos, tal como a goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), e o rutilo (TiO_2) no ponto P8 (Figura 5.6).

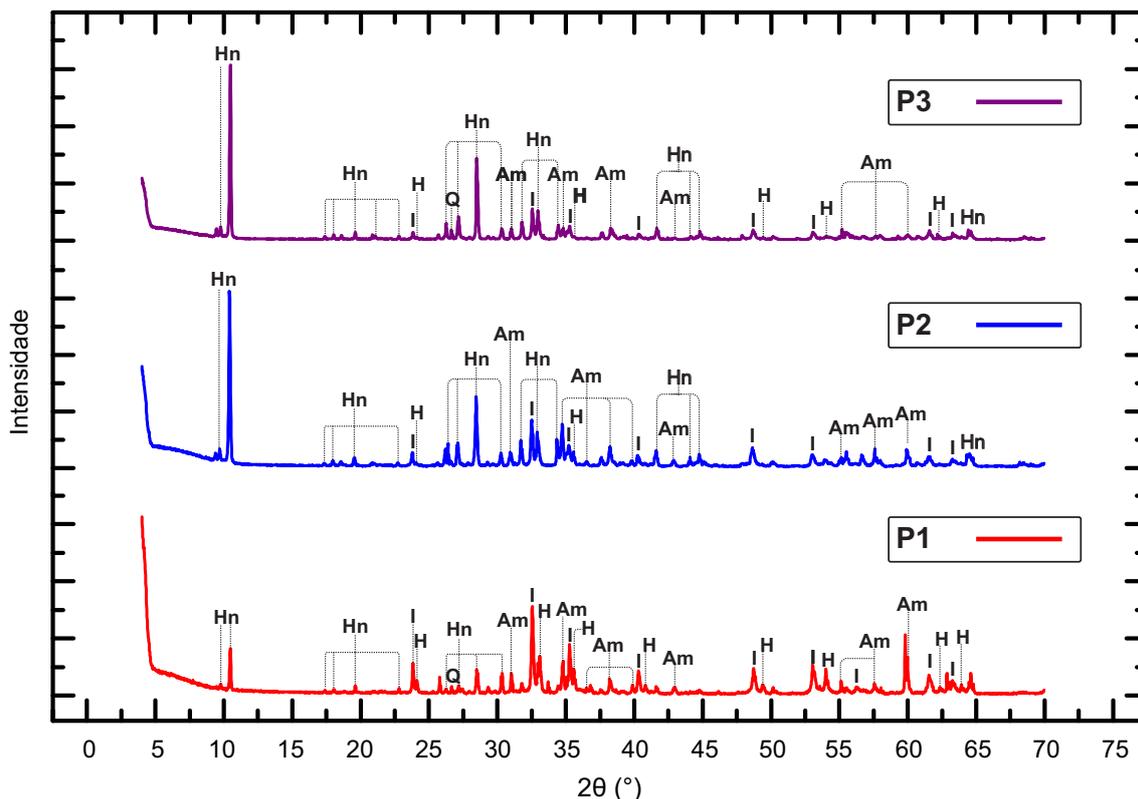


Figura 5.5: Difratoogramas das frações separadas magneticamente por ímã de mão e sob correntes de até 0,5 A em separador Frantz das amostras P1, P2 e P3. Am: almandina; I: ilmenita; H: hematita; Hn hornblenda; Q: quartzo.

As duas amostras mais setentrionais da área de estudo (P9 e P12) apresentam picos de difração similares aos difratogramas dos pontos P5 e P8, porém com alguns aspectos distintos a estes. Em geral, o conjunto de picos associados à presença de goethita exibe menor intensidade quando comparados aos difratogramas dos pontos do trecho costeiro central. Ademais, a presença de pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) é indicada pelo aparecimento de um conjunto dos picos relacionados a este mineral, juntamente com um reaparecimento mais intenso do conjunto referente à ilmenita, ausente no difratograma da amostra P8. O ponto P9 não exibe indícios que indiquem a presença de caulinita e hornblenda, de maneira distinta aos pontos P5, P8 e P12. A ausência de almandina nestas amostras é evidente quando comparadas às amostras próximas à foz do rio Paraíba do Sul, enquanto que a presença de hornblenda se faz presente tanto nas imediações do rio Itabapoana, como também do rio Paraíba do Sul, sendo menos evidente nos pontos P5 e P8, mais afastados destes tributários (Figura 5.7).

As assembleias minerais encontradas para cada amostra analisada via DRX podem ser visualizadas na Tabela 5.1.

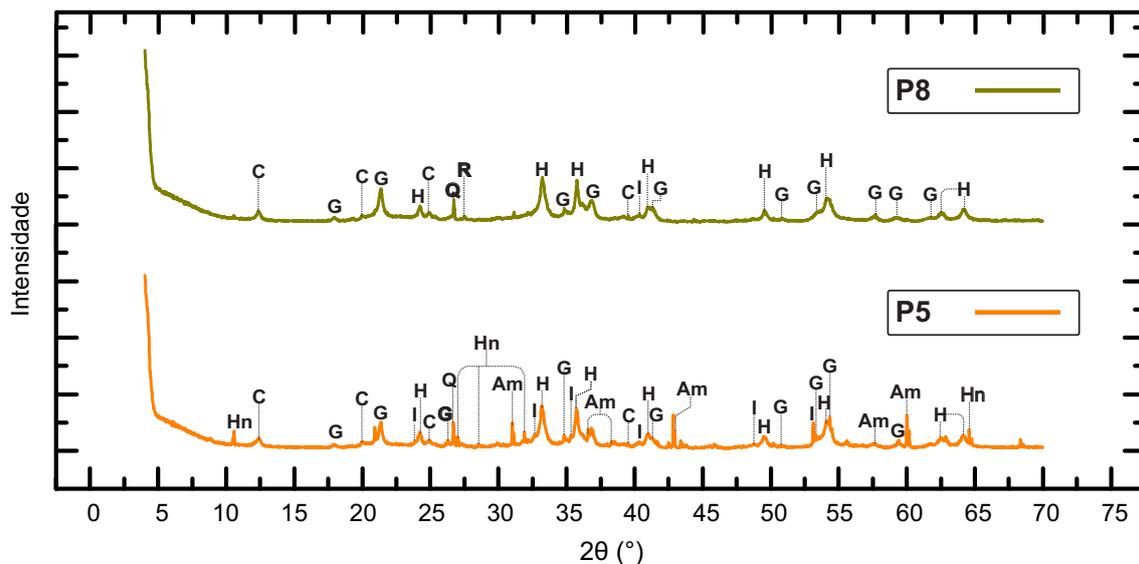


Figura 5.6: Difratomogramas das frações separadas magneticamente por ímã de mão e sob correntes de até 0,5 A em separador Frantz das amostras P5 e P8. Am: almandina; C: caulinita; I: ilmenita; G: goethita; H: hematita; Hn: hornblenda; R: rutilo.

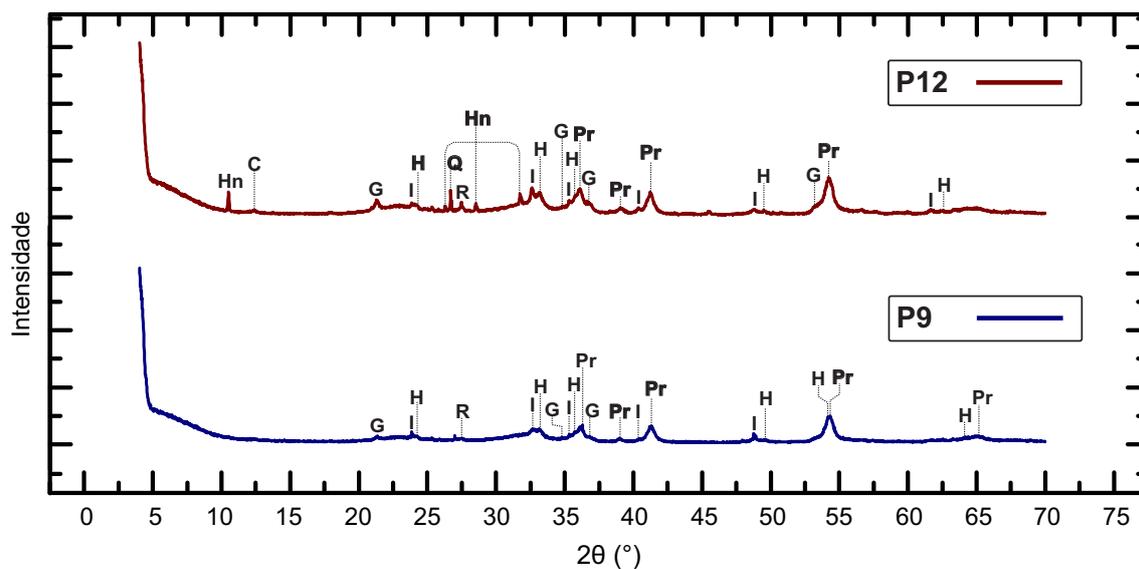


Figura 5.7: Difratomogramas das frações separadas magneticamente por ímã de mão e sob correntes de até 0,5 A em separador Frantz das amostras P9 e P12. C: caulinita; I: ilmenita; G: goethita; H: hematita; Hn: hornblenda; Pr: pseudorutilo; Q: quartzo; R: rutilo.

Tabela 5.1: Assembleias mineralógicas definidas a partir do estudos das amostras separadas magneticamente através técnica de DRX.

Amostra	Minerais identificados
P1	Almandina, hematita, hornblenda, ilmenita, quartzo.
P2	Almandina, hematita, hornblenda, ilmenita.
P3	Almandina, hematita, hornblenda, ilmenita, quartzo.
P5	Almandina, caulinita, goethita, hematita, hornblenda, ilmenita.
P8	Caulinita, goethita, hematita, ilmenita, quartzo, rutilo.
P9	Goethita, hematita, ilmenita, pseudorrutilo, rutilo.
P12	Caulinita, goethita, hornblenda, hematita, ilmenita, pseudorrutilo, quartzo, rutilo.

5.3 Susceptibilidade Magnética

Foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética para as sete amostras separadas magneticamente. Através dos resultados obtidos, é possível observar valores de susceptibilidade (χ) da ordem de 10^{-7} a 10^{-6} m³/kg.

Como pode ser observado na Tabela 5.2, a amostra que apresenta maior susceptibilidade é a P1, seguida das amostras P2 e P3, sendo este conjunto referente às amostras próximas à desembocadura do rio Paraíba do Sul. Em contrapartida, no setor central e setentrional da área de estudo a susceptibilidade apresenta menor magnitude. Neste contexto, próximo à foz do rio Itabapoana, as amostras P9 e P12 exibem os maiores valores, ao passo que susceptibilidades com magnitude pouco mais reduzidas são observados nos pontos P5 e P8, coletados na parte central da área de estudo. Através destes resultados é possível supor que as amostras nas imediações do rio Paraíba do Sul possuam maior conteúdo de minerais ferrimagnéticos (provavelmente magnetita). Ademais, também é possível especular que da desembocadura do rio Itabapoana ao ponto de amostragem P5 haja uma redução desta fase mineral, ou, um aumento em fases com menor susceptibilidade magnética, corroborando com as maiores intensidades dos picos de difração referentes à goethita.

Também foram realizadas medidas de susceptibilidade em função da frequência ($\chi_{DF\%}$). Os pontos P8, P9 e P12 possuem os maiores percentuais, sendo de 4,47%; 6,79% e 8,30%, respectivamente. Já o restante das amostras, representando a metade meridional, possuem os valores mais baixos, entre -2,25% (amostra P5) e 3,3% (amostra P2), conforme a Tabela 5.2. Segundo DEARING *et al.* (1996), valores

acima de 6% indicam uma grande proporção de grãos SP de magnetita, enquanto que valores acima de 10% são considerados para amostras onde partículas SP dominam a assembleia deste mineral. Valores abaixo de 5% podem ter relação com partículas SD. Já valores elevados de susceptibilidade de baixa frequência (χ_B), e $\chi_{DF\%}$ próximo a zero podem estar associados a presença de magnetita MD.

Apesar destes dados revelarem a possibilidade da ocorrência de magnetita, tanto na porção sul, como partículas SP deste mineral no trecho setentrional, os difratogramas obtidos para as amostras destas áreas não exibem picos referentes a este mineral. Tal fato pode ser correlato com a baixa profundidade de penetração em amostras ricas em ferro da radiação Cu K α (MOS *et al.*, 2018), a que foram submetidas as amostras deste estudo. Outro fato a ser levado em conta seria baixo conteúdo deste mineral em relação aos demais, que mesmo em concentrações abaixo de 1 ppb pode exibir propriedades magnéticas mensuráveis (MAHER, 2011).

Tabela 5.2: Valores de susceptibilidade (χ) e susceptibilidade dependente de frequência ($\chi_{DF\%}$) obtidas para as amostras separadas magneticamente.

Amostra	χ ($10^{-7}m^3/kg$)	χ_{DF} (%)
P1	14,30	-0,33
P2	10,56	3,30
P3	8,45	1,59
P5	2,82	-2,25
P8	3,01	4,47
P9	4,10	6,79
P12	3,37	8,30

5.4 Magnetização Remanente Isotérmica (MRI)

Nesta etapa do estudo, foram obtidas curvas de aquisição de MRI para as sete amostras separadas magneticamente (P1, P2, P3, P5, P8, P9 e P12). Através da análise destas curvas é possível verificar claramente a presença de três conjuntos de curvas com comportamento semelhante (Figura 5.8). O primeiro conjunto de curvas, representado pelas amostras P1, P2 e P3, são mais facilmente magnetizadas que as demais amostras, como pode ser verificado pelo maior incremento da magnetização destas abaixo de 100 mT, o que seria indicativo para a presença de minerais de baixa coercividade. Outra característica deste conjunto é a saturação da magnetização em

torno de 1.500 mT.

O segundo conjunto, composto pelas amostras P5 e P8, possui um platô em torno de 100 mT, que pode estar relacionado à saturação da magnetita quando submetida a campos desta magnitude, e típico de amostras com comportamento bimodal. A campos mais altos, estas amostras exibem um aumento significativo da magnetização e não apresentam saturação quando expostas a campos de 4 T.

As amostras P9 e P12 possuem comportamento intermediário entre os dois conjuntos de curvas descritos acima. O gradiente destas curvas é mais sutil que as do primeiro grupo, mas assim como as curvas P5 e P8, estas não saturam quando expostas a campos de 4 T.

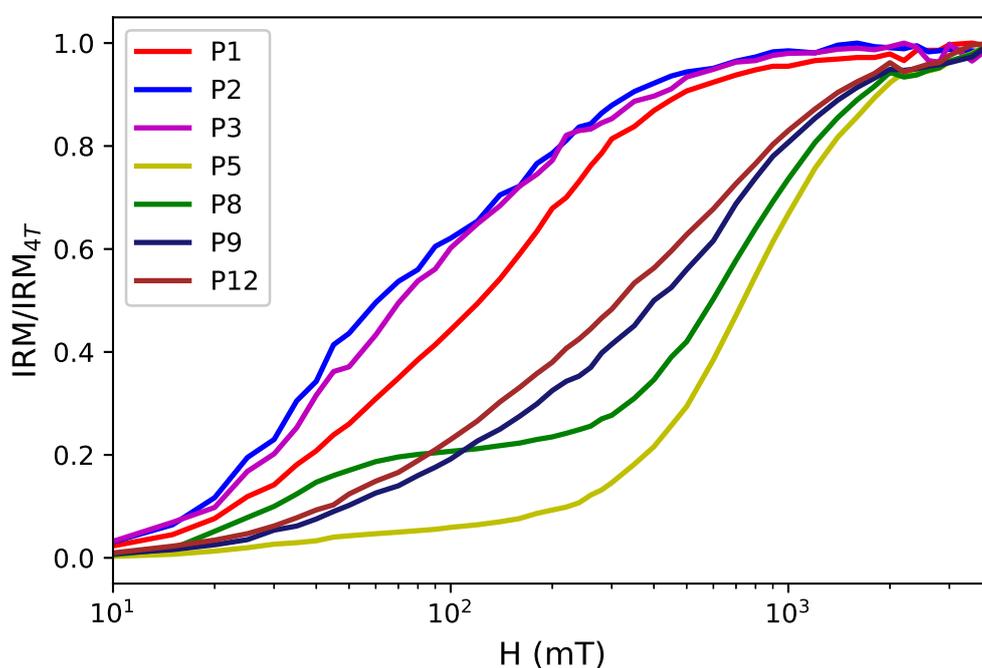


Figura 5.8: Curvas de aquisição de MRI das amostras separadas magneticamente.

Através do método de decomposição das curvas de MRI é possível verificar a proporção dos componentes de baixa e alta coercividade presentes nas amostras (Figuras 5.9 e 5.10). Foi possível detectar a presença de duas a três componentes com diferentes coercividades: uma de menor coercividade (curva azul), uma intermediária (curva lilás) e outra de mais alta coercividade (curva verde). Os valores dos parâmetros de cada componente, obtidos pela decomposição das curvas de MRI, podem ser observados na Tabela 5.3.

Para as amostras nas proximidades do rio Paraíba do Sul foram obtidos ajustes de curvas log-gaussianas para amostras bimodais (Figura 5.9), sendo uma componente de baixa coercividade (Componente 1), e outra de alta coercividade (Componente 2).

A primeira componente revela valores de $H_{1/2}$ entre 27,39 e 71,05 mT, e DP de 0,25 a 0,48; a segunda componente possui $H_{1/2}$ variando entre 149,42 e 261,57 mT, e DP entre 0,24 e 0,39. A fase de mais baixa coercividade é interpretada como magnetita com variado grau de oxidação, sendo os maiores valores de $H_{1/2}$ e DP correspondentes a fases minerais mais oxidadas (KRUIVER *et al.*, 2003). A componente de mais alta coercividade destas amostras é comparável a valores encontrados para hematitas reportados por GRYGAR *et al.* (2003).

Tabela 5.3: Parâmetros obtidos para as amostras separadas magneticamente através da decomposição das curvas de MRI.

Amostra	Componente 1				Componente 2				Componente 3			
	$H_{1/2}$ (mT)	DP	CO	CE	$H_{1/2}$ (mT)	DP	CO	CE	$H_{1/2}$ (mT)	DP	CO	CE
P1	71,05	0,48	0,73	0,73	261,57	0,24	0,27	0,27	–	–	–	–
P2	27,39	0,25	0,43	0,44	149,42	0,39	0,57	0,56	–	–	–	–
P3	50,55	0,39	0,76	0,76	250,12	0,35	0,24	0,24	–	–	–	–
P5	114,81	0,71	0,12	0,12	773,79	0,27	0,85	0,79	7750,64	0,20	0,03	0,09
P8	30,66	0,26	0,22	0,20	718,40	0,27	0,74	0,69	4855,10	0,16	0,04	0,11
P9	75,03	0,41	0,32	0,29	600,50	0,32	0,61	0,57	4264,03	0,33	0,07	0,14
P12	78,11	0,47	0,33	0,31	469,53	0,41	0,64	0,60	5716,67	0,25	0,03	0,09

$H_{1/2}$: Campo coercivo médio; DP: parâmetro de dispersão; CO: contribuição observada; CE: contribuição extrapolada.

Na porção ao norte da planície deltaica, das falésias à beira mar da Fm. Barreiras ao rio Itabapoana (ponto P5 a P12), ajustes de curvas de MRI para três componentes apresentaram mais alta correlação com os dados obtidos (Figura 5.10). A fase de mais baixa coercividade possui valores de $H_{1/2}$ de 30,66 a 114, 81 mT, e DP de 0,26 a 0,71, mais uma vez representando magnetitas pouco oxidadas a espécimes com alto grau de oxidação (EGLI, 2004). A componente intermediária destas amostras apresenta $H_{1/2}$ mais alto que os encontrados nos pontos de amostragem ao sul, ocorrendo entre 469,53 e 773,79 mT, e com DP entre 0,27 a 0,41. É importante destacar a tendência de aumento da coercividade desta fase na direção sul (do ponto P12 ao P5). Portanto, valores de coercividade desta ordem podem estar relacionados a hematitas com diminuição da granulometria ao longo da costa, uma vez que menores tamanhos de grãos estão relacionados a maiores coercividades (HESLOP *et al.*, 2002; KRUIVER *et al.*, 2003; MAXBAUER *et al.*, 2016b; ÖZDEMIR e DUNLOP, 2014). Atribui-se à goethita os resultados encontrados no mais alto espectro de

coercividade ($H_{1/2}$ entre 4,2 e 7,7 T; DP entre 0,16 e 0,33) sendo valores desta magnitude relacionados a este mineral por KRUIVER *et al.* (2001), que associa a alta variabilidade destes parâmetros a heterogeneidades cristalinas ou a diferentes graus de substituição catiônica nesta população mineral.

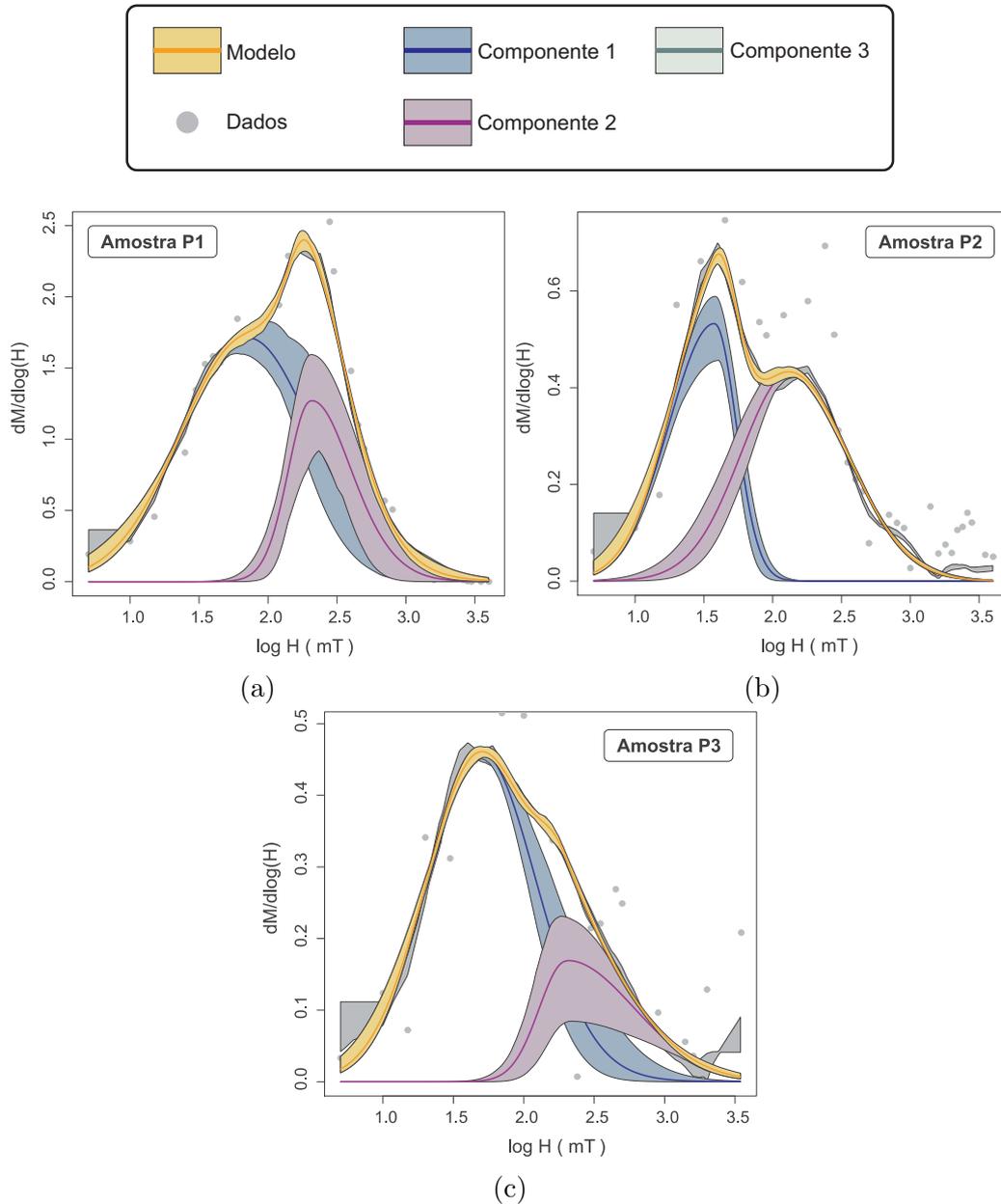


Figura 5.9: Decomposição de curvas de aquisição de magnetização remanente isotérmica das amostras (a) P1, (b) P2 e (c) P3.

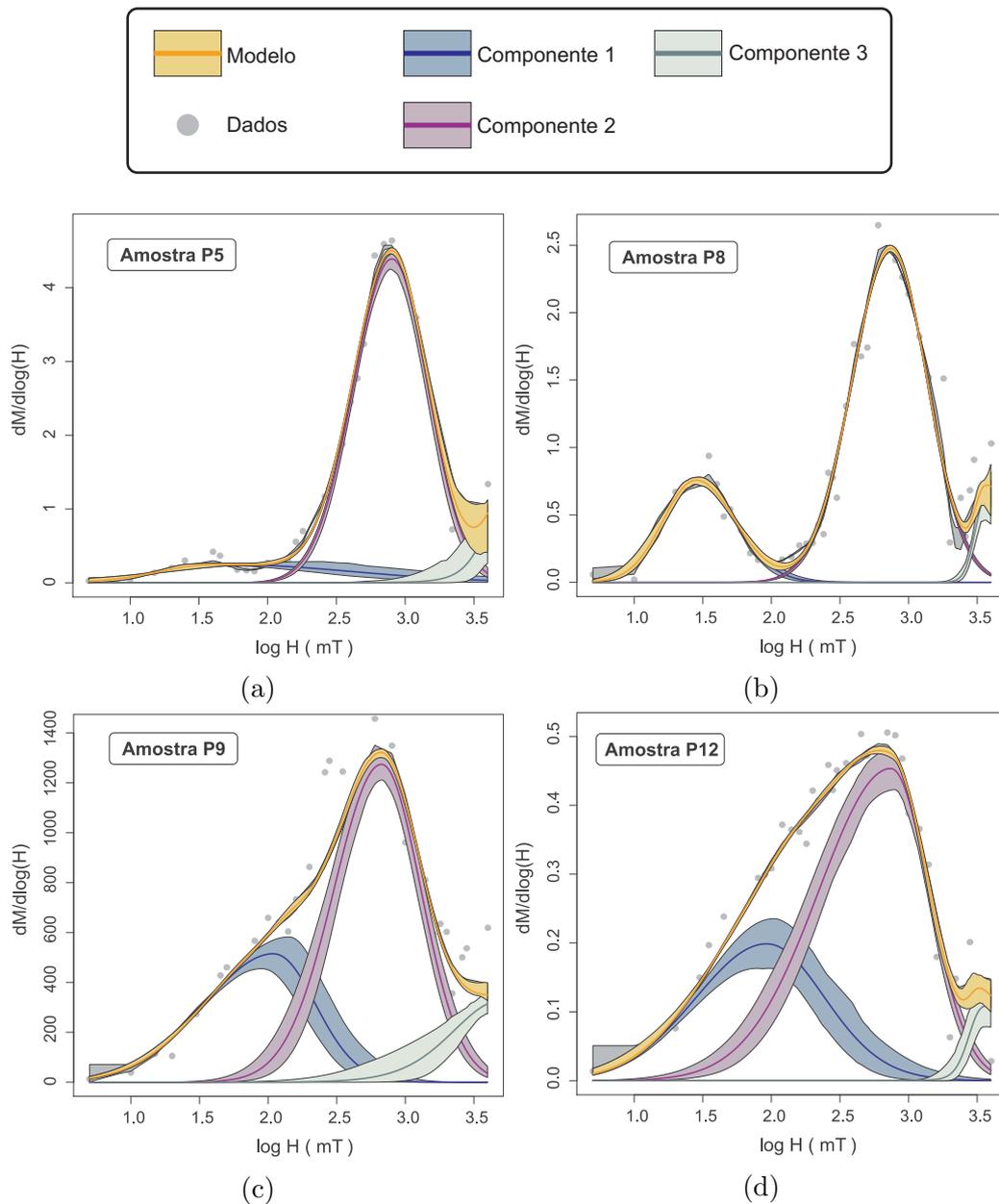


Figura 5.10: Decomposição de curvas de aquisição de magnetização remanente isotérmica das amostras (a) P5, (b) P8, (c) P9 e (d) P12.

Os resultados dos parâmetros obtidos através das curvas de aquisição de MRI (e.g. SMRI, HIRM, S-ratio, L-ratio) são apresentados na Tabela 5.4. Os valores de SMRI são variáveis ao longo da área de estudo, apresentando magnetizações na faixa entre $3,78 \times 10^{-4}$ e $4,70 \times 10^{-4}$ Am²/kg para as amostras P2, P3, P9 e P12, e valores de maior magnitude entre $14,51 \times 10^{-4}$ e $20,48 \times 10^{-4}$ Am²/kg para as amostras P1, P5 e P8. No entanto, comparando-se esses resultados com os demais parâmetros, é possível observar que a SMRI tem contribuição variável entre minerais de alta e baixa coercividade. Isto pode ser verificado através da contribuição da HIRM para a SMRI, ou analisando-se as razões L-ratio e S-ratio. Na região da planície deltaica do

rio Paraíba do Sul é evidente a maior contribuição de minerais de baixa coercividade, com HIRM correspondente a aproximadamente 13% da SMRI, e os mais altos valores da S-ratio de toda a região. De maneira distinta, no trecho costeiro ao norte, a presença de minerais de mais alta coercividade contribuindo para a magnetização total torna-se mais evidente. Esta contribuição faz-se mais significativa à medida em que aumenta-se a distância da desembocadura do rio Itabapoana em direção ao ponto de amostragem P5, como mostrado pelo acréscimo da contribuição do HIRM para a SMRI, e pela diminuição gradual do S-ratio. Estas mesmas tendências observadas ao longo da área de estudo podem ser observadas através da L-ratio, que além disso exhibe três padrões distintos que corroboram com os agrupamentos observados pelas diferentes associações notadas a partir dos difratogramas e das curvas de MRI.

Tabela 5.4: Parâmetros e razões obtidas através da MRI das amostras separadas magneticamente.

Amostra	SMRI_{4T} (10 ⁻⁴ Am ² /kg)	HIRM (10 ⁻⁴ Am ² /kg)	S-ratio	L-ratio
P1	16,97	2,50	0,85	0,28
P2	4,70	0,63	0,87	0,36
P3	3,83	0,52	0,87	0,34
P5	20,48	17,28	0,16	0,92
P8	14,51	10,28	0,29	0,91
P9	4,22	2,53	0,40	0,74
P12	3,78	1,92	0,49	0,68

5.5 Curvas de Histerese

Conforme discutido no capítulo 4, foram obtidas curvas de histerese para os sete pontos amostrados e separados magneticamente. Nenhuma das curvas exibiu saturação abaixo de 1000 mT, o que é indicativo para a presença de componentes paramagnéticos e/ou antiferromagnéticos de alta coercividade nos espécimes analisados. Os parâmetros obtidos a partir das curvas de histerese encontram-se na Tabela 5.5.

Através da observação dos parâmetros de histerese (Tabela 5.5), é possível verificar a presença de dois comportamentos distintos entre as amostras. Os sedimentos próximos ao rio Paraíba do Sul possuem M_{rs}/M_s (*squareness*) em torno de 0,14, e H_c médio de 13 mT. Nas amostras a norte da planície deltaica, por outro lado, é

observada uma maior razão M_{rs}/M_s (acima de 0,20) e campos de coercividade mais intensos, estes variando entre 18,5 e 33,1 mT. Portanto, é possível inferir que, a influência de partículas com maiores coercividade são encontradas na faixa entre as praias adjacentes às falésias da Fm. Barreiras e o rio Itabapoana.

Tabela 5.5: Propriedades de histerese das amostras. M_{rs} : magnetização remanente de saturação; M_s : magnetização de saturação; H_c : campo de coercividade.

Amostra	M_{rs} ($10^{-2}Am^2/kg$)	M_s ($10^{-2}Am^2/kg$)	M_{rs}/M_s	H_c (mT)
P1	5,01	36,50	0,14	11,7
P2	3,46	22,90	0,15	14,3
P3	0,60	4,73	0,13	12,9
P5	7,14	34,30	0,21	27,3
P8	4,17	15,30	0,27	33,1
P9	1,48	6,13	0,24	18,5
P12	1,24	4,68	0,27	26,6

As amostras P1, P2, P3, P9 e P12 possuem curvas de histerese com geometria similar ao padrão “cintura de vespa” (“wasp-waisted loops”), descrito por TAUXE *et al.* (1996) como característico de misturas de estruturas de domínio de magnetita SD e SP, onde a baixos campos a curva apresenta-se constricta (Figuras 5.11, 5.12c e 5.12d). Já as amostras P5 e P8, apesar de também apresentarem uma maior constrição, possuem formato mais próximo ao tipo “pescoço de ganso” (“goose necked”). Segundo PATERSON *et al.* (2018) e TAUXE *et al.* (2018), este último comportamento é característico de amostras com misturas de minerais de baixa e alta coercividade.

No entanto, discriminações mais precisas dos minerais ou estados de domínios preponderantes nestas amostras são de difícil sugestão. Isto ocorre devido à presença de misturas entre diferentes tamanhos de partículas magnéticas e/ou a presença de variadas fases minerais portadoras de remanência, o que dificulta tanto a correlação da forma das curvas com outras observadas na literatura, como o uso destes parâmetros na determinação de domínios magnéticos através de diagramas como o “Day plot” (DUNLOP e ÖZDEMIR, 2001; ROBERTS *et al.*, 2018).

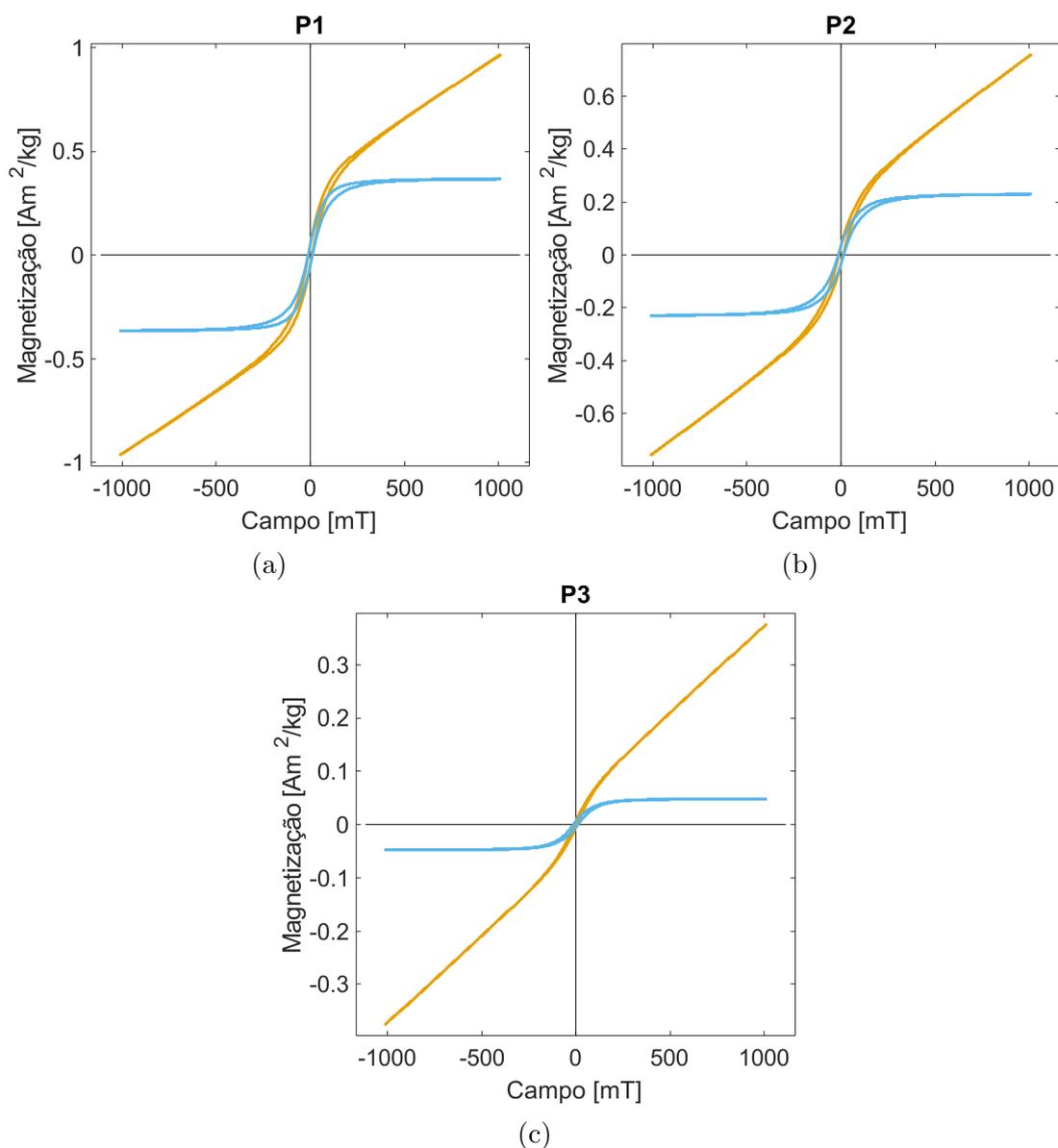


Figura 5.11: Curvas de histerese sem correção (amarela) e após correção do gradiente para eliminação da contribuição de paramagnéticos e antiferromagnéticos de alta coercividade (azul) para os pontos de amostragem (a) P1, (b) P2 e (c) P3.

5.6 Diagramas FORC

De maneira a confirmar a presença de magnetita SP nas amostras P9 e P12, estas foram submetidas a medidas de histerese parcial para a obtenção de diagramas FORC.

Os resultados obtidos possuem similaridades no que diz respeito à distribuição de seus contornos para ambas amostras. Ao longo do eixo de coercividade (H_c), possuem espalhamentos verticais estreitos, não ultrapassando valores maiores que ± 10 mT. Outra característica é a ocorrência do pico das distribuições de ambas amostras na

origem do diagrama FORC ($H_c=H_u=0$), como pode ser observado nos perfis das Figuras 5.13 e 5.14, não possuindo nenhum outro pico secundário ao longo do eixo central. Para ambos os diagramas foi utilizado um fator de suavização igual a sete ($FS=7$), sendo este o menor valor em que foi possível interpretar adequadamente as distribuições das linhas de contorno.

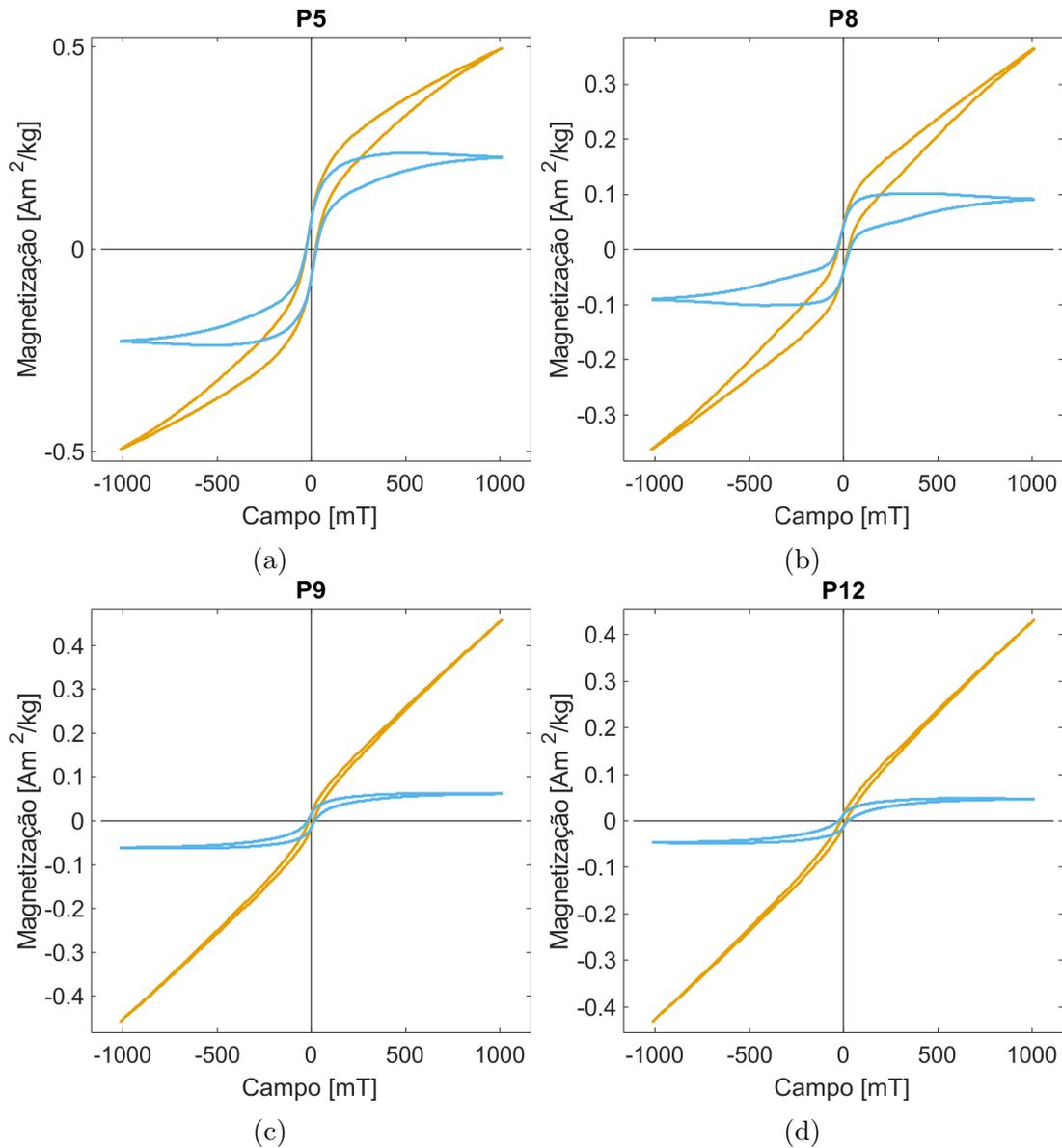


Figura 5.12: Curvas de histerese sem correção (amarela) e após correção do gradiente para eliminação da contribuição de paramagnéticos e antiferromagnéticos de alta coercividade (azul) para os pontos de amostragem (a) P5, (b) P8, (c) P9 e (d) P12.

Tais características remetem, de fato, a comportamentos de partículas SP, como documentado por PIKE *et al.* (2001), onde os autores comparam resultados experimentais com modelagens geradas a partir de modelos teóricos de relaxação térmica para sistemas de partículas SD. Além das características citadas acima, outra importante característica de diagramas FORC para este tipo de estado de domínio é

o espalhamento dos contornos próximos e paralelos ao eixo vertical no quadrante inferior do diagrama, como ocorre com as amostras P9 e P12.

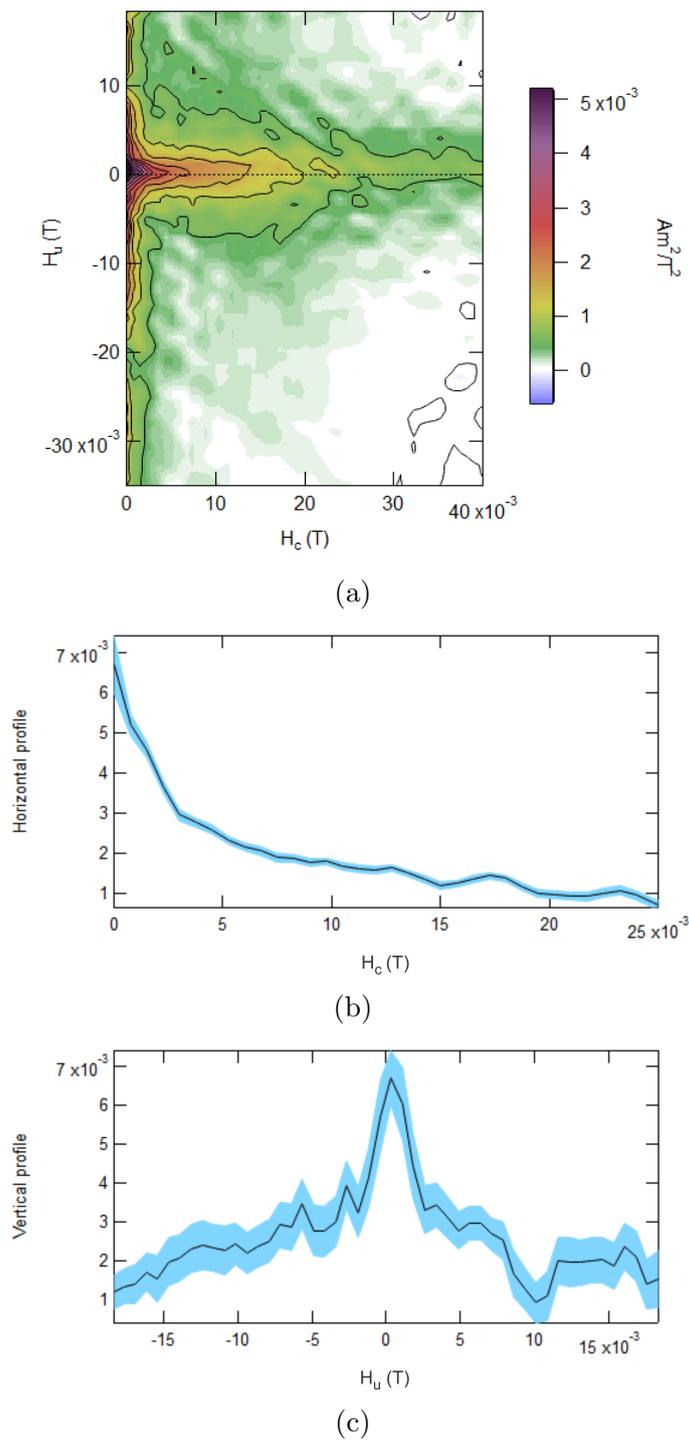
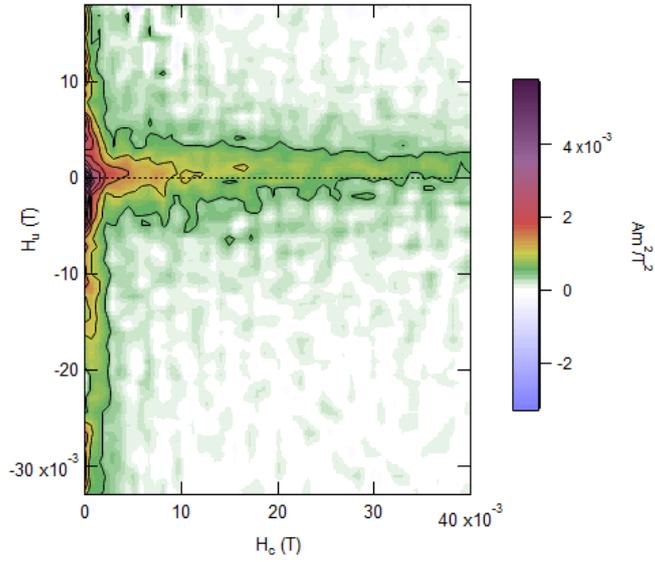
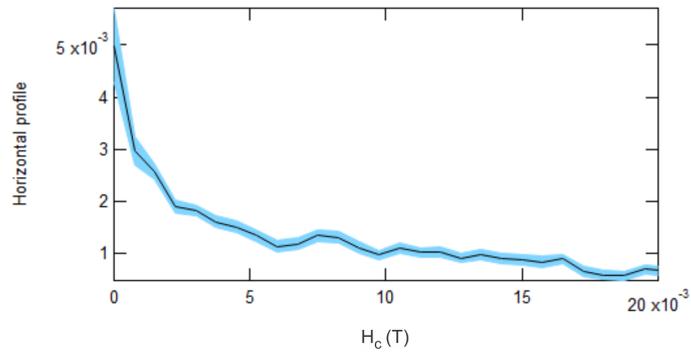


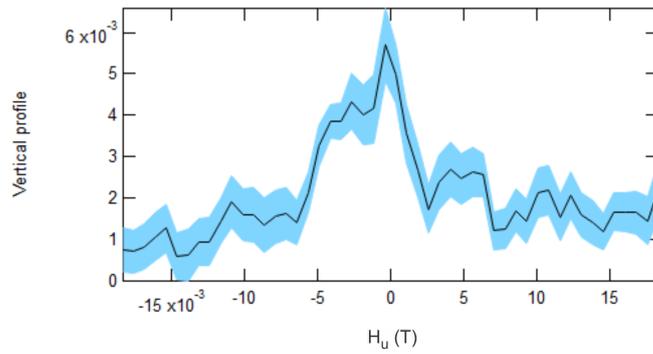
Figura 5.13: Diagrama FORC obtido da amostra P9 (a), e seus respectivos perfis horizontal (b) e vertical (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.14: Diagrama FORC obtido da amostra P12 (a), e seus respectivos perfis horizontal (b) e vertical (c).

5.7 Curvas de Magnetização a Baixas Temperaturas

Nesta etapa experimental, foram realizadas medidas tanto para as amostras separadas somente por densidade, como também para aquelas posteriormente submetidas à extração magnética. Abaixo serão descritos separadamente os aspectos característicos das curvas de magnetização a baixas temperaturas encontrados para estes dois tipos de amostras e posteriormente será traçado um breve comparativo entre ambos os resultados obtidos.

5.7.1 Amostras separadas por densidade

Foram realizadas curvas de magnetização a baixas temperaturas (FC/ZFC e RT-SIRM) para as amostras de minerais pesados obtidas a partir dos sedimentos coletados em todos os pontos de amostragem (Figuras 5.15, 5.16 e 5.17).

As curvas de remanência FC/ZFC das amostras P1, P2 e P3 (Figuras 5.15a, 5.15c e 5.15e) apresentam um rápido decréscimo em sua magnetização entre $T = 10$ K e $T = 50$ K, como também pode-se observar em suas respectivas derivadas. Este tipo de comportamento pode ter relação com a temperatura de relaxação térmica da ilmenita (BROWNLEE *et al.*, 2011). Suaves variações podem ser observadas tanto nas curvas FC/ZFC como nas derivadas das curvas FC em $T = 106$ K (amostra P2), e $T = 116$ K (amostra P3), que podem ser melhor visualizadas nas inserções das Figuras 5.15c e 5.15e. Estas variações são características da transição de Verwey (ÖZDEMİR *et al.*, 1993), o que aponta para a presença de magnetita nestas amostras.

As curvas RT-SIRM destas amostras também apresentam padrões semelhantes, que segundo alguns autores (e.g. KOSTEROV, 2003; ÖZDEMİR e DUNLOP, 2003) são típicas de magnetitas ou titanomagnetitas. Estas são caracterizadas por uma tendência de desmagnetização de $T = 300$ K a $T = 10$ K. À temperatura de $T \sim 48$ K, as amostras exibem uma transição, que pode estar relacionada à temperatura de Néel da ilmenita, como mostram as Figuras 5.15b, 5.15d e 5.15f (BROK *et al.*, 2014; DYAR *et al.*, 2004).

O comportamento das curvas FC/ZFC para as amostras P4, P5, P6, P7, P8 e P11 (Figuras 5.16a, 5.16c, 5.16e, 5.16g, 5.17a e 5.17e, respectivamente), exibem comportamento similar. Nestas não foi observada nenhuma temperatura de transição ao longo das curvas, exceto pela rápida desmagnetização que ocorre a temperaturas logo abaixo de $T = 50$ K. Outro fato importante a ser notado é a separação que ocorre

entre as curvas FC e ZFC, quando comparadas às amostras mais próximas ao rio Paraíba do Sul, que podem indicar a presença de minerais com maior coercividade nestas amostras, tal como a goethita (BILARDELLO e JACKSON, 2013). Nestes espécimes, as curvas sobrepõem-se somente à temperaturas maiores ou próximas a $T = 250$ K, ao passo que as amostras P1, P2 e P3 exibem sobreposição em torno de $T = 50$ K.

Estas amostras também exibem um comportamento das curvas de remanência RT-SIRM, diferente do que fora observado para as amostras da porção sul da área de amostragem. Para as amostras P4, P5 e P6 (Figuras 5.16b, 5.16d, 5.16f, respectivamente) é possível notar uma tendência de aumento da magnetização durante o aquecimento entre $T \sim 120$ K e $T = 300$ K. Em $T \sim 50$ K é possível observar, para ambas as curvas de resfriamento e aquecimento, uma inflexão, possivelmente relacionada à T_N da ilmenita. Nas curvas de aquecimentos destas amostras ocorrem inflexões entre 140 e 160 K, porém não foi encontrada correspondência com temperaturas de transição que possa estar relacionada à presença de algum mineral específico. É importante salientar que os padrões de mais altos valores de magnetização à baixas temperaturas, observáveis para as curvas RT-SIRM (aquecimento e resfriamento) para as amostras P7, P8 e P11 (Figuras 5.16h, 5.17b e 5.17f), são típicos de ocorrência de goethita (BILARDELLO e JACKSON, 2013).

As amostras P9 e P12 apresentam comportamentos similares entre as respectivas curvas de remanência FC/ZFC (Figuras 5.17c e 5.17g). Estas apresentam-se deslocadas uma a outra durante o processo de aquecimento, porém com menor espaçamento que nas curvas obtidas para as amostras P5, P6, P7, P8 e P11. No entanto, apesar da presença da T_N a 48 K, as curvas RT-SIRM exibem claras distinções (Figuras 5.17d e 5.17h). A curva RT-SIRM obtida a partir da amostra P9 têm caráter similar ao de amostras ricas em titanomagnetitas. No entanto, a amostra P12 exhibe um comportamento híbrido, no qual revela-se um aumento e posterior decréscimo de alta intensidade da magnetização durante o resfriamento, que é comum respectivamente a amostras ricas em goethita e em titanomagnetitas.

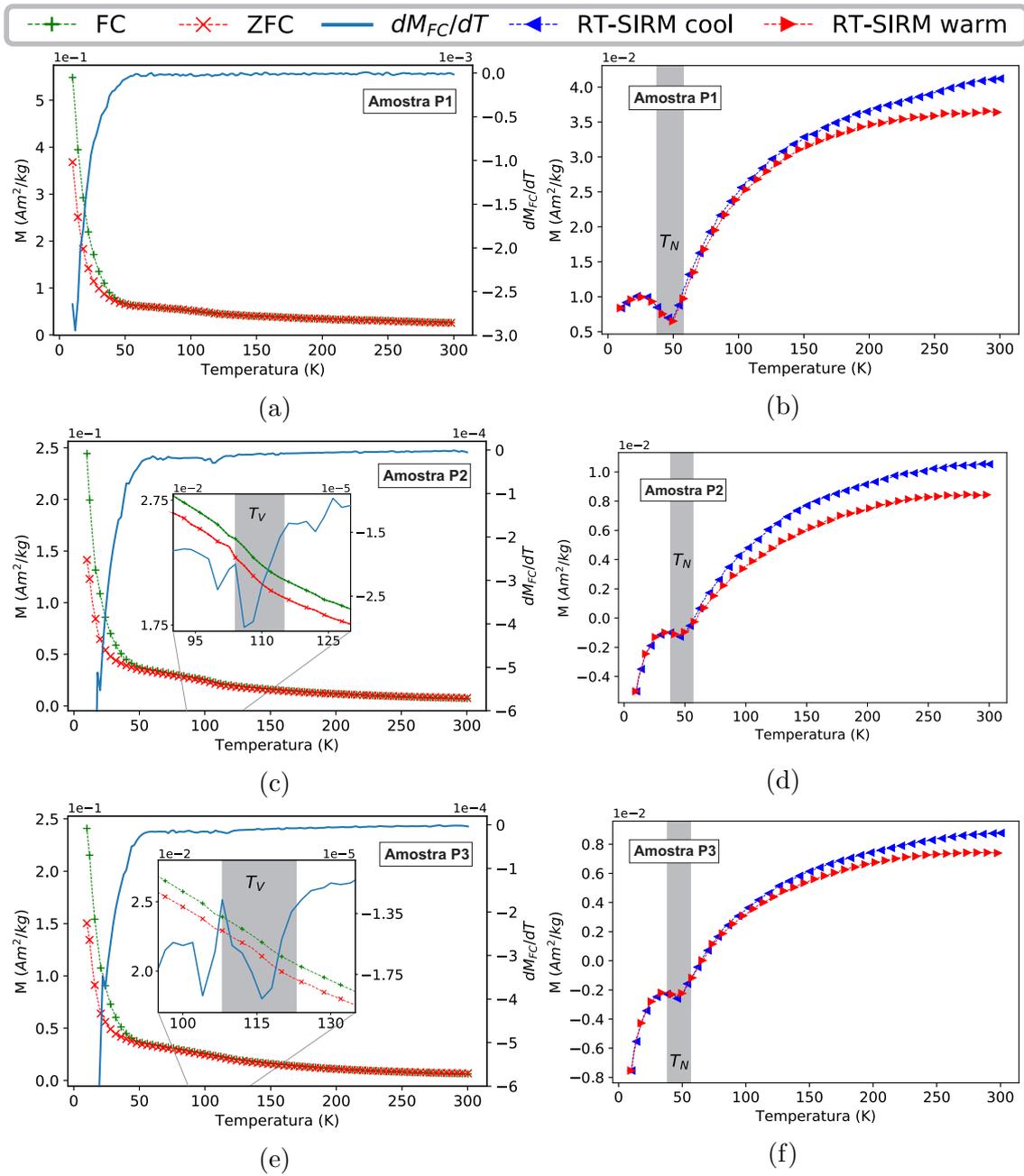


Figura 5.15: Curvas de remanência FC/ZFC e RT-SIRM e primeira derivada das curvas FC obtidas para as amostras separadas por densidade: P1 (a e b), P2 (c e d) e P3 (e e f). T_N : Temperatura de Néel; T_V : Transição de Verwey.

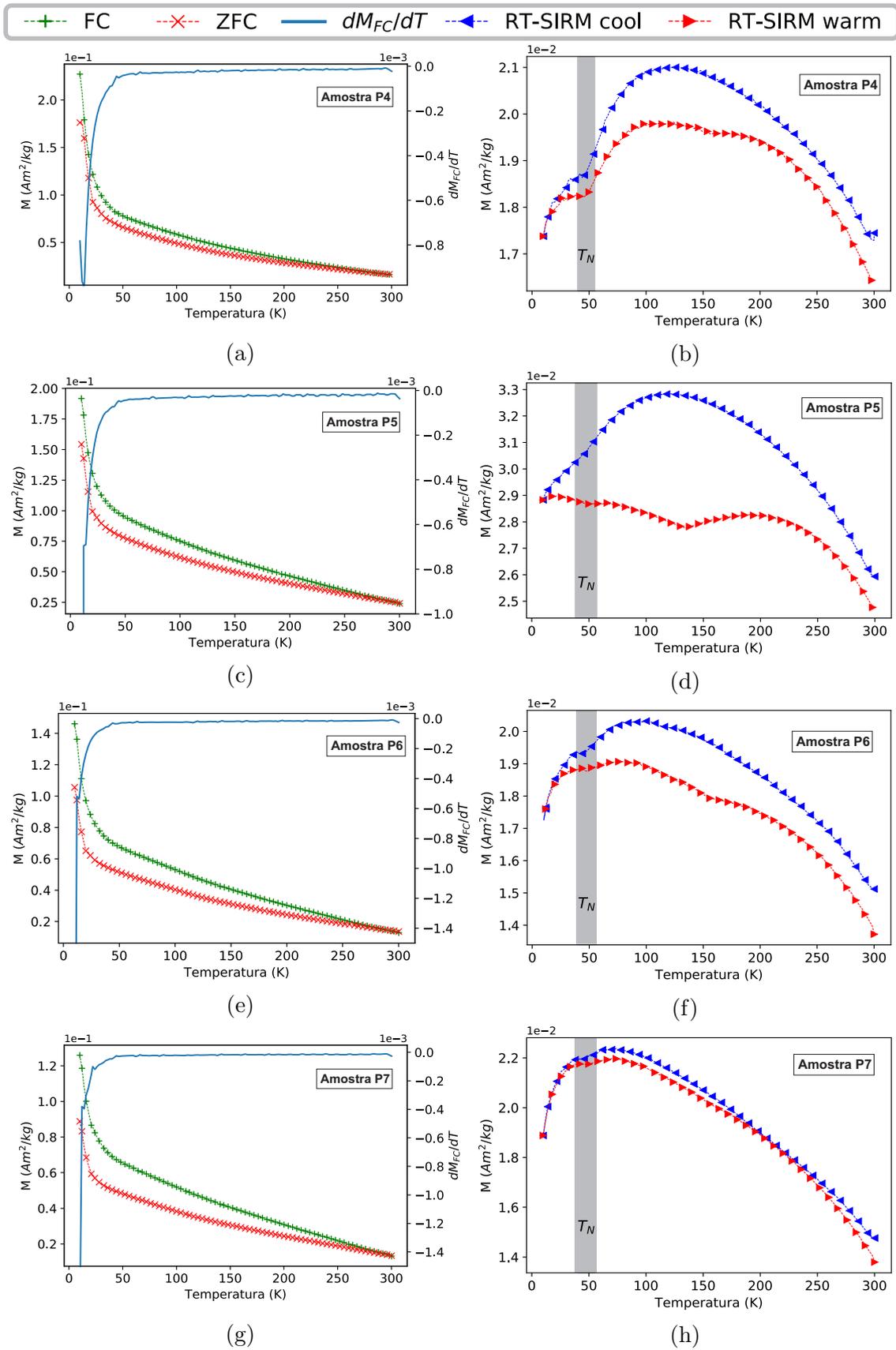


Figura 5.16: Curvas de remanência FC/ZFC e RT-SIRM e primeira derivada das curvas FC obtidas para as amostras separadas por densidade: P4 (a,b), P5 (c,d), P6 (e,f) e P7 (g,h). T_N : Temperatura de Néel.

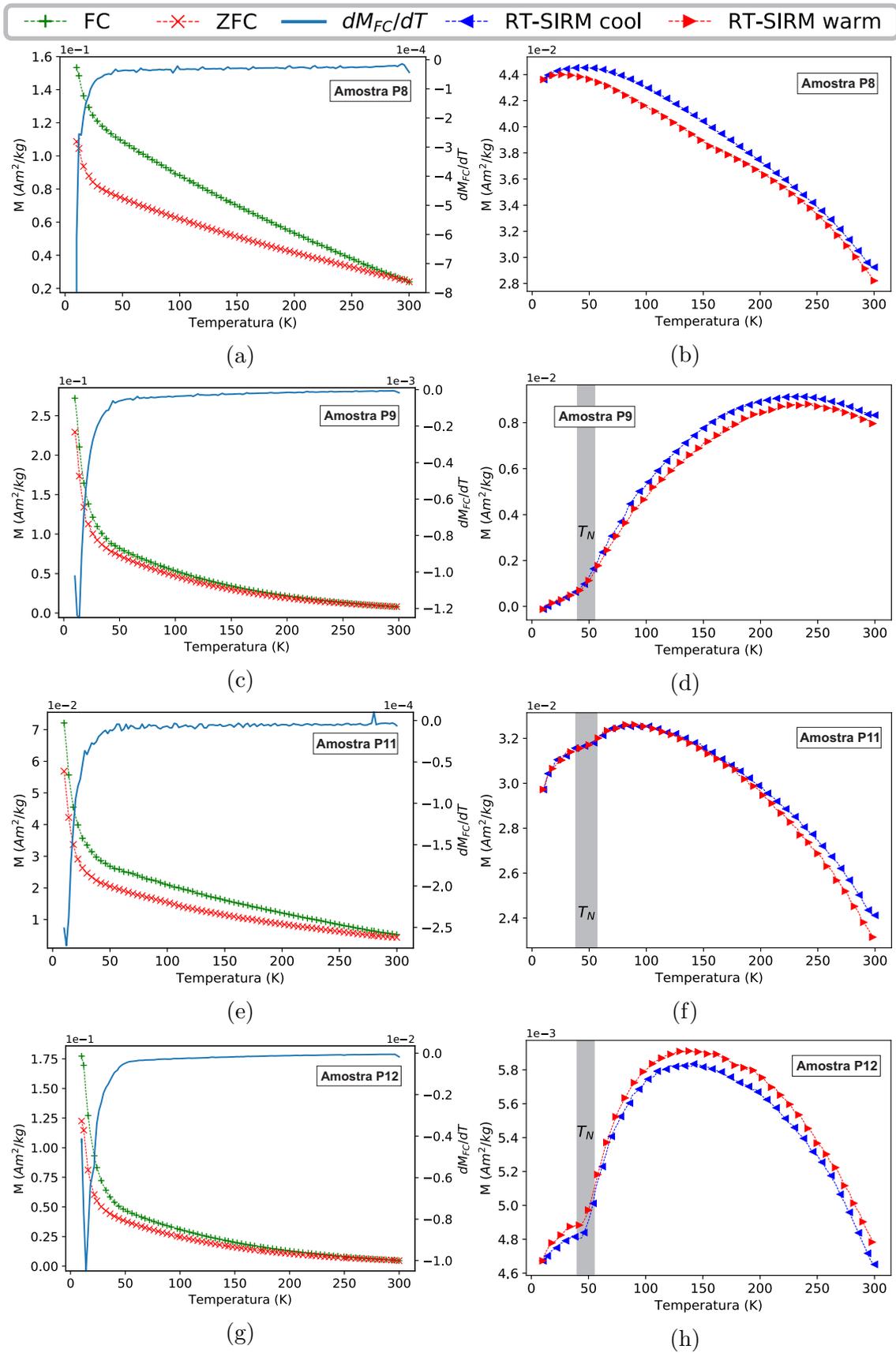


Figura 5.17: Curvas de remanência FC/ZFC e RT-SIRM e primeira derivada das curvas FC obtidas para as amostras separadas por densidade: P8 (a e b), P9 (c e d), P11 (e e f) e P12 (g e h). T_N : Temperatura de Néel.

5.7.2 Amostras separadas magneticamente

As curvas de magnetização a baixas temperaturas, como mencionado no início desta seção, também foram realizadas para as sete amostras separadas magneticamente (Figuras 5.18 e 5.19).

Conforme pode-se observar na Figura 5.18, nas curvas FC/ZFC obtidas para os pontos P1, P2 e P3 ocorre uma súbita desmagnetização entre $T = 10$ K e $T = 50$ K, que provavelmente reflete a dependência térmica da constante de anisotropia magnética e magnetoelástica (MOSKOWITZ *et al.*, 1998). A temperaturas mais altas, a ocorrência da T_V da magnetita em $T = 116$ K também é comum a estas três amostras (ÖZDEMIR *et al.*, 1993), confirmando a presença deste mineral na porção sul da área de estudo. As curvas RT-SIRM destas amostras exibem uma tendência geral de decréscimo da magnetização, similar às curvas onde este sinal é dominado por magnetitas ou titanomagnetitas (KOSTEROV, 2003; ÖZDEMIR e DUNLOP, 2003). A presença de bruscos aumentos na magnetização nas curvas RT-SIRM de resfriamento e aquecimento em $T \approx 48$ K, são indícios da ocorrência T_N da ilmenitas nestas amostras, quando há a transição de um comportamento paramagnético para antiferromagnético destes minerais (BURTON *et al.*, 2008). Além disso, ambas as curvas RT-SIRM para a amostra P2 exibem inflexões em $T \sim 260$ K (Figura 5.18d), que podem estar relacionadas à T_M da hematita (ÖZDEMIR *et al.*, 2008).

Os separados magnéticos das amostras P5 e P8, exibem comportamentos das curvas FC/ZFC com rápido decréscimo da magnetização e grande separação entre ambas as curvas (Figuras 5.19a e 5.19c), esta característica reflete a presença de goethita nestas amostras (LIU *et al.*, 2006). Em consonância, as curvas RT-SIRM destes separados magnéticos apresentam características que endossam uma grande contribuição de goethita para o sinal da remanência magnética (Figuras 5.19b e 5.19d), refletido pelo aumento progressivo da magnetização quando estas amostras são submetidas a baixas temperaturas (DEKKERS, 1989).

Nas curvas FC/ZFC das amostras P9 e P12 (Figuras 5.19e e 5.19g), a mesma tendência de decréscimo da magnetização ocorre de maneira similar ao observado nas amostras P5 e P8, com a ressalva de que a separação entre ambas as curvas possui menor espaçamento. Tal fato pode estar relacionado à variabilidade de substituição catiônica por Al nestes minerais, que no entanto não apresenta linearidade com porcentagem molar deste elemento na estrutura cristalina (LIU *et al.*, 2006). Esta diferença entre o grau de magnetização das curvas FC e ZFC — ou seja, a variação do espaçamento entre estas — também é observável entre as curvas P9 e P12, onde a primeira exibe um menor espaçamento. Nas curvas RT-SIRM, esta dessemelhança é ainda mais evidente (Figuras 5.19f e 5.19h). Ao passo que a amostra P12 exibe um

comportamento próximo àqueles observados para goethita, a amostra P9 apresenta curvas com características de titanomagnetitas, tal qual as amostras da porção sul da área de estudo. Contudo, a presença da provável T_N em $T = 48$ K está presente em ambas, o que pode revelar uma importante contribuição de ilmenitas às curvas de magnetização.

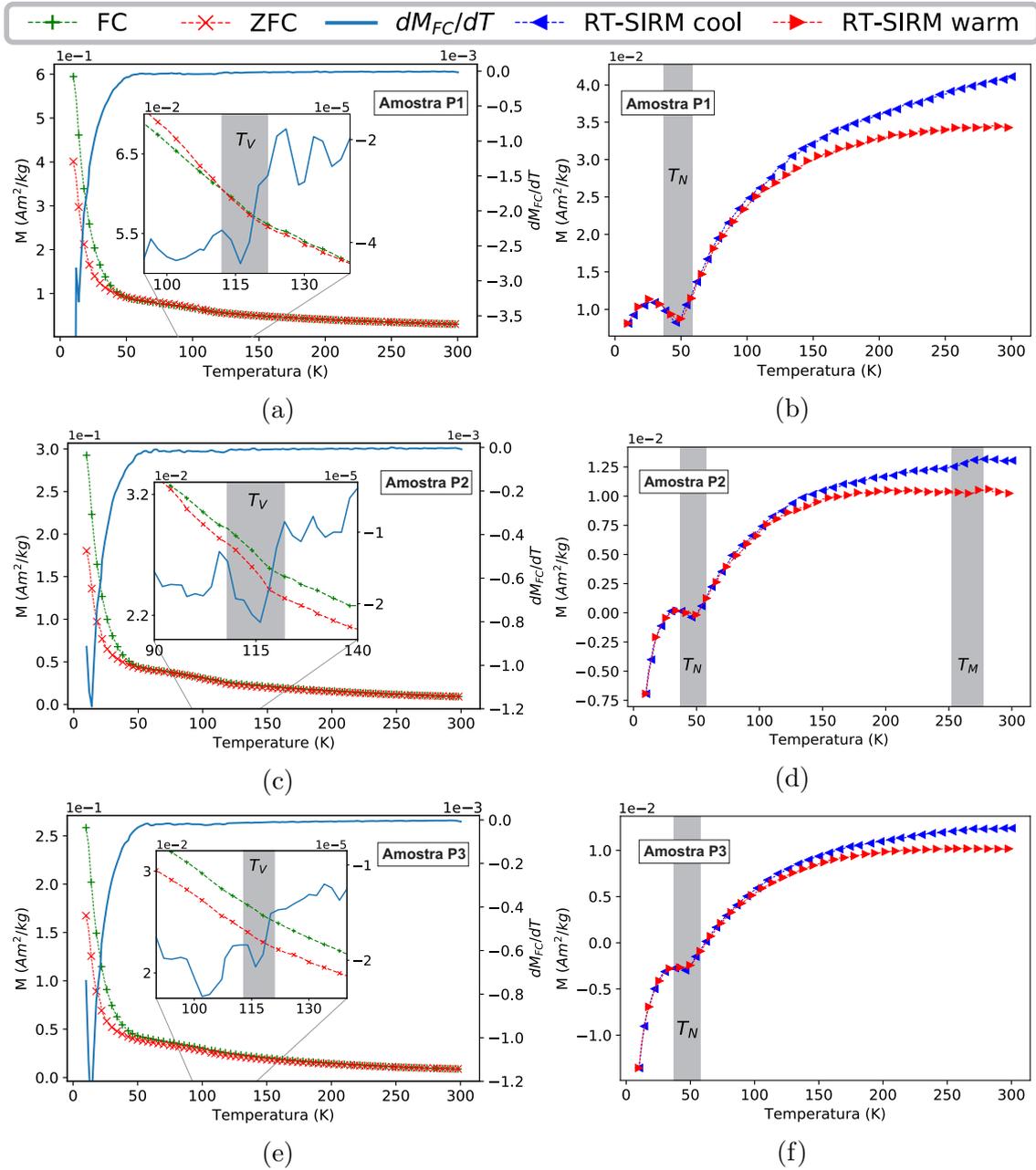


Figura 5.18: Curvas de remanência FC/ZFC e RT-SIRM obtidas das amostras separadas magneticamente. P1 (a e b), P2 (c e d) e P3 (e e f). T_N : temperatura de Néel; T_V : transição de Verwey; T_M : transição de Morin.

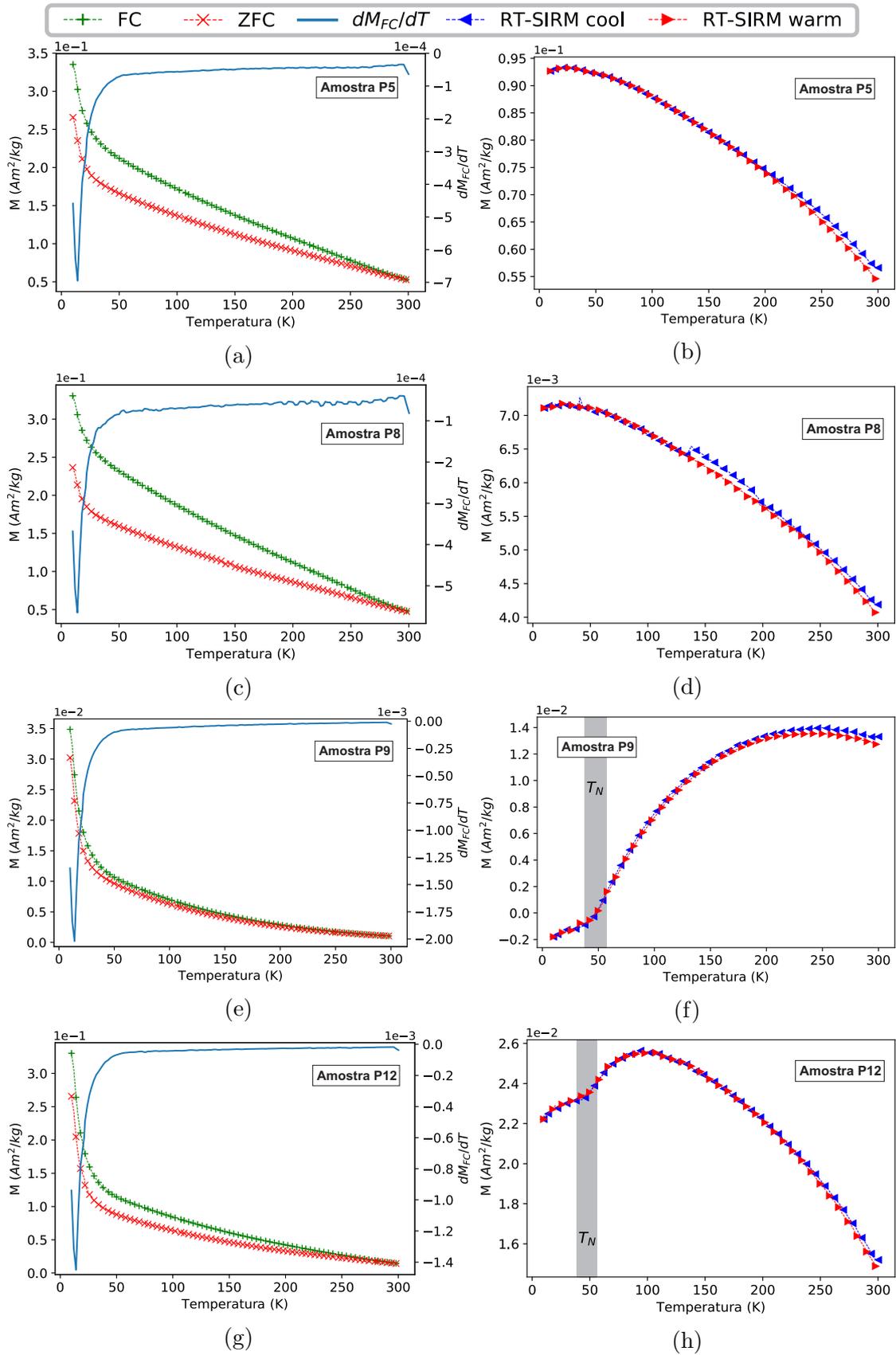


Figura 5.19: Curvas de remanência FC/ZFC e RT-SIRM obtidas das amostras separadas magneticamente. P5 (a e b), P8 (c e d), P9 (e e f) e P12(g e h). T_N : Temperatura de Néel.

5.7.3 Comparativo entre curvas de magnetização a baixas temperaturas das amostras separadas por densidade e magneticamente

Com o aplicação do processo de separação magnética, as amostras P1, P2 e P3, passam a exibir maior consistência entre as inflexões referentes à T_V em $T = 116$ K nos gráficos das curvas FC/ZFC (Figura 5.18). Anteriormente, quando submetidas apenas ao processo de separação por densidade, estas curvas exibiam a ocorrência da T_V a diferentes temperaturas (Figuras 5.15c e 5.15e), ou sem a presença de variações na primeira derivada da curva FC (amostra P1, Figura 5.17e). Ademais, as curvas RT-SIRM apresentam-se praticamente inalteradas, com exceção da ocorrência da T_M observada na amostra P2 extraída magneticamente (Figura 5.18d), antes não observada (Figura 5.15d).

Foram observados espaçamentos ligeiramente maiores para as curvas FC/ZFC das amostras P5 e P8 com a aplicação do processo de extração magnética. Mudanças ainda mais profundas são observadas nas curvas RT-SIRM da amostra P5, em que verifica-se a transição para um comportamento típico de amostras ricas em goethita adquirido a partir da extração magnética (comparar Figuras 5.16d e 5.19b).

As curvas FC/ZFC e RT-SIRM para a amostra P9, permanecem praticamente inalteradas para ambos os métodos de extração. No entanto, a amostra P12 passa a apresentar um comportamento mais próximo às amostras ricas em goethita, quando anteriormente esta curva possuía característica híbrida de curvas dominadas por titanomagnetitas e goethita (comparar Figuras 5.17h e 5.19h).

5.8 Espectroscopia de Reflectância

As medidas de espectroscopia de reflectância foram realizadas para as amostras separadas magneticamente. Todas exibiram baixos níveis de reflectância, compreendidos entre 3,2% e 22,0%, uma vez que grande parte dos minerais presentes possuem coloração escura e, portanto, alta absorção de luz. Através da análise comparativa do conjunto de espectros obtidos para as diferentes amostras pode-se observar a ocorrência de três agrupamentos distintos em termos dos valores de reflectância (Figura 5.20): (1) um de mais baixos valores, com vales pouco pronunciados, composto pelas amostras P9 e P12; (2) um grupo intermediário com bandas de absorção mais bem definidas em torno de $1,25 \mu\text{m}$ e em $2,32 \mu\text{m}$, composto pelas amostras P1, P2 e P3; e, (3) o grupo com maior índice de reflectância, representado pelas amostras P5 e P8, onde são identificadas bandas de absorção mais pronunciadas que nas demais

amostras em torno de 0,89, 1,41, 1,93 e 2,18 μm , sendo as três últimas relacionadas respectivamente à absorção por hidroxilas (OH), pela água (H_2O) e por associações entre metais e hidroxilas (e.g. AlOH , FeOH) (CLARK *et al.*, 1990). Estas bandas de absorção provavelmente estão relacionadas à alta concentração de goethita nestes pontos de amostragem, como indicado previamente por outras técnicas.

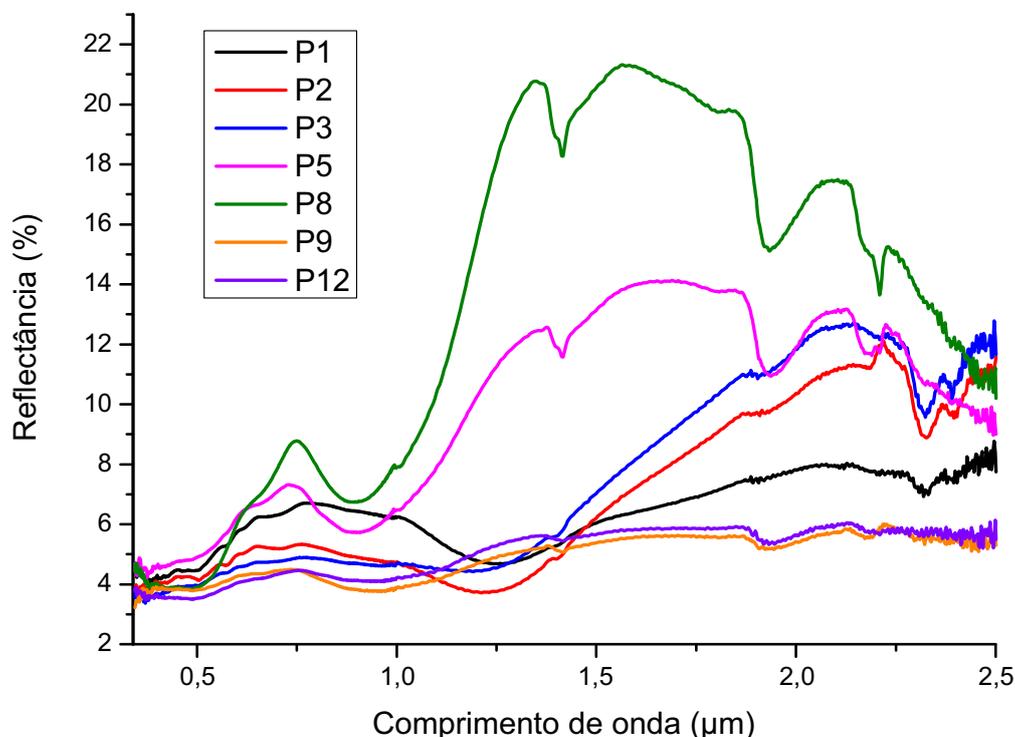


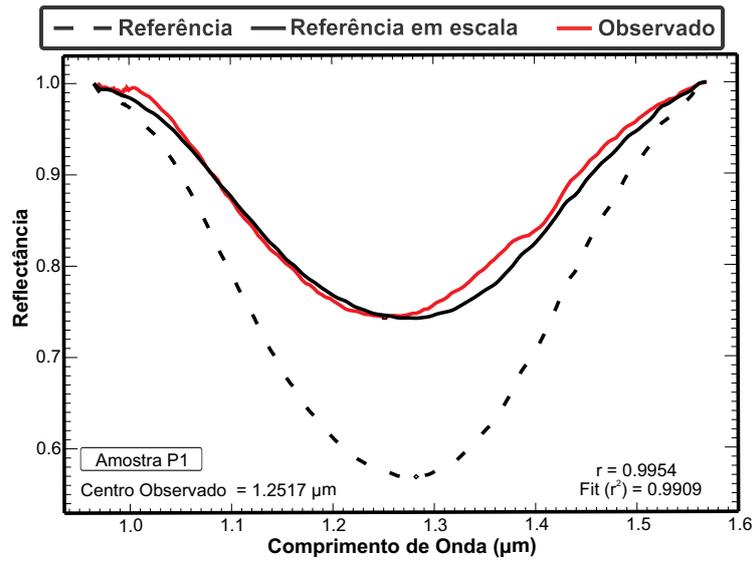
Figura 5.20: Espectros de reflectância das amostras separadas magneticamente.

Comparando-se as bandas de absorção observadas em cada uma das amostras com espectros de reflectância mineral da base de dados espectrais da USGS (CLARK *et al.*, 2007), foi possível determinar alguns minerais que compõem os sedimentos amostrados. Nos pontos P1, P2 e P3, foram identificadas bandas em torno de 1,250 μm (Figura 5.21), que pode estar relacionada ao espectro de absorção da almandina nesta mesma faixa (1,2823 μm).

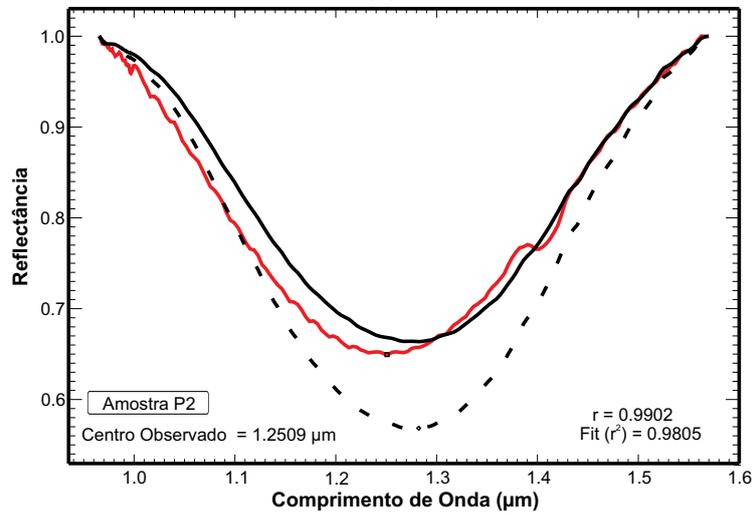
A presença de hematita foi indicada por bandas de absorção que ocorrem na faixa de 0,5333 μm , uma das bandas de absorção característica da hematita. Um alto grau de correlação neste espectro foi obtido para as amostras P5, P8 e P9 (Figura 5.22).

Para as bandas de absorção observadas nos pontos P2, P3 e P5, em torno de 2,3182 μm , foram obtidas correlações com o mineral hornblenda (Figura 5.23).

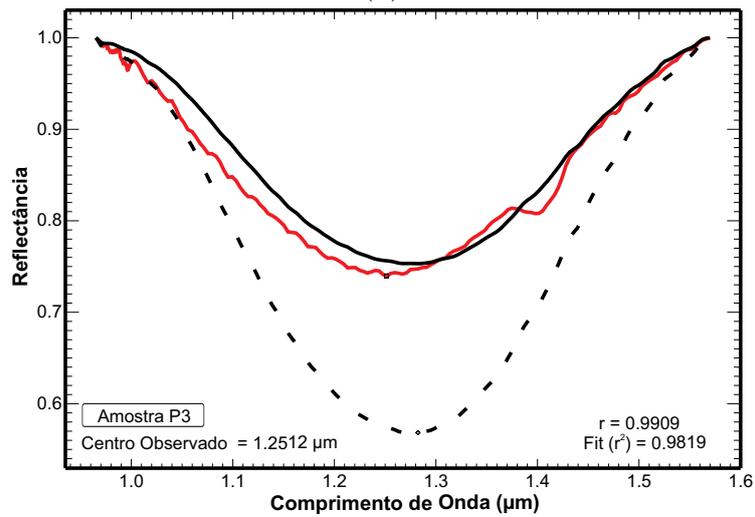
A presença de goethita foi observada através das bandas de absorção que ocorrem centradas em torno de 0,9483 μm , sendo possível correlacioná-la aos espectros das amostras P5, P8 e P9 (Figura 5.24).



(a)

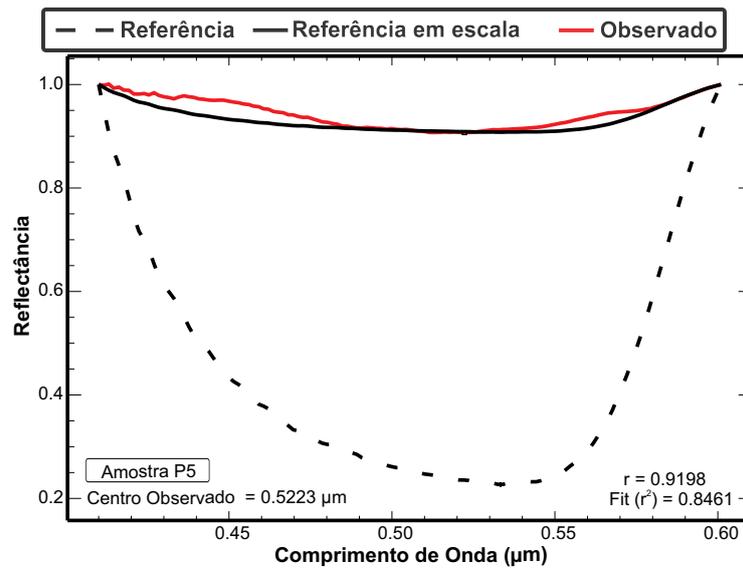


(b)

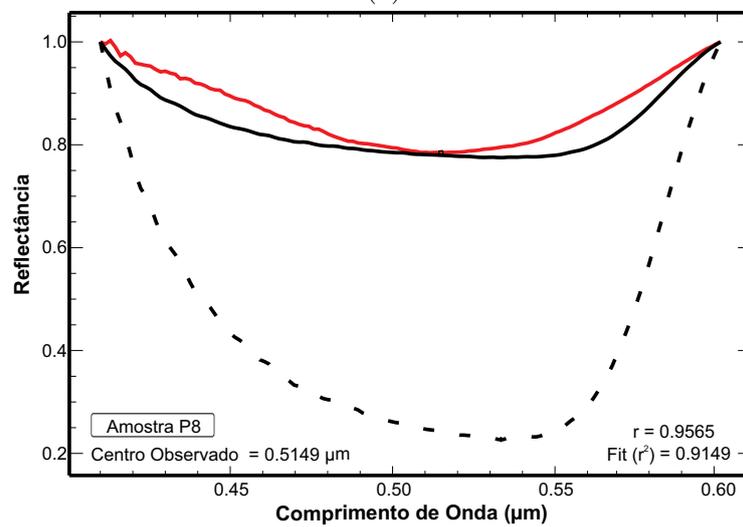


(c)

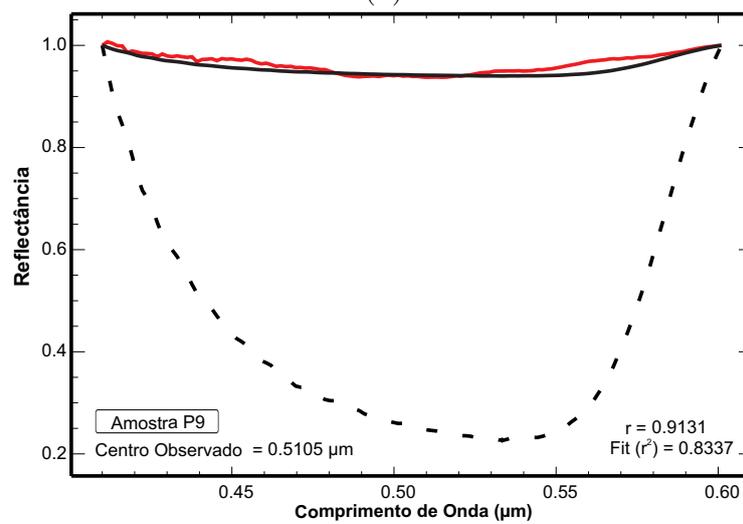
Figura 5.21: Correlação obtida para o mineral almandina, de acordo com a correlação espectral observada para as amostras (a) P1, (b) P2 e (c) P3 em comparação à referência “Almandine Ws479 Garnet” centrada em $1,2823 \mu\text{m}$ do banco de dados espectrais da USGS.



(a)

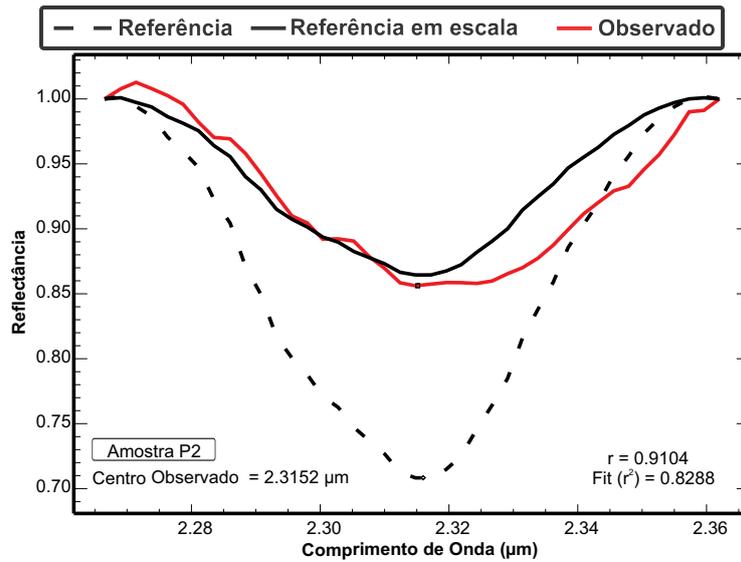


(b)

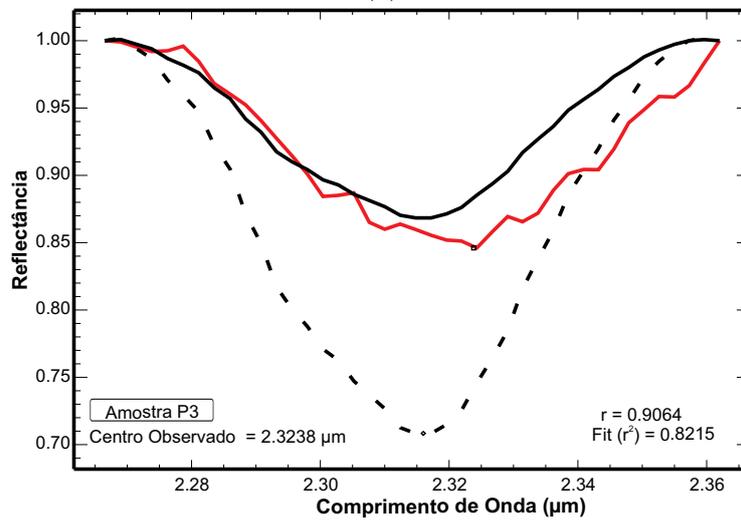


(c)

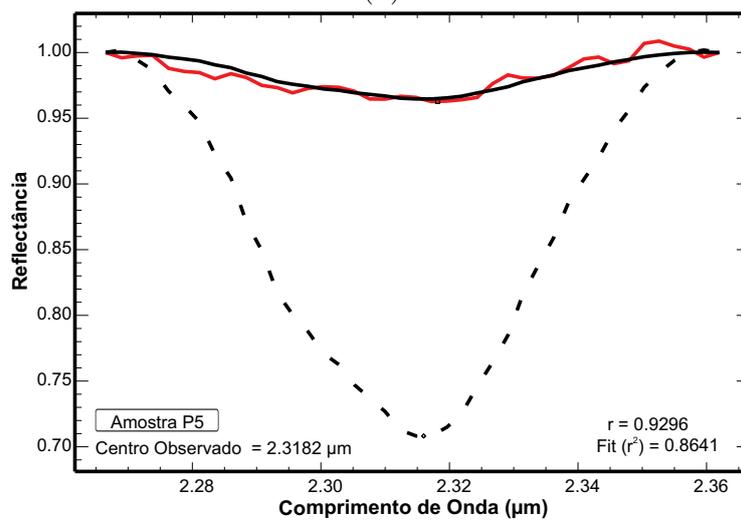
Figura 5.22: Correlação obtida para hematita, de acordo com a bandas de absorção observadas para as amostras (a) P5, (b) P8 e (c) P9 em comparação à referência “Hematite GDS27” centrada em $0,5333 \mu\text{m}$ do banco de dados espectrais da USGS.



(a)

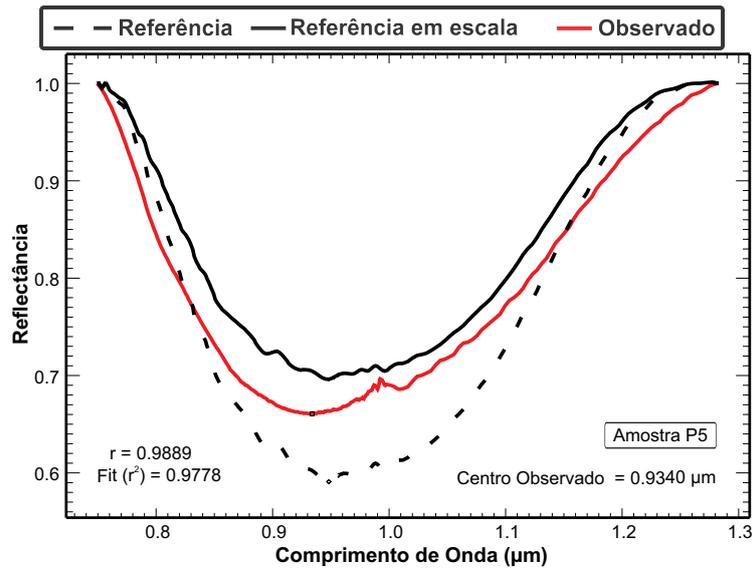


(b)

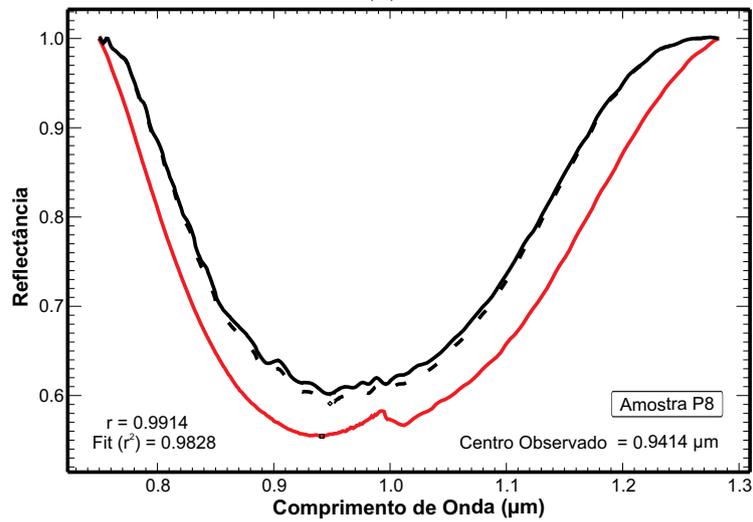


(c)

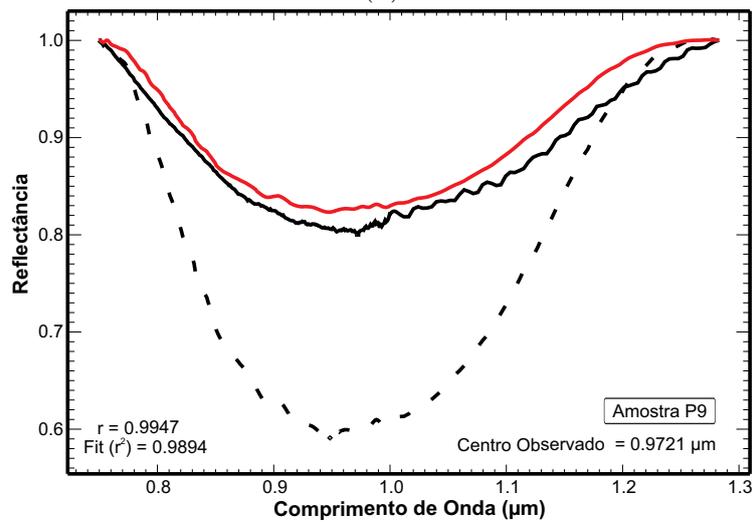
Figura 5.23: Correlação obtida para hornblenda, de acordo com a bandas de absorção observadas para as amostras (a) P2, (b) P3 e (c) P5 em comparação à referência “Hornblende_Fe HS115.3B” centrada em 2,3160 μm do banco de dados espectrais da USGS.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.24: Correlação obtida para goethita, de acordo com a bandas de absorção observadas para as amostras (a) P5, (b) P8 e (c) P9 em comparação à referência “Goethite Ws222 Medium Gr.” centrada em 0,9483 μm do banco de dados espectrais da USGS.

5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Energia de Raios-X (EDS)

Conforme disposto nas Figuras 5.25, 5.26 e Tabela 5.6, todos os espécimes individualmente identificados através das imagens de MEV exibem feições de retrabalhamento sedimentar. Os grãos com algum conteúdo de titânio variam de angulosos, apresentando-se facetados e com microfraturas (Figuras 5.25a e 5.26a), a sub-arredondados (Figuras 5.25c e 5.25e), ao passo que os minerais em que o elemento Ti encontra-se ausente e com alta proporção de Fe exibem maior esfericidade (Figuras 5.26c e 5.26e). A presença de halita (NaCl) devido a coleta das amostras em ambiente costeiro também é marcante, como pode ser observado pelos cristais euédricos dispostos na superfície de algumas partículas.

Diversos estudos (e.g. AHMED *et al.*, 2010; DILLON e FRANKE, 2009; FRANKE *et al.*, 2007; SCHEIDT *et al.*, 2017) têm demonstrado que a razão entre as intensidades dos espectros característicos de Fe_{Σ} (= Fe + Al + Mg) e Ti pode ser utilizada para classificar diferentes fases minerais em soluções de fase sólida tais como as séries magnetita-uvoespinélio (titanomagnetitas) e ilmenita-hematita (titanohematitas). Desta forma pode-se classificar as partículas de óxidos de ferro analisadas via EDS em três tipos: (1) razões $Fe_{\Sigma}/Ti < 1$, relacionadas especificamente do sistema ternário entre composições do rutilo (TiO_2), da pseudobrookita e ferropseudobrookita (Fe_2TiO_5 - $FeTi_2O_5$); (2) $1 \leq Fe_{\Sigma}/Ti < 2$, estritamente pertencentes ao sistema hemoilmenítico (titanohematitas, $Fe_{2-y}Ti_yO_3$); e, (3) $Fe_{\Sigma}/Ti > 2$, que podem pertencer tanto ao sistema das titanohematitas como ao das titanomagnetitas ($Fe_{3-x}Ti_xO_4$).

Os resultados obtidos através das medidas de EDS neste trabalho mostram proporções variadas entre a as concentrações destes elementos. De acordo com a Tabela 5.6, valores $Fe_{\Sigma}/Ti < 1$, foram observados nas amostras P8 e P12 (Tabela 5.6 e Figura 5.25f). Segundo MÜCKE e CHAUDHURI (1991) e AHMED *et al.* (2010), proporções elementares desta grandeza podem estar associadas a produtos resultantes do intemperismo das ilmenitas, onde valores menores que a unidade progressivamente decrescentes caracterizam a seqüência: ilmenita ($Fe_{\Sigma}/Ti = 1$ s. str.), pseudorutilo ($Fe_{\Sigma}/Ti = 0,66$ s. str.), pseudorutilo lixiviado ($Fe_{\Sigma}/Ti = 0,38$ s. str.), e leucoxênio ($Fe_{\Sigma}/Ti = 0,19$ s. str.).

Espécimes de óxidos de ferro com razões $1 \leq Fe_{\Sigma}/Ti < 2$ pertencentes ao sistema hemoilmenítico foram encontradas na maioria das amostras analisadas por MEV-EDS. Através do cálculo da composição destas partículas para este sistema, foram observa-

das hemoilmenitas ricas em titânio, com composição entre Ilm90Hem10 ($y = 0,9$) e Ilm93Hem07 ($y = 0,93$), o que reflete ilmenitas com padrão estequiométrico $\text{Fe}_\Sigma:\text{Ti}$ próximas a 1:1.

Os espécimes com valores $\text{Fe}_\Sigma/\text{Ti} > 2$, podem pertencer tanto ao sistema das titanohematitas como ao das titanomagnetitas ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$). Dentre os espécimes analisados, apenas o espécime P2-A ($\text{Fe}_\Sigma/\text{Ti} = 5,47$) apresentou quantidades de titânio que o caracteriza como elemento maior, podendo tanto pertencer ao grupo das titanomagnetitas, como ao das ilmeno-hematitas (Figura 5.26a e 5.26b). Nas demais amostras com alto teor de Ferro, o elemento Ti está ausente ou em como constituinte menor (%wt.<1) (Figura 5.26c à 5.26f). Devido à presença de silicatos inclusos nesta matriz rica em óxidos de ferro, estes minerais foram classificados como sendo goethitas, que mesmo não exibindo feições de origem autigênica, podem ter alto grau de arredondamento como consequência do retrabalhamento sedimentar.

Tabela 5.6: Conteúdo catiônico em percentagem atômica (%at.) de algumas amostras analisadas via espectroscopia em energia dispersiva de raios-X (EDS).

Amostra	Fe_Σ (%at.)	Ti (%at.)	$\text{Fe}_\Sigma/\text{Ti}$	TM	Ilm/Hem	Fase mineral
P2-A	32,02	5,76	5,47	46	31/69	Ilmeno-hematita/ Titanomagnetita?
P2-G	15,20	12,77	1,17	—	92/08	Hemoilmenita
P3-A	13,82	12,88	1,08	—	96/04	Hemoilmenita
P5-A2	17,13	13,94	1,23	—	90/10	Hemoilmenita
P8-B	22,33	—	—	—	—	Goethita/ Magnetita?
P8-C1	8,04	13,18	0,62	—	—	Pseudorutilo
P8-C2	2,75	24,78	0,11	—	—	Leucóxênio
P12-H	11,42	10,12	1,15	—	93/07	Hemoilmenita
P12-E	9,04	18,15	0,50	—	—	Pseudorutilo
P12-J	30,34	0,55	—	—	—	Goethita/ Magnetita?

TM: grau de substituição por Ti (x) em titanomagnetitas; Ilm/Hem: grau de substituição por Ti (y) em hemoilmenitas (e.g. Ilm80Hem20 para $y = 0,8$).

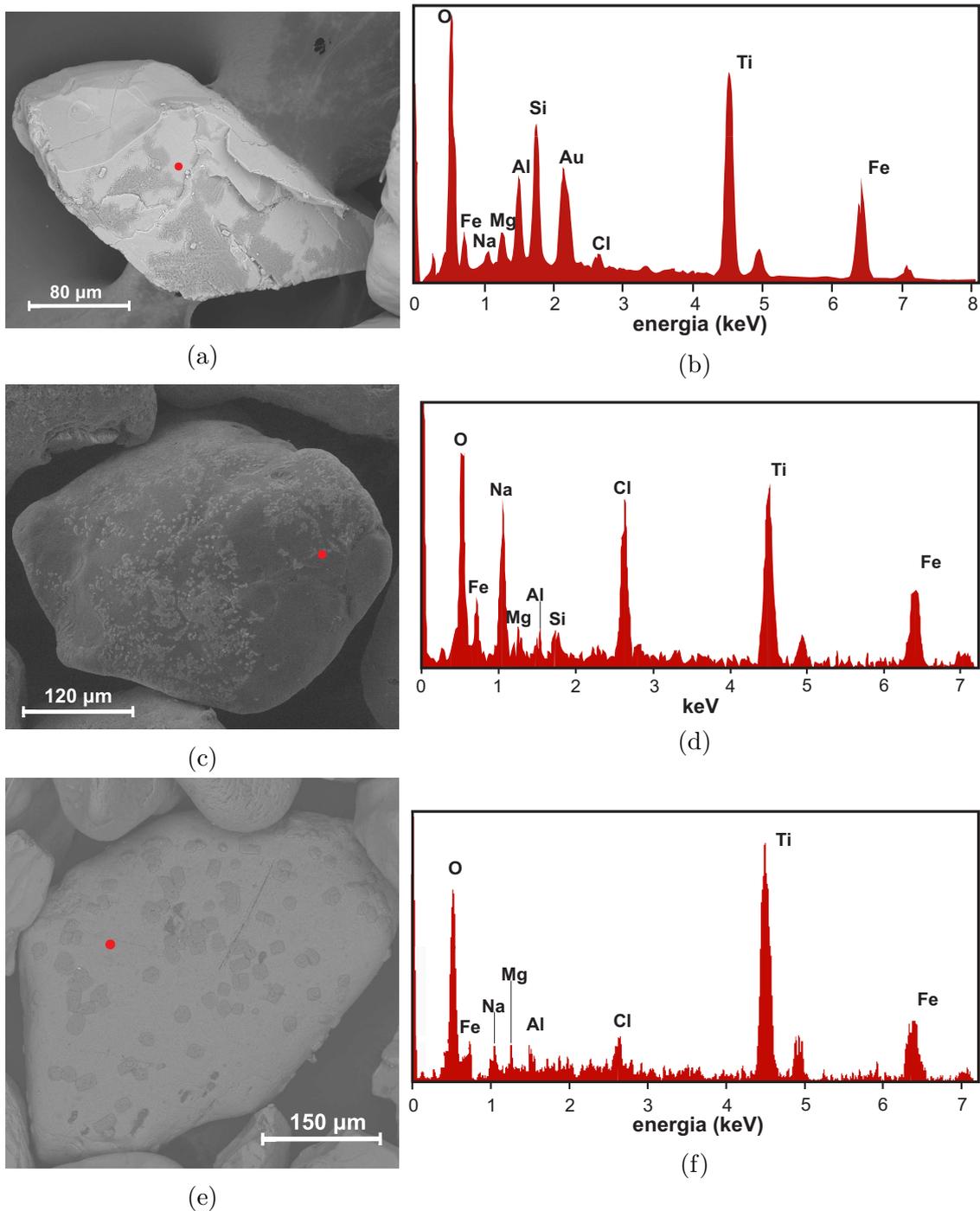


Figura 5.25: Imagens obtidas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e respectivos espectros de EDS. (a) Imagem de elétrons secundários e (b) espectro EDS de cristal de ilmenita (amostra P2-G). (c) Imagem de elétrons secundários e (d) espectro EDS de grão de ilmenita (amostra P5-A). (e) Imagem de retroespalhamento eletrônico e (f) espectro EDS de grão de pseudorutilo (amostra P12-E). Pontos vermelhos indicam o alvo medido por EDS.

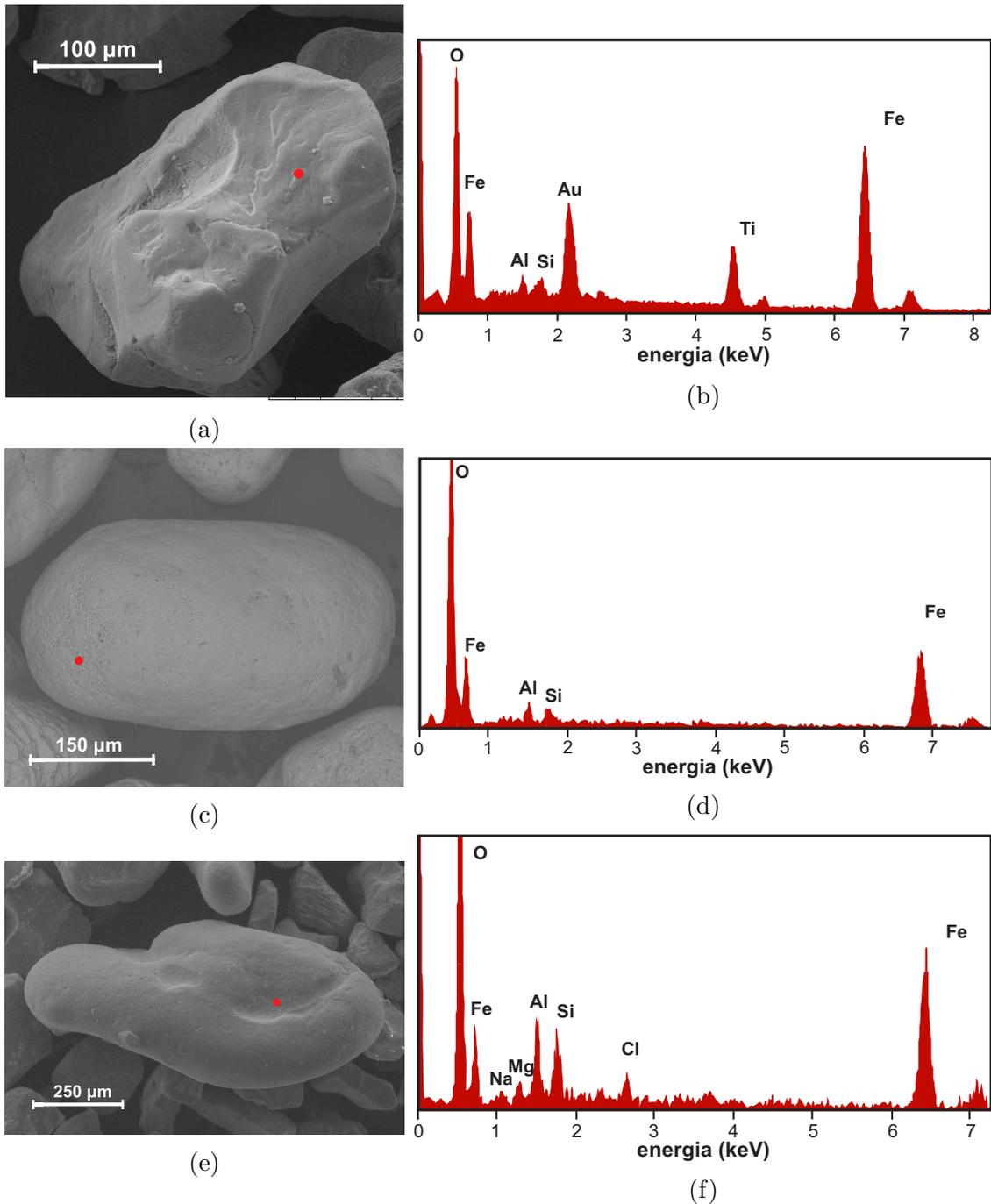


Figura 5.26: Imagens obtidas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e respectivos espectros de EDS. (a) Imagem de elétrons secundários e (b) espectro EDS de cristal de óxido de Ferro (amostra P2-A) . (c) Imagem de elétrons retroespalhados e (d) espectro EDS de grão de goethita (amostra P8-B). (e) Imagem de elétrons secundários e (f) espectro EDS de grão de goethita (amostra P12-J). Pontos vermelhos indicam o alvo medido por EDS.

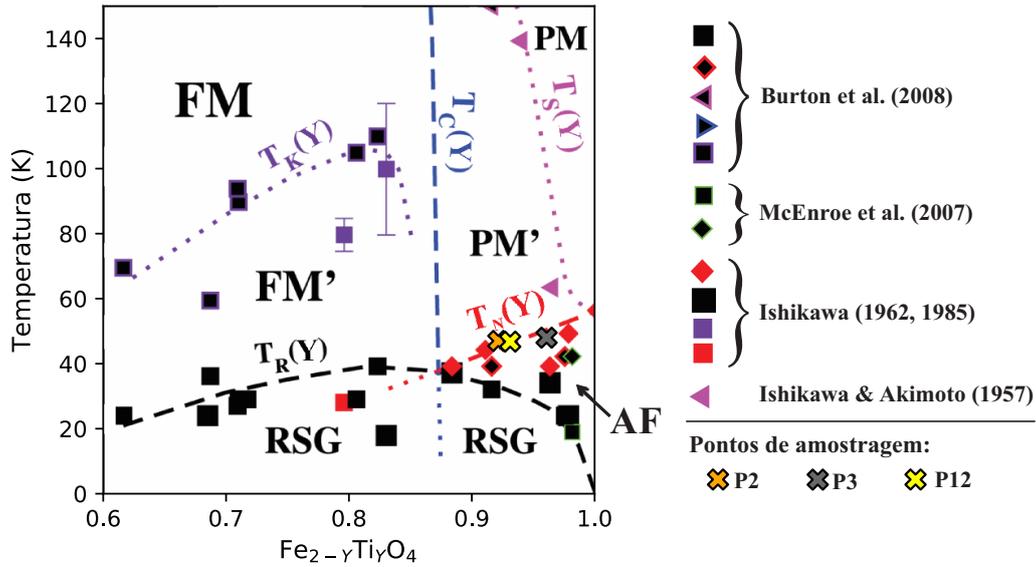


Figura 5.27: Diagrama de fase a baixas temperaturas do sistema hematita-ilmenita. Linhas tracejadas indicam limites entre diferentes comportamentos magnéticos, linhas pontilhadas referem-se a limites de subcampos pertencentes a um campo de um dos comportamentos magnéticos. FM: Ferrimagnetismo; AF: antiferromagnetismo; PM: paramagnetismo; RSG: spinglass reentrante; FM': subcampo ferrimagnético, PM': subcampo superparaparamagnético. Modificado de BURTON *et al.* (2008).

Conforme discutido na Seção 3.2, variações composicionais no sistema de solução sólida das titanohematitas promovem diferentes arranjos na distribuição de cátions de Ti e Fe nos planos basais da estrutura cristalina deste sistema. Em composições $0,5 \leq y \leq 1$, a distribuição catiônica revela propriedades magnéticas complexas de acordo com sua composição estequiométrica (BUTLER, 1998). Diversos estudos realizaram análises de soluções sólidas do sistema hemoilmenítico a baixas temperaturas, assim determinando os limites entre diferentes comportamentos magnéticos de acordo com variadas proporções de Ti e Fe, presentes em diagramas tal como o disposto na Figura 5.27 (BURTON *et al.*, 2008; ISHIKAWA e AKIMOTO, 1957; MCENROE *et al.*, 2007).

Para objeto de comprovação de que as transições observadas a baixas temperaturas nas curvas RT-SIRM (Seção 5.7.2) são referentes à T_N da ilmenita, as respectivas composições e temperaturas em que ocorrem as inflexões de algumas amostras foram plotadas no diagrama (Figura 5.27). Para isto foram selecionadas as amostras P2, P3 e P12, as únicas em que foram determinadas ambas as inflexões a baixas temperaturas a $T \approx 48$ K e as composições de grãos individuais de ilmenitas via EDS. Observando-se o diagrama, é possível verificar que os três pontos referentes às amostras estão localizados próximos à linha tracejada vermelha, referente à temperatura de Néel do sistema hematita-ilmenita, determinada através da análise de amostras sintéticas realizadas por ISHIKAWA (1962) e ISHIKAWA *et al.* (1985). Esta

transição marca a passagem de um estado de desordenamento dos spins, entendido como paramagnético (PM'), para um ordenamento antiferromagnético dos momentos (AF). Portanto, é possível inferir que para as amostras analisadas ao longo da área de estudo, há uma vasta ocorrência de hemoilmenitas com composições acima de $y = 0,9$ em com $T_N \approx 48$ K.

Capítulo 6

Discussão

Observando-se os resultados obtidos por meio da análise da mineralogia magnética torna-se evidente a variação das propriedades magnéticas dos sedimentos estudados ao longo da costa. Através de padrões estabelecidos foi possível realizar correlações entre agrupamentos mineralógicos e diferentes setores da área de estudo, assim como determinar os padrões de distribuição destes minerais por mecanismos de transporte sedimentar. Estas interpretações serão discutidas nas seções a seguir.

6.1 Agrupamentos mineralógicos com base em suas propriedades magnéticas

Os dados apresentados neste trabalho, mediante técnicas consolidadas de magnetismo ambiental, assim como através das medidas de difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia de reflectância (ER), forneceram subsídios que nos permitiram definir diferentes agrupamentos entre as amostras. De maneira evidente, é possível distingui-las em diferentes grupos através de semelhanças nas curvas de MRI (Figura 5.8), nos difratogramas (Figuras 5.5, 5.6 e 5.7) e nas curvas espectrais obtidas através da ER (Figura 5.20). Posto isto, foi possível analisar as amostras em três agrupamentos com propriedades distintas.

O primeiro conjunto é característico da zona meridional da área de estudo, envolvendo os amostras P1, P2 e P3, nas imediações da foz do rio Paraíba do Sul. Estas amostras são as que exibem os maiores valores de susceptibilidade de massa (χ) da região (Figura 6.1a e Tabela 5.2), assim como possuem os maiores valores de S-ratio e HIRM correspondentes a percentuais em torno de apenas 13 a 15% da SMRI (Figuras 6.2c, 6.2b e Tabela 5.4). Estes dados evidenciam a grande proporção de minerais de baixa coercividade nestas amostras em relação a demais minerais portadores de

remanência magnética.

Através da decomposição das curvas de aquisição de MRI foi obtido um modelo típico de um comportamento mineral bimodal, com parâmetros que sugerem a ocorrência de magnetita e hematita. Apesar das análises de DRX indicarem somente a presença de hematita como mineral que possa reter remanência magnética à temperatura ambiente (Figura 5.5), é possível verificar nas curvas FC-ZFC a ocorrência da transição de Verwey a 116 K para as três amostras (Figura 5.18), corroborando assim, com a presença de magnetita nos três espécimes.

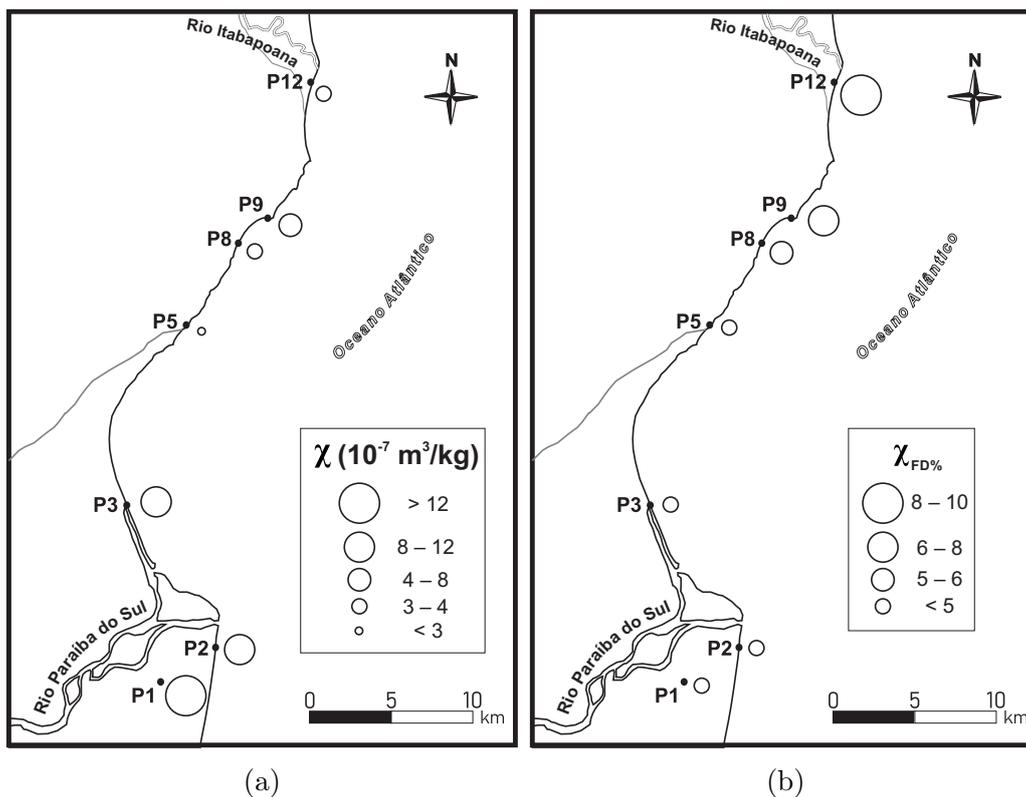


Figura 6.1: Mapa com variação da (a) susceptibilidade magnética χ e (b) susceptibilidade magnética dependente da frequência $\chi_{DF\%}$ ao longo da costa.

Os difratogramas destas amostras apontam para a presença de uma assembleia em comum composta por ilmenita, hematita, almandina e hornblenda, sendo os dois últimos também detectados através das bandas de absorção nas medidas de ER (Figura 5.21). Apesar destas amostras possuírem diversos valores de parâmetros correspondentes entre si, a amostra P1 revela valores elevados de SMRI e susceptibilidade, que podem estar relacionados a um maior conteúdo de magnetita em relação às amostras P2 e P3. Além disso, a amostra P1 também apresenta valores de coercividade média ($H_{1/2}$) e DP para a magnetita relativamente maiores às outras duas amostras (Tabela 5.3), o que pode estar relacionado a um maior grau de oxidação das magnetitas quando comparada às da costa adjacente às planícies

do rio Paraíba do Sul (ÖZDEMIR *et al.*, 1993). Pelo gráfico em que se apresentam as curvas de aquisição de MRI tal fato pode ser observado pelo descompasso que a curva da amostra P1 tem em relação às curvas das amostras P2 e P3 (Figura 5.8).

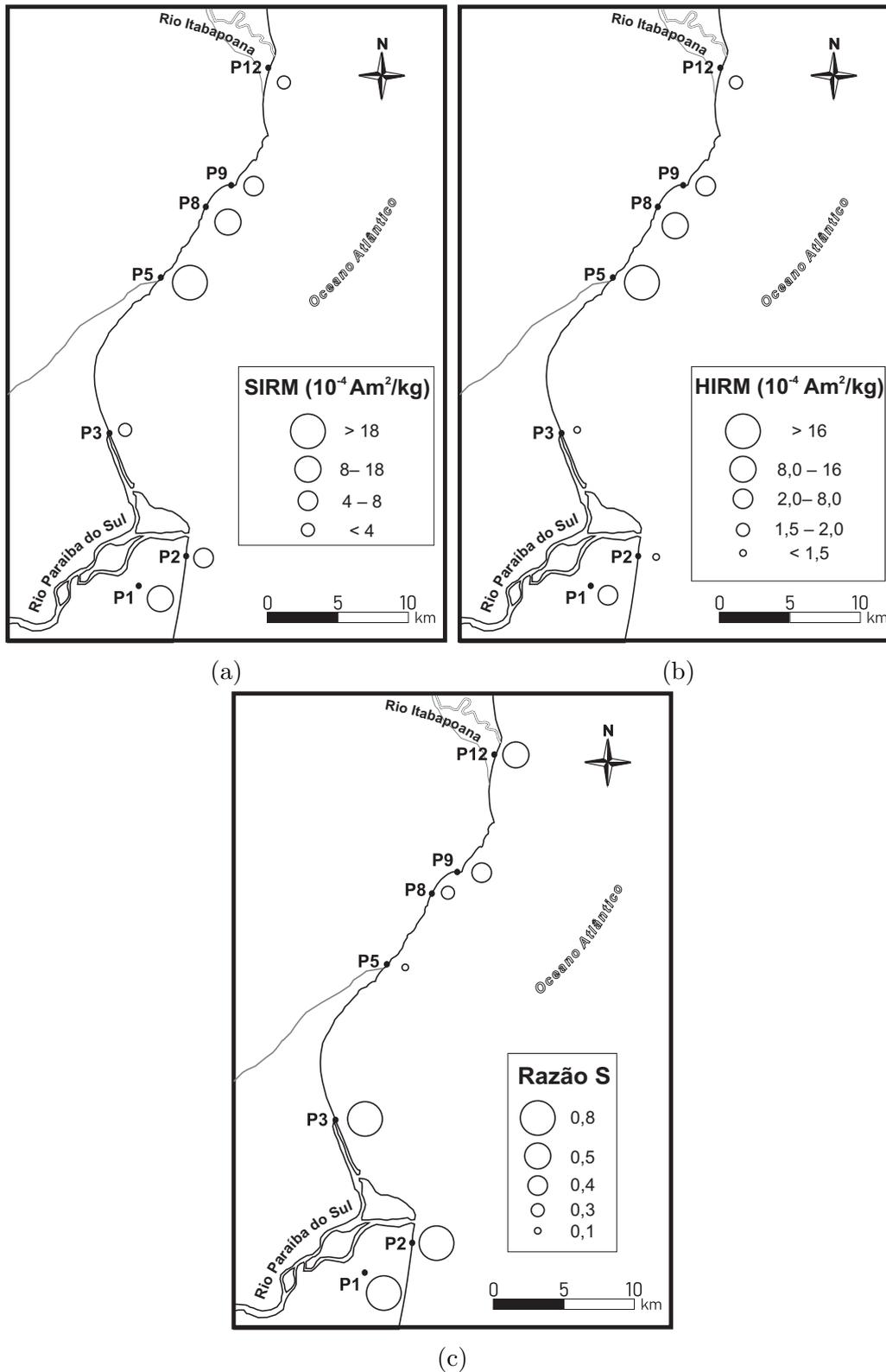
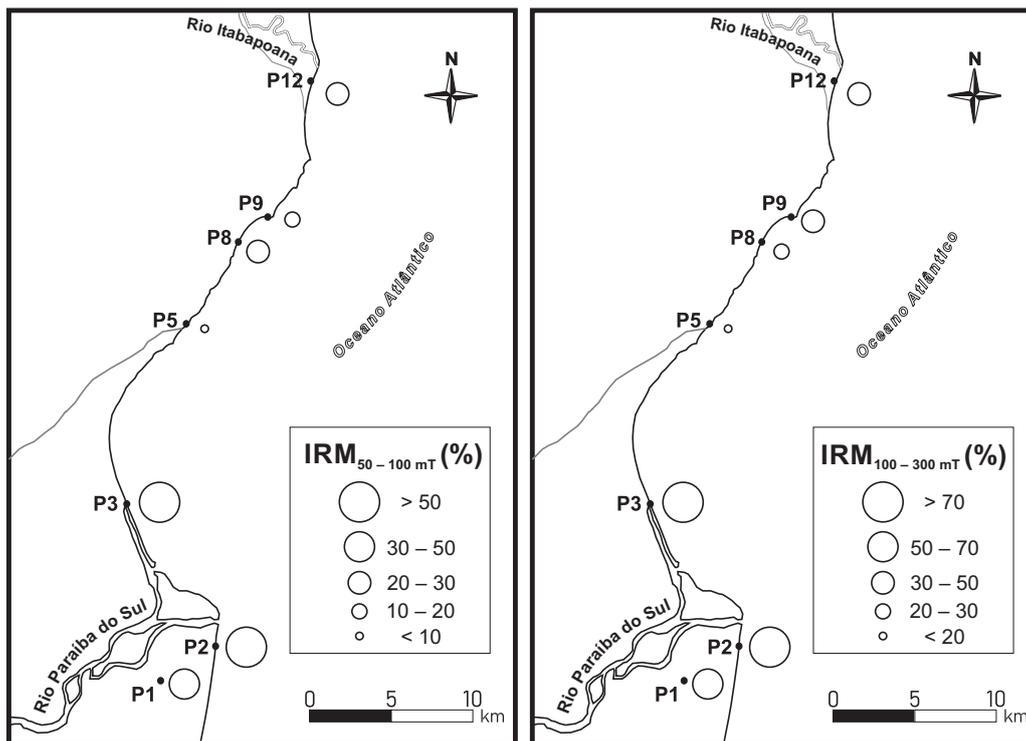
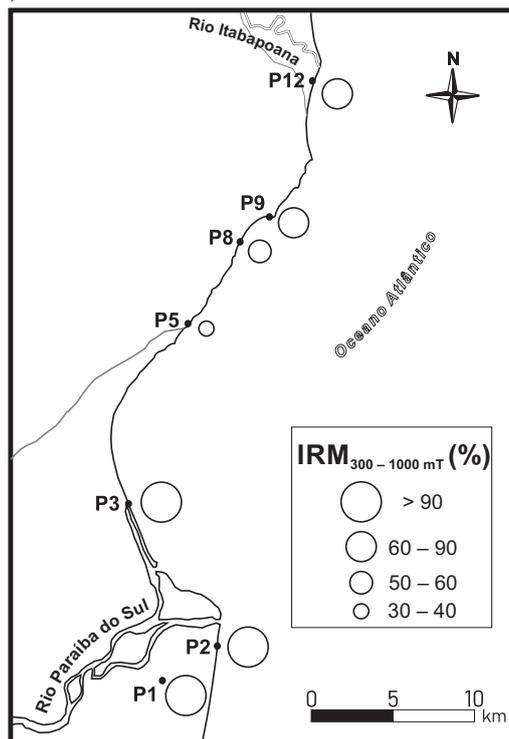


Figura 6.2: Mapa com variação dos parâmetros obtidos através da MRI. (a) SIRM, (b) HIRM, (c) S-ratio.



(a)

(b)



(c)

Figura 6.3: Mapa com variação dos parâmetros obtidos através da MRI. (a) MRI adquirida entre 50 e 100 mT, (b) MRI adquirida entre 100 e 300 mT, e (c) MRI adquirida entre 300 e 1000 mT.

O segundo agrupamento composto pelas amostras P5 e P8, apresenta altos valores de

SMRI ($> 6500 \text{ Am}^2/\text{kg}$), como mostrado na Figura 6.2a, não ocorrendo saturação a 4 T. Os valores do S-ratio (0,16 e 0,29, respectivamente), assim como altos valores de HIRM (correspondente a uma remanência maior que 70% da SMRI) mostram claramente que estas amostras possuem um grande proporção de minerais de alta coercividade (Figuras 6.2c e 6.2b). Comparando-se a decomposição das curvas de MRI, que exibem misturas mineralógicas de três componentes para estas amostras, com os resultados obtidos através da DRX (Figura 5.6), MEV-EDS (Figura 5.26) e da ER (Figuras 5.22 e 5.24), pode-se atribuir à presença de hematitas como componente responsável pelos valores de coercividade intermediários, e à goethita como de mais alta coercividade. O fato de não haver saturação da magnetização durante a aquisição da MRI favorece à interpretação da presença de goethita, uma vez que este mineral pode adquirir magnetização de saturação quando submetidas a campos de até dezenas de teslas (TAUXE *et al.*, 2018). A presença de goethita também é corroborada pela ampla separação observada entre as curvas FC e ZFC, e pelo aumento da magnetização remanente da curva RT-SIRM, quando submetida a baixas temperaturas, como descrito por alguns autores (e.g DEKKERS, 1989; LIU *et al.*, 2006).

As duas amostras mais setentrionais (P9 e P12) possuem similaridades no que diz respeito a susceptibilidade dependente da frequência ($\chi_{DF\%}$) (Figura 6.1b). São as maiores porcentagens encontradas na região e, segundo DEARING *et al.* (1996), valores desta magnitude estariam associados à grande contribuição de partículas SP. Os diagramas FORC corroboram com esta interpretação (Figuras 5.13 e 5.14), de acordo com dados obtidos a partir de amostras naturais e modelagens com base em modelos teóricos de relaxação térmica realizados por PIKE *et al.* (2001), que, segundo os autores, apresenta o pico dos contornos horizontais na origem ($H_c = 0$), e espalhamento destes no quadrante inferior, ao longo do eixo de interação (H_u). Ademais, os valores intermediários do S-ratio e de HIRM apontam para amostras em que aproximadamente 50% da remanência é mantida tanto por minerais ferromagnéticos, como por antiferromagnéticos, tendo o ponto P9 maior conteúdo em minerais coercivos em comparação ao P12 (Figura 6.2c e 6.2b). Isto sugere o enriquecimento destes minerais a partir da erosão das falésias da Fm. Barreiras ao sul do rio Itabapoana, com aumento gradual N-S para as amostras do segundo grupo (P5 e P8). A menor contribuição de goethita também é indicada pela menor, mas ainda visível, separação entre as curvas FC e ZFC (Figuras 5.19e e 5.19g), e pela mudança de comportamento das curvas RT-SIM, onde a magnitude da magnetização a baixas temperaturas é mais reduzida que nas amostras do segundo grupo (Figuras 5.19f e 5.19h). Os dados de MEV-EDS e ER destas amostras indicam a presença de goethita, interpretação corroborada pelos dados de DRX, que também apresentam picos de difração para ilmenita, hematita e pseudorutilo em ambas amostras.

Além disso, o difratograma do ponto P12 exhibe picos correspondentes à presença de caulinita e hornblenda, sendo que esta última fase mineral pode ter relação com o aporte sedimentar trazido em grande parte pelo rio Itabapoana.

Estes agrupamentos, em grande parte determinados através de características e parâmetros magnéticos, mostram coerência com trabalhos realizados anteriormente nesta região (e.g. GONÇALVES, 2004; SOUSA *et al.*, 2017) por meio da determinação de suítes de minerais pesados através da microscopia óptica de transmissão. Como as análises contempladas no presente trabalho utilizaram em somente amostras extraídas magneticamente — com exceção das curvas a baixas temperaturas, em que foram utilizados os dois métodos de separação —, a variedade mineral consequentemente é reduzida quando comparada àqueles estudos. O agrupamento pertencente às imediações da foz do rio Paraíba do Sul mostra relação com a suíte encontrada por GONÇALVES (2004), definida pela análise de sedimentos a montante do curso deste rio. Segundo a autora, tal assembleia seria composta majoritariamente por hornblenda, anfibólio, silimanita, granada, turmalina, zircão, biotita e opacos (ilmenita em grande parte). É possível correlacionar espécimes minerais em comum identificadas via DRX pelo presente trabalho para o primeiro agrupamento, — sendo estes almandina (granada), hornblenda e ilmenita. Portanto, é plausível inferir que a região sul da área de estudo tenha grande influência do aporte sedimentar fornecido pelo rio Paraíba do Sul, a despeito de DOMINGUEZ *et al.* (1983), que sugeriram um papel secundário do rio como fonte de sedimentos. GONÇALVES (2004) também mencionou o desaparecimento de anfibólio e granadas em direção às falésias da Fm. Barreiras ao norte e, assim como SOUSA (2016), caracteriza uma segunda suíte na porção central da área de estudo, rica em limonita — segundo THOMPSON e OLDFIELD (1986), observação geológica de campo para agregados de óxidos de ferro hidratados, dentre estes a goethita. Esta suíte pode ser relacionada ao segundo agrupamento deste trabalho, caracterizado pelos menores valores de susceptibilidade e alta contribuição de minerais de alta coercividade à remanência magnética, o que evidenciaria a maior contribuição de goethita dentre as amostras. Já nas imediações do rio Itabapoana (terceiro agrupamento), ocorreria uma diminuição do conteúdo de goethita, fenômeno também descrito por SOUSA *et al.* (2017) — que, segundo os autores, teria uma maior influência sedimentar pelo aporte do rio Itabapoana.

6.2 Deriva litorânea e sua relação com a mineralogia magnética

Aspectos relacionados à distribuição dos sedimentos pela deriva litorânea podem ser interpretados a partir da variação espacial nos valores dos parâmetros e propriedades magnéticas ao longo da costa (Figuras 6.1, 6.2 e 6.3).

Ao sul, através da observação das similaridades entre os dados de DRX, susceptibilidade de massa (Figura 6.1) e parâmetros de aquisição de MRI (Figuras 6.2 e 6.3) obtidos para as amostras P2 e P3, estas respectivamente a sul e a norte da foz do rio Paraíba do Sul, é possível inferir que a distribuição dos sedimentos carregados pelo rio até o oceano ocorre tanto à norte quanto a sul da desembocadura. Esta disseminação seria condicionada por uma deriva que ocorreria de maneira divergente neste ponto da costa, como preconizado por DIAS (1981), que observou uma diminuição gradativa do conteúdo de minerais pesados com o aumento da distância ao eixo fluvial nas planícies deltaicas a norte e sul do rio. Este fato também está em acordo com os estudos das suítes de minerais pesados de GONÇALVES (2004) e SILVA (2017). Isto implica, que na costa adjacente à planície deltaica a norte do rio, a deriva litorânea tenha direção predominante S-N, e na planície ao sul tenha direção N-S.

De norte para sul, na porção setentrional da área de estudo, do ponto P12 ao P5, observa-se um aumento nas proporções do conteúdo de goethita, evidenciado pela diminuição da susceptibilidade de massa (χ) e S-ratio (Figuras 6.1a e 6.2c, respectivamente), e incremento da HIRM (Figura 6.2b) nesta direção. Este aumento é constante e gradual nesta porção da costa, onde a HIRM corresponde a 51, 60, 71 e 84% da SMRI respectivamente para os pontos P12, P9, P8 e P5. Isto também pode ser evidenciado pela diminuição dos valores das magnetizações remanentes em direção a sul quando submetidas a campos entre 300 e 1.000 mT (Figura 6.3c). Aliado a isto, a ausência de componentes com coercividades comparáveis às encontradas para a goethita no entorno do rio Paraíba do Sul, assim como a não ocorrência da Fm. Barreiras a sul da planície deltaica, conferem indícios de que a mobilização sedimentar nesta porção da área de estudo é originada por correntes que induzem a deriva litorânea N-S até, ao menos, às imediações da amostra P5. Outro fato que pode ter relação com esta direção de transporte sedimentar são os indícios obtidos por este trabalho da presença de partículas SP nas amostras P9 e P12, indicados pelos valores de $\chi_{DF\%} > 6\%$ e pelos padrões típicos dos diagramas FORC. Partículas SP em geral não estão associadas à origem detrítica, e sim a produtos secundários de alteração tal como magnetitas de origem pedogênica ou diagenética (HATFIELD, 2014; OLDFIELD, 1991). Portanto, estes sedimentos poderiam estar relacionados,

em parte, a alguma provável fonte sedimentar proximal provedora de minerais ferromagnéticos de origem autigênica, que posteriormente foram transportados pelo rio Itabapoana até a costa, ou mobilizados pela deriva litorânea a partir de alguma fonte sedimentar a norte da foz deste rio. O aumento da coercividade média ($H_{1/2}$) das hematitas da foz do rio Itabapoana à extremidade norte da planície do rio Paraíba do Sul também sugere um padrão de dispersão sedimentar em direção ao sul neste setor da área de estudo (vide Tabela 5.3), e que pode ter relação com uma tendência de diminuição gradual do tamanho das partículas à medida em que são alcançadas maiores distâncias em relação à fonte sedimentar, uma vez que menores tamanhos de partícula de hematita possuem maior coercividade (ÖZDEMIR e DUNLOP, 2014).

Uma síntese dos resultados e de suas implicações na determinação de diferentes agrupamentos mineralógicos e dos padrões de distribuição sedimentar pela deriva litorânea local realizados neste trabalho podem ser visualizados no mapa esquemático apresentado na Figura 6.4.

Entretanto, há alguns aspectos importantes a serem considerados com relação às explicações acima discutidas. Devido à ausência de pontos de amostragem ao longo da costa e à montante das redes de drenagem, algumas interpretações provenientes do presente trabalho demandam ainda novos estudos para a avaliação de tais inferências. Considerações acerca do aporte e origem dos portadores magnéticos requerem uma amostragem ao longo do curso dos rios Paraíba do Sul e Itabapoana, assim como também de amostragens dos sedimentos da Fm. Barreiras. Desta maneira, seria possível demonstrar mais claramente a contribuição dos rios e da cobertura sedimentar plio-pleistocênica para o aporte sedimentar local. Maiores valores de susceptibilidade, composição bimodal na decomposição das curvas de MRI e elevados valores do S-ratio na extensão do rio Paraíba do Sul poderiam confirmar a importância deste como provedor de sedimentos para o setor meridional da área de estudo. Amostragens ao longo do rio Itabapoana e na costa ao norte deste rio também podem fornecer valiosas informações sobre a origem dos sedimentos para a zona costeira centro-norte da área de estudo, já que valores inesperados de $\chi_{DF\%}$ e dos diagramas FORC indicam a presença de partículas SP neste ponto da área de estudo. O estudo de pontos de amostragem em áreas com grande espaçamento entre pontos — entre as amostras P3 e P5, por exemplo —, ou em praias além da área definida para o estudo, também podem auxiliar numa melhor definição da influência das direções de transporte sedimentar ao longo do litoral norte fluminense e sul capixaba.

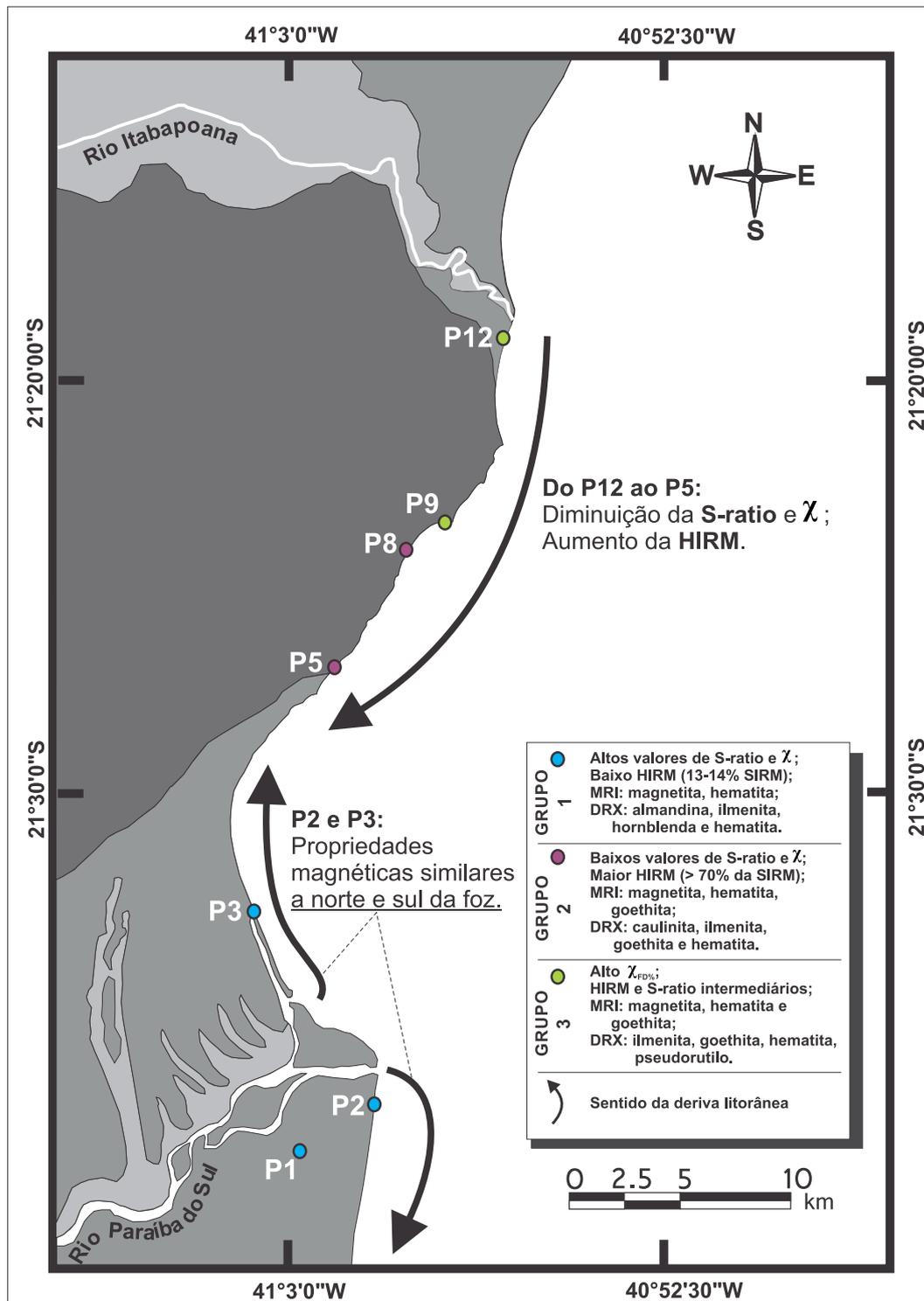


Figura 6.4: Área de estudo e associação entre os resultados obtidos para este trabalho e os diferentes agrupamentos e sentidos da deriva litorânea determinados de acordo com as propriedades magnéticas.

Capítulo 7

Conclusões

A região costeira do norte fluminense, suas principais fontes de aporte sedimentar e a distribuição dos sedimentos pela deriva litorânea têm sido amplamente estudadas desde a década de 1980 (DIAS, 1981; DOMINGUEZ *et al.*, 1983). No entanto, os estudos mais recentes realizados com base na distribuição de minerais pesados investigaram basicamente a fração translúcida destes (GONÇALVES, 2004; SILVA, 2017; SOUSA, 2016), sendo os minerais opacos — fração relativa aos minerais portadores de ferro — pouco estudados.

Através da análise da fração opaca por meio de técnicas consolidadas de magnetismo mineral, DRX e ER, foi possível contribuir para o entendimento da dinâmica sedimentar da região. Os resultados aqui apresentados, além de demonstrarem a aplicabilidade de uma abordagem focada nas propriedades magnéticas, diferenciando-se das metodologias previamente utilizadas até então, também exibem correlação com agrupamentos mineralógicos, e com padrões de transporte sedimentar sugeridos em trabalhos anteriores (e.g. CASSAR e NEVES, 1993; DIAS, 1981; GONÇALVES, 2004).

Foram definidos três diferentes grupos minerais, a saber: (1) um relativo às imediações do rio Paraíba do Sul, que apresenta maiores valores de susceptibilidade magnética (χ) e bimodalidade mineral (no que se refere aos portadores de remanência), sendo responsáveis pelas maiores contribuições de magnetita observadas na região (vide S-ratio e HIRM); (2) outra assembleia com maior influência da Fm. Barreiras na parte central da área de estudo, onde são observadas as maiores contribuições de goethita (elevados SMRI e HIRM, baixos S-ratio e χ); e, (3) uma assembleia com maiores valores de $\chi_{DF\%}$ e demais parâmetros com valores intermediários em relação às outras assembleias — provavelmente sob maior influência do rio Itabapoana. Estes agrupamentos podem ter relação com as assembleias definidas por GONÇALVES (2004) e SOUSA (2016), de acordo com variações que ocorrem sob

influência dos rios Paraíba do Sul e Itabapoana, ou da erosão das falésias à beira mar da Fm. Barreiras.

A variação dos valores de parâmetros e propriedades magnéticos ao longo da costa exibem claros padrões que refletem a distribuição sedimentar local, sendo esta condicionada pelo aporte de sedimentos dos rios e pela erosão das falésias da Fm. Barreiras, como também pela deriva litorânea. Os valores de susceptibilidade e os parâmetros de MRI das amostras P1, P2 e P3, além de demonstrarem similaridades entre as amostras, também exibem relação com padrões de deriva litorânea observados por estudos anteriores (e.g. CASSAR e NEVES, 1993; DIAS, 1981; GONÇALVES, 2004; SILVA, 2017), que revelam uma maior concentração de pesados próximo ao eixo fluvial do rio Paraíba do Sul, ao passo que o teor diminui em direção aos flancos da planície deltaica. Isto confirma a predominância de uma divergência nas direções da deriva litorânea a partir da desembocadura do rio Paraíba do Sul, sendo N-S a sul, e S-N a norte da foz. Este resultado contradiz as observações de DOMINGUEZ *et al.* (1983), que relaciona a construção do delta do rio Paraíba do Sul à deriva S-N, induzida por ondas de tempestade e com aporte sedimentar relacionado à plataforma continental adjacente, tendo o rio um papel secundário neste processo.

No setor a norte da planície deltaica do Paraíba do Sul, o padrão do transporte litorâneo predominante possui direção N-S, como observado na diminuição dos valores do S-ratio, susceptibilidade de massa e aumento da HIRM da amostra P12 à P5. Este padrão está relacionado ao aumento do conteúdo de goethita a partir da erosão das falésias da Fm. Barreiras. A diminuição do conteúdo de partículas superparamagnéticas observado pela redução da $\chi_{DF\%}$ do ponto P12 ao P9 também pode ser uma evidência deste processo, estando relacionado a um distanciamento da fonte sedimentar de origem diagenética ou pedogenética. Este padrão de distribuição pela deriva litorânea é coerente com os resultados observados por CASSAR e NEVES (1993), SOUSA (2016) e GONÇALVES (2004).

No entanto, algumas interpretações apresentam limitações devido à quantidade e distribuição das amostras na extensão da região de estudo. A origem dos minerais magnéticos, portanto, não poder ser completamente explorada devido a ausência de amostras a montante das redes de drenagem e nas falésias da Fm. Barreiras. Uma amostragem a norte do rio Itabapoana também permitiria uma melhor análise acerca da origem dos sedimentos deste setor. Tais questões podem ser melhor exploradas em futuros trabalhos com a realização de amostragens ao longo dos cursos fluviais primários e secundários das bacias de drenagem da região — como nos trabalhos de magnetismo ambiental desempenhados por MAHER *et al.* (2009), na costa australiana, e CIOPPA *et al.* (2010), no lado canadense do lago Erie —, possibilitando uma melhor definição das fontes primárias destes sedimentos. No tocante às técnicas de

separação mineral por densidade e de extração magnética, apesar de serem convenientes para uma melhoria do sinal durante a aquisição de dados, demandam mais tempo para a preparação das amostras, o que pode inviabilizar trabalhos com mais alta densidade amostral.

Referências Bibliográficas

- ADDAD, J. E., 2001, *Minerais pesados: uma ferramenta para prospecção, proveniência, paleogeografia e análise ambiental*. 2 ed. São Paulo.
- AHMED, S. S., MIAH, M. Y., QUMRUZZAMAN, C., et al., 2010, “Alteration and exsolution characteristics of ilmenites of Moheskhali Island, Chittagong, Bangladesh”, *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 45, n. 1, pp. 17–26.
- ALMEIDA, F., HASUI, Y., DE BRITO NEVES, B., et al., 1981, “Brazilian structural provinces: an introduction”, *Earth-Science Reviews*, v. 17, n. 1-2, pp. 1–29.
- BACOCOLI, G., 1971, “Os deltas marinhos holocênicos brasileiros—Uma tentativa de classificação”, *Boletim Técnico da Petrobrás*, v. 14, pp. 5–38.
- BADESAB, F., IYER, S., GUJAR, A., et al., 2017, “Understanding heavy mineral dynamics using magnetic fingerprinting technique: a case study of North Maharashtra Coast, India”, *Environmental Earth Sciences*, v. 76, n. 6, pp. 257.
- BASU, A., MOLINAROLI, E., 1989, “Provenance characteristics of detrital opaque Fe-Ti oxide minerals”, *Journal of Sedimentary Research*, v. 59, n. 6, pp. 922–934.
- BILARDELLO, D., JACKSON, M., 2013, “What do the Mumpsies do”, *IRM Quarterly*, v. 23, n. 3, pp. 11–15.
- BLOEMENDAL, J., KING, J., HALL, F., et al., 1992, “Rock magnetism of Late Neogene and Pleistocene deep-sea sediments: Relationship to sediment source, diagenetic processes, and sediment lithology”, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 97, n. B4, pp. 4361–4375.
- BOWLES, J., JACKSON, M., BANERJEE, S., 2010, “Interpretation of low-temperature data Part II: the Hematite Morin transition”, *IRM Quarterly*, v. 20, pp. 1–10.

- BROK, E., SALES, M., LEFMANN, K., et al., 2014, “Experimental evidence for lamellar magnetism in hemo-ilmenite by polarized neutron scattering”, *Physical Review B*, v. 89, n. 5, pp. 054430.
- BROWN, N., NAVROTSKY, A., NORD, G., et al., 1993, “Hematite-ilmenite (Fe₂O₃-FeTiO₃) solid solutions: Determinations of Fe-Ti order from magnetic properties”, *American Mineralogist*, v. 78, n. 9-10, pp. 941–951.
- BROWNLEE, S. J., FEINBERG, J. M., KASAMA, T., et al., 2011, “Magnetic properties of ilmenite-hematite single crystals from the Ecstall pluton near Prince Rupert, British Columbia”, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 12, n. 9.
- BURTON, B. P., ROBINSON, P., MCENROE, S. A., et al., 2008, “A low-temperature phase diagram for ilmenite-rich compositions in the system Fe₂O₃-FeTiO₃”, *American Mineralogist*, v. 93, n. 8-9, pp. 1260–1272.
- BUTLER, R. F., 1998, *Paleomagnetism: Magnetic domains to geologic terranes*.
- CAITCHEON, G. G., 1993, “Sediment source tracing using environmental magnetism: a new approach with examples from Australia”, *Hydrological Processes*, v. 7, n. 4, pp. 349–358.
- CASSAR, J., NEVES, C., 1993, “Aplicação das rosas de transporte litorâneo à costa norte fluminense”, *Revista Brasileira de Engenharia*, v. 11, pp. 81–103.
- CIOPPA, M. T., PORTER, N. J., TRENHAILE, A. S., et al., 2010, “Beach sediment magnetism and sources: Lake Erie, Ontario, Canada”, *Journal of Great Lakes Research*, v. 36, n. 4, pp. 674–685.
- CLARK, R. N., KING, T. V., KLEJWA, M., et al., 1990, “High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals”, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 95, n. B8, pp. 12653–12680.
- CLARK, R. N., SWAYZE, G. A., WISE, R., et al., 2007, “USGS digital spectral library splib06a”, *USGS, digital data series*, v. 231, pp. 2007.
- CLARK, R. N., OTHERS, 1999, “Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy”, *Manual of Remote Sensing*, v. 3, n. 3-58, pp. 2–2.
- CORNELL, R. M., SCHWERTMANN, U., 2003, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.

- DARBY, D. A., TSANG, Y. W., 1987, "Variation in ilmenite element composition within and among drainage basins; implications for provenance", *Journal of Sedimentary Research*, v. 57, n. 5, pp. 831–838.
- DAY, R., FULLER, M., SCHMIDT, V., 1977, "Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence", *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 13, n. 4, pp. 260–267.
- DE MORAIS, R. M. O., MELLO, C. L., DE OLIVEIRA COSTA, F., et al., 2006, "Fácies sedimentares e ambientes deposicionais associados aos depósitos da Formação Barreiras no estado do Rio de Janeiro", *Geologia USP. Série Científica*, v. 6, n. 2, pp. 19–30.
- DEARING, J. A., DANN, R., HAY, K., et al., 1996, "Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials", *Geophysical Journal International*, v. 124, n. 1, pp. 228–240.
- DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G., 2007, *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EdiPUCRS.
- DEKKERS, M., 1989, "Magnetic properties of natural goethite—II. TRM behaviour during thermal and alternating field demagnetization and low-temperature treatment", *Geophysical Journal International*, v. 97, n. 2, pp. 341–355.
- DIAS, G. T. M., KJERFVE, B., 2009, "Barrier and Beach Ridge Systems of the Rio de Janeiro Coast". In: Dillenburg, S. R., Hesp, P. A. (Eds.), *Geology and geomorphology of Holocene coastal barriers of Brazil*, Springer, cap. 7, pp. 225–545.
- DIAS, G. T., 1981, "O complexo deltaico do rio Paraíba do Sul", *Simpósio do Quaternário no Brasil. Publicação Especial*, , n. 2, pp. 58–88.
- DIAS, G., GORINI, M., 1980, "A Baixada Campista—Estudo morfológico dos ambientes litorâneos". In: *31 Congresso Brasileiro de Geologia*, v. 1. SBG - Santa Catarina.
- DIAS, G., SILVA, C., HORTA, P., 1997, "Depósitos de minerais pesados da região de Buena - Estado do Rio de Janeiro." *Principais depósitos minerais do Brasil*, v. 4, pp. 611–617.

- DILLON, M., FRANKE, C., 2009, “Diagenetic alteration of natural Fe–Ti oxides identified by energy dispersive spectroscopy and low-temperature magnetic remanence and hysteresis measurements”, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 172, n. 3-4, pp. 141–156.
- DOMINGUEZ, J. M. L., BITTENCOURT, A., MARTIN, L., et al., 1983, “O papel da deriva litorânea de sedimentos arenosos na construção das planícies costeiras associadas às desembocaduras dos rios São Francisco (SE/AL), Jequitinhonha (BA), Doce (ES) e Paraíba do Sul (RJ)”, *Revista Brasileira de Geociências*, v. 13, n. 2, pp. 98–105.
- DOMINGUEZ, J. M. L., BITTENCOURT, A., MARTIN, L., 1981, “Esquema Evolutivo da Sedimentação Quaternaria nas feições Deltaicas dos Rios São Francisco (SE/AL), Jequitinhonha (BA), Doce (ES) e Paraíba do Sul (RJ)”, *Revista Brasileira de Geociências*, v. 11, n. 4, pp. 227–236.
- DUNLOP, D. J., ÖZDEMİR, Ö., 2001, *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*, v. 3. Cambridge University Press.
- DYAR, M. D., MCENROE, S. A., MURAD, E., et al., 2004, “The relationship between exsolution and magnetic properties in hemo-ilmenite: Insights from Mössbauer spectroscopy with implications for planetary magnetic anomalies”, *Geophysical Research Letters*, v. 31, n. 4.
- EGLI, R., 2003, “Analysis of the field dependence of remanent magnetization curves”, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 108, n. B2.
- EGLI, R., 2004, “Characterization of individual rock magnetic components by analysis of remanence curves, 1. Unmixing natural sediments”, *Studia geophysica et geodaetica*, v. 48, n. 2, pp. 391–446.
- EVANS, M., HELLER, F., 2003, *Environmental magnetism: principles and applications of enviromagnetics*, v. 86. Academic press.
- FIGUEIREDO JR., A. B., SILVA, C. G., MELLO, S., 2001, “Projeto Análise do Potencial de Minerais Pesados na Porção Norte do Delta do rio Paraíba do Sul - Relatório Final”, *Projeto de Cooperação entre a Universidade Federal Fluminense UFF/LAGEMAR e as Indústrias Nucleares do Brasil - INB*.
- FLEXOR, J., MARTIN, L., SUGUIO, K., et al., 1984, “Gênese dos cordões litorâneos da parte central da costa brasileira”. In: Lacerda, L., Araujo, D., Cerqueira, R., et al. (Eds.), *Restingas: origem, estrutura, processos*, CEUFF - Niteroi, pp. 35–45.

- FORCE, E. R., 1991, “Geology of titanium-mineral deposits”, *Geological Society of America*, v. 259.
- FRANKE, C., PENNOCK, G., DRURY, M., et al., 2007, “Identification of magnetic Fe-Ti oxides in marine sediments by electron backscatter diffraction in scanning electron microscopy”, *Geophysical Journal International*, v. 170, n. 2, pp. 545–555.
- GALLAWAY, E., TRENHAILE, A. S., CIOPPA, M. T., et al., 2012, “Magnetic mineral transport and sorting in the swash-zone: northern Lake Erie, Canada”, *Sedimentology*, v. 59, n. 6, pp. 1718–1734.
- GOLDSTEIN, J. I., NEWBURY, D. E., MICHAEL, J. R., et al., 2017, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- GONÇALVES, C. Z., 2004, *Proveniência e distribuição dos minerais pesados no complexo deltaico do rio Paraíba do Sul*. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geofísica Marinha), Programa de Pós-graduação em Geologia e Geofísica Marinha, Universidade Federal Fluminense.
- GRYGAR, T., DĚDEČEK, J., KRUIVER, P., et al., 2003, “Iron oxide mineralogy in late Miocene red beds from La Gloria, Spain: rock-magnetic, voltammetric and Vis spectroscopy analyses”, *Catena*, v. 53, n. 2, pp. 115–132.
- HARDY, R., TUCKER, M., 1988, “Techniques in sedimentology”, *Blackwell Scientific Publications*, v. 484, pp. 191–228.
- HARRISON, R. J., FEINBERG, J. M., 2008, “FORCinel: An improved algorithm for calculating first-order reversal curve distributions using locally weighted regression smoothing”, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 9, n. 5.
- HATFIELD, R., 2014, “Particle size-specific magnetic measurements as a tool for enhancing our understanding of the bulk magnetic properties of sediments”, *Minerals*, v. 4, n. 4, pp. 758–787.
- HATFIELD, R. G., MAHER, B. A., 2008, “Suspended sediment characterization and tracing using a magnetic fingerprinting technique: Bassenthwaite Lake, Cumbria, UK”, *The Holocene*, v. 18, n. 1, pp. 105–115.
- HATFIELD, R. G., CIOPPA, M. T., TRENHAILE, A. S., 2010, “Sediment sorting and beach erosion along a coastal foreland: Magnetic measurements in Point Pelee National Park, Ontario, Canada”, *Sedimentary Geology*, v. 231, n. 3-4, pp. 63–73.

- HEILBRON, M., VALERIANO, C., TASSINARI, C., et al., 2008, “Correlation of Neoproterozoic terranes between the Ribeira Belt, SE Brazil and its African counterpart: comparative tectonic evolution and open questions”, *Geological Society, London, Special Publications*, v. 294, n. 1, pp. 211–237.
- HEILBRON, M., CORDANI, U. G., ALKMIM, F. F., 2016, *São Francisco Craton, Eastern Brazil: Tectonic Genealogy of a Miniature Continent*. Springer.
- HESLOP, D., VAN OORSCHOT, I. H. M., DEKKERS, M. J., et al., 2002, “Analysis of isothermal remanent magnetization acquisition curves using the expectation-maximization algorithm”, *Geophysical Journal International*, v. 148, n. 1 (01), pp. 58–64.
- HESLOP, D., 2015, “Numerical strategies for magnetic mineral unmixing”, *Earth-Science Reviews*, v. 150, pp. 256–284.
- HOU, B., KEELING, J., VAN GOSEN, B. S., 2017, “Geological and Exploration Models of Beach Placer Deposits, Integrated from Case-Studies of Southern Australia”, *Ore Geology Reviews*, v. 80, pp. 437–459.
- HOUNSLOW, M. W., MAHER, B. A., 1999, “Laboratory procedures for quantitative extraction and analysis of magnetic minerals from sediments”, *Environmental Magnetism, A Practical Guide. Quaternary Research Association, Technical Guide*, v. 6, pp. 139–164.
- HROUDA, F., 2011, “Models of frequency-dependent susceptibility of rocks and soils revisited and broadened”, *Geophysical Journal International*, v. 187, n. 3, pp. 1259–1269.
- HUNT, G. R., 1977, “Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared”, *Geophysics*, v. 42, n. 3, pp. 501–513.
- ISHIKAWA, Y., 1962, “Magnetic properties of ilmenite-hematite system at low temperature”, *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 17, n. 12, pp. 1835–1844.
- ISHIKAWA, Y., AKIMOTO, S.-I., 1957, “Magnetic properties of the FeTiO₃-Fe₂O₃ solid solution series”, *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 12, n. 10, pp. 1083–1098.
- ISHIKAWA, Y., SAITO, N., ARAI, M., et al., 1985, “A New Oxide Spin Glass System of (1- x) FeTiO₃-xFe₂O₃. I. Magnetic Properties”, *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 54, n. 1, pp. 312–325.

- JACKSON, M., BOWLES, J., BANERJEE, S., 2011a, “Interpretation of low-temperature data Part V: The Magnetite Verwey Transition (Part B): Field-Cooling Effects on Stoichiometric Magnetite Below T_v ”, *IRM Quarterly*, v. 21, pp. 1–10.
- JACKSON, M., MOSKOWITZ, B., BOWLES, J., 2011b, “Interpretation of low-temperature data Part III: The Magnetite Verwey Transition (Part A)”, *IRM Quarterly*, v. 20, pp. 1–11.
- JENKINS, R., 2000, “X-ray techniques: overview”, *Encyclopedia of analytical chemistry*, pp. 13269–13288.
- JENKINS, R., SNYDER, R. L., 1996, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry (Volume 138)*. Wiley Online Library.
- KOKALY, R. F., 2011, *PRISM: Processing routines in IDL for spectroscopic measurements (installation manual and user’s guide, version 1.0)*. Relatório técnico, US Geological Survey.
- KOMAR, P. D., 1998, *Beach processes and sedimentation*. Prentice-hall.
- KOMAR, P. D., 2007, “The Entrainment, Transport and Sorting of Heavy Minerals by Waves and Currents”. In: Mange, M. A., Wright, D. T. (Eds.), *Heavy Minerals in Use*, cap. 1, pp. 3–48, Elsevier.
- KOMAR, P. D., WANG, C., 1984, “Processes of selective grain transport and the formation of placers on beaches”, *The Journal of Geology*, v. 92, n. 6, pp. 637–655.
- KOSTEROV, A., 2003, “Low-temperature magnetization and AC susceptibility of magnetite: effect of thermomagnetic history”, *Geophysical Journal International*, v. 154, n. 1, pp. 58–71.
- KRUIVER, P. P., DEKKERS, M. J., HESLOP, D., 2001, “Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetisation”, *Earth and Planetary Science Letters*, v. 189, n. 3-4, pp. 269–276.
- KRUIVER, P. P., LANGEREIS, C. G., DEKKERS, M. J., et al., 2003, “Rock-magnetic properties of multicomponent natural remanent magnetization in alluvial red beds (NE Spain)”, *Geophysical Journal International*, v. 153, n. 2, pp. 317–332.

- LAMEGO, A. R., 1955, *Geologia das quadrículas de Campos, São Tomé, Lagoa Feia e Xexé*. Ministério da Agricultura, Departamento Nacional da Produção Mineral, Divisão de Geologia e Mineralogia.
- LANZA, R., MELONI, A., 2006, *The Earth's Magnetism: An Introduction for Geologists*. Springer.
- LEES, J., PETHICK, J., 1995, "Problems associated with quantitative magnetic sourcing of sediments of the Scarborough to Mablethorpe coast, northeast England, UK", *Earth Surface Processes and Landforms*, v. 20, n. 9, pp. 795–806.
- LIU, Q., YU, Y., TORRENT, J., et al., 2006, "Characteristic low-temperature magnetic properties of aluminous goethite [α -(Fe, Al) OOH] explained", *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 111, n. B12.
- LIU, Q., ROBERTS, A. P., TORRENT, J., et al., 2007, "What do the HIRM and S-ratio really measure in environmental magnetism?" *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 8, n. 9.
- LIU, Q., ROBERTS, A. P., LARRASOANA, J. C., et al., 2012, "Environmental magnetism: principles and applications", *Reviews of Geophysics*, v. 50, n. 4.
- LOWRIGHT, R., WILLIAMS, E., DACHILLE, F., 1972, "An analysis of factors controlling deviations in hydraulic equivalence in some modern sands", *Journal of Sedimentary Research*, v. 42, n. 3.
- LUEPKE, G., 1980, "Opaque minerals as aids in distinguishing between source and sorting effects on beach-sand mineralogy in southwestern Oregon", *Journal of Sedimentary Research*, v. 50, n. 2, pp. 489–495.
- MAHER, B., 2011, "The magnetic properties of Quaternary aeolian dusts and sediments, and their palaeoclimatic significance", *Aeolian Research*, v. 3, n. 2, pp. 87–144.
- MAHER, B. A., WATKINS, S., BRUNSKILL, G., et al., 2009, "Sediment provenance in a tropical fluvial and marine context by magnetic 'fingerprinting' of transportable sand fractions", *Sedimentology*, v. 56, n. 3, pp. 841–861.
- MANGE, M. A., MAURER, H., 2012, *Heavy minerals in colour*. Springer Science & Business Media.

- MARTIN, L., SUGUIO, K., FLEXOR, J.-M., et al., 1984, “Evolução da planície costeira do rio Paraíba do Sul (RJ) durante o quaternário: influência das flutuações do nível do mar”. In: *Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia*. SBG - Rio de Janeiro.
- MARTIN, L., FOURNIER, M., MOURGUIART, P., et al., 1993, “Southern Oscillation signal in South American palaeoclimatic data of the last 7000 years”, *Quaternary Research*, v. 39, n. 3, pp. 338–346.
- MARTIN, L., SUGUIO, K., DOMINGUEZ, J. M. L., et al., 1997, “Geologia do Quaternário costeiro do litoral norte do Rio de Janeiro e do Espírito Santo”, *CPRM, Belo Horizonte*, v. 2.
- MAXBAUER, D. P., FEINBERG, J. M., FOX, D. L., 2016a, “Magnetic mineral assemblages in soils and paleosols as the basis for paleoprecipitation proxies: a review of magnetic methods and challenges”, *Earth-Science Reviews*, v. 155, pp. 28–48.
- MAXBAUER, D. P., FEINBERG, J. M., FOX, D. L., 2016b, “MAX UnMix: A web application for unmixing magnetic coercivity distributions”, *Computers & Geosciences*, v. 95, pp. 140–145.
- MAYERGOYZ, I., 1986, “Mathematical models of hysteresis”, *IEEE Transactions on magnetics*, v. 22, n. 5, pp. 603–608.
- MCENROE, S. A., ROBINSON, P., LANGENHORST, F., et al., 2007, “Magnetization of exsolution intergrowths of hematite and ilmenite: Mineral chemistry, phase relations, and magnetic properties of hemo-ilmenite ores with micron-to nanometer-scale lamellae from Allard Lake, Quebec”, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 112, n. B10.
- MOS, Y. M., VERMEULEN, A. C., BUISMAN, C. J., et al., 2018, “X-Ray Diffraction of Iron Containing Samples: The Importance of a Suitable Configuration”, *Geomicrobiology journal*, v. 35, n. 6, pp. 511–517.
- MOSKOWITZ, B. M., JACKSON, M., KISSEL, C., 1998, “Low-temperature magnetic behavior of titanomagnetites”, *Earth and Planetary Science Letters*, v. 157, n. 3-4, pp. 141–149.
- MÜCKE, A., CHAUDHURI, J. B., 1991, “The continuous alteration of ilmenite through pseudorutile to leucoxene”, *Ore geology reviews*, v. 6, n. 1, pp. 25–44.

- NÉEL, L., 1949, “Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites”, *Annales De Géophysique*, v. 5, pp. 99–136.
- NOEL, F. L., 2013, “Terras-raras, um desafio nacional”, *Problemas Brasileiros*, v. 5, n. 415 (Fevereiro). Disponível em: <https://www.sescsp.org.br/online/artigo/6546_TERRASRARAS+UM+DESAFIO+NACIONAL>.
- OLDFIELD, F., 1991, “Environmental magnetism—a personal perspective”, *Quaternary Science Reviews*, v. 10, n. 1, pp. 73–85.
- OLDFIELD, F., 2007, “Sources of fine-grained magnetic minerals in sediments: a problem revisited”, *The Holocene*, v. 17, n. 8, pp. 1265–1271.
- ÖZDEMİR, Ö., DUNLOP, D. J., 2003, “Low-temperature behavior and memory of iron-rich titanomagnetites (Mt. Haruna, Japan and Mt. Pinatubo, Philippines)”, *Earth and Planetary Science Letters*, v. 216, n. 1-2, pp. 193–200.
- ÖZDEMİR, Ö., DUNLOP, D. J., 2014, “Hysteresis and coercivity of hematite”, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 119, n. 4, pp. 2582–2594.
- ÖZDEMİR, Ö., DUNLOP, D. J., MOSKOWITZ, B. M., 1993, “The effect of oxidation on the Verwey transition in magnetite”, *Geophysical Research Letters*, v. 20, n. 16, pp. 1671–1674.
- ÖZDEMİR, Ö., DUNLOP, D. J., BERQUO, T. S., 2008, “Morin transition in hematite: size dependence and thermal hysteresis”, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 9, n. 10.
- PATERSON, G. A., ZHAO, X., JACKSON, M., et al., 2018, “Measuring, processing, and analyzing hysteresis data”, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 19, n. 7, pp. 1925–1945.
- PIKE, C. R., ROBERTS, A. P., VEROSUB, K. L., 1999, “Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves”, *Journal of Applied Physics*, v. 85, n. 9, pp. 6660–6667.
- PIKE, C. R., ROBERTS, A. P., VEROSUB, K. L., 2001, “First order reversal curve diagrams and thermal relaxation effects in magnetic particles”, *Geophysical Journal International*, v. 145, n. 3, pp. 721–730.
- RAZJIGAEVA, N., NAUMOVA, V., 1992, “Trace element composition of detrital magnetite from coastal sediments of northwestern Japan Sea for provenance study”, *Journal of Sedimentary Research*, v. 62, n. 5, pp. 802–809.

- REED, S. J. B., 2005, *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge University Press.
- REZENDE, S. M., 1996, *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*. Ed. Universidade Federal de Pernambuco.
- ROBERTS, A. P., PIKE, C. R., VEROSUB, K. L., 2000, “First-order reversal curve diagrams: A new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples”, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 105, n. B12, pp. 28461–28475.
- ROBERTS, A. P., HESLOP, D., ZHAO, X., et al., 2014, “Understanding fine magnetic particle systems through use of first-order reversal curve diagrams”, *Reviews of Geophysics*, v. 52, n. 4, pp. 557–602.
- ROBERTS, A. P., ALMEIDA, T. P., CHURCH, N. S., et al., 2017, “Resolving the origin of pseudo-single domain magnetic behavior”, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 122, n. 12, pp. 9534–9558.
- ROBERTS, A. P., TAUXE, L., HESLOP, D., et al., 2018, “A Critical Appraisal of the “Day” Diagram”, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 123, n. 4, pp. 2618–2644.
- ROBERTSON, D., FRANCE, D., 1994, “Discrimination of remanence-carrying minerals in mixtures, using isothermal remanent magnetisation acquisition curves”, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 82, n. 3-4, pp. 223–234.
- ROCHA, B. M., 2013. “Biblioteca Espectral de Minerais e de Depósitos Bauxíticos Brasileiros”. Disponível em: <<http://www.ige.unicamp.br/espectrobauxita>>.
- SANDERS, J. E., KRAVITZ, J. H., 1964, “Mounting and polishing mineral grains on a microscope slide for study with reflected and polarized light”, *Economic Geology*, v. 59, n. 2 (03), pp. 291–298.
- SCHEIDT, S., EGLI, R., FREDERICHS, T., et al., 2017, “A mineral magnetic characterization of the Plio-Pleistocene fluvial infill of the Heidelberg Basin (Germany)”, *Geophysical Journal International*, v. 210, n. 2, pp. 743–764.
- SHEN, Z., BLOEMENDAL, J., MAUZ, B., et al., 2008, “Holocene environmental reconstruction of sediment-source linkages at Crummock Water, English Lake District, based on magnetic measurements”, *The Holocene*, v. 18, n. 1, pp. 129–140.

- SHIRANE, G., DE, C., SL, R., 1962, “A study of the magnetic properties of the $\text{FeTiO}_3\text{-}\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ system by neutron diffraction and the Mössbauer effect”, *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 17, n. 10, pp. 1598–1611.
- SILVA, L. D., CUNHA, H., 2001, “Geologia do Estado do Rio de Janeiro: texto explicativo do mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro”, *Brasília: CPRM*, pp. 1–12.
- SILVA, L. F. S., 2017, *Zoneamento mineralógico e textural das areias dos cordões litorâneos do delta do rio Paraíba do Sul (Holoceno, Estado do Rio de Janeiro)*. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geologia.
- SILVA, M., CAMOZZATO, E., PAES, V., et al., 2004, “Folha SF. 24-Vitória”, *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas. Programa Geologia do Brasil. CPRM, Brasília*.
- SLINGERLAND, R. L., 1977, “The effects of entrainment on the hydraulic equivalence relationships of light and heavy minerals in sands”, *Journal of Sedimentary Research*, v. 47, n. 2, pp. 753–770.
- SOUSA, S. S. D. C. G., DE ALENCAR CASTRO, J. W., GUEDES, E., 2017, “Variações granulométricas e minerais pesados das praias do norte do estado do Rio de Janeiro, SE, Brasil: condições de distribuição e deposição dos sedimentos”, *Geociências - UNESP*, , n. 2, pp. 365–380.
- SOUSA, S. S. D. C. G., 2016, *Dinâmica sedimentar costeira e proveniência de minerais pesados das praias entre os rios Paraíba do Sul e Itabapoana - Rio de Janeiro*. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geologia.
- SOUSA, S. S. D. C. G., GUEDES, E., CASTRO, J. W. A., et al., 2018, “Química Mineral de Granada no Estudo da Proveniência Sedimentar do Litoral Norte do Estado do Rio de Janeiro, Brasil”, *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ*, v. 41, n. 2, pp. 318–331.
- SURYANARAYANA, C., NORTON, M., 1998, “X-Ray Diffraction—A Practical approach”, *Springer Science+Business Media New York*, p. 275.
- TAUXE, L., MULLENDER, T., PICK, T., 1996, “Potbellies, wasp-waists, and superparamagnetism in magnetic hysteresis”, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 101, n. B1, pp. 571–583.

- TAUXE, L., BERTRAM, H. N., SEBERINO, C., 2002, “Physical interpretation of hysteresis loops: Micromagnetic modeling of fine particle magnetite”, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 3, n. 10, pp. 1–22.
- TAUXE, L., BANERJEE, S. K., BUTLER, R. F., et al., 2018, *Essentials of Paleomagnetism*. Disponível em: <<https://earthref.org/MagIC/books/Tauxe/Essentials/>>.
- THOMPSON, R., OLDFIELD, F., 1986, *Environmental magnetism*. Allen and Unwin, London.
- THOMPSON, R., STOBBER, J. C., TURNER, G. M., et al., 1980, “Environmental Applications of Magnetic Measurements”, *Science*, v. 207, n. 4430, pp. 481–486. doi: 10.1126/science.207.4430.481.
- TOREZAN, M., VANUZZI, A., 1997, “Depósitos de minerais pesados do litoral dos estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo e Bahia.” *Principais depósitos minerais do Brasil*, v. 4, pp. 599–610.
- TUPINAMBÁ, M., HEILBRON, M., DUARTE, B., et al., 2007, “Geologia da Faixa Ribeira Setentrional: estado da arte e conexões com a Faixa Araçuaá”, *Geonomos*, v. 15, pp. 67–79.
- VASCONCELOS, S., 2010, *Evolução morfológica das barreiras arenosas ao norte da desembocadura do Rio Paraíba do Sul, RJ*. dissertação (Mestrado em Geologia e Geofísica Marinha), Instituto Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói (RJ).
- WANG, Y., HENDY, I. L., LATIMER, J. C., et al., 2019, “Diagenesis and iron paleo-redox proxies: New perspectives from magnetic and iron speciation analyses in the Santa Barbara Basin”, *Chemical Geology*.
- ZHANG, W., XING, Y., YU, L., et al., 2008, “Distinguishing sediments from the Yangtze and Yellow Rivers, China: a mineral magnetic approach”, *The Holocene*, v. 18, n. 7, pp. 1139–1145.
- ZHAO, X., ROBERTS, A. P., HESLOP, D., et al., 2017, “Magnetic domain state diagnosis using hysteresis reversal curves”, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 122, n. 7, pp. 4767–4789.