

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**DISCRIMINAÇÃO DE CALCITA E QUARTZO POR SINAIS DE
LUMINESCÊNCIA: APLICAÇÃO PARA CARACTERIZAÇÃO DE
AMOSTRAS DE CALHA
TF - 22/67**

William Mozart Henrichs

Orientador Prof. Dr. André Oliveira Sawakuchi
Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental

Coorientadora Dra. Thays Desiree Mineli
Laboratório de Espectrometria Gama e Luminescência (LEGaL)

**São Paulo
2022**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**DISCRIMINAÇÃO DE CALCITA E QUARTZO POR SINAIS DE
LUMINESCÊNCIA: APLICAÇÃO PARA CARACTERIZAÇÃO DE
AMOSTRAS DE CALHA
TF - 22/67**

Monografia apresentada ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Bacharel em Geologia.

Área de concentração: Geologia sedimentar e ambiental.

Orientador: Prof. Dr. André Oliveira Sawakuchi

Coorientadora: Dra. Thays Desiree Mineli

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, Cristiane e Fábio, por todo o apoio, incentivo e amor desde o início. Eu nada seria se não fosse vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço de antemão ao Programa de Formação de Recursos Humanos em Geologia do Petróleo da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-43.1 ANP) em conjunto com o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pela possibilidade de desenvolver a pesquisa que embasa esse trabalho de conclusão de curso.

Ademais, sou grato ao Laboratório de Preservação de Acervo Litológico da USP (LitoLab) que, com o auxílio dos Profs. Drs. Paulo César Boggiani e Umberto Giuseppe Cordani, forneceram grande parte das amostras de calcários e dolomito da coleção Rio Apa para as análises e ao Laboratório de Espectrometria Gama e Luminescência (LEGaL) por compartilhar as demais amostras de calcário e quartzo, equipamentos e a experiência técnica para conclusão das atividades.

Aos Chícaro, Cara Suja, Catatau, Gina, Jay, Maga, Molotov e Míope que me acompanharam nessa trajetória louca que pareceram 20 anos, seja durante aulas monótonas e difíceis ou debaixo de chuva e sol no nosso intensivão de campos. Levo vocês no meu coração.

Ao Fruta e ao Ninguém por serem grandes inspirações pessoais e profissionais. Espero um dia estar ao lado de vocês.

A Thays pela paciência na minha introdução ao universo da luminescência e ter uma perspectiva muito mais física do que geológica de como as coisas funcionam.

A todo o pessoal envolvido nos laboratórios do Instituto de Geociências que sempre foram muito receptivos a minha curiosidade e dispostos a me ensinar as metodologias aplicadas.

E, a quem mais sou grato, minha namorada, melhor amiga, companheira, parceira, engraçada, gente fina e revisora chefe Marina. Sem você não seria metade do que sou hoje. Te amo.

RESUMO

As acumulações convencionais de hidrocarbonetos (petróleo e gás natural) ocorrem geralmente em arenitos e rochas carbonáticas (calcários e dolomitos). A luminescência de minerais formadores dessas rochas pode ser aplicada como forma de caracterização litológica durante a perfuração de poços exploratórios. Este estudo investiga o uso da luminescência opticamente estimulada por luz infravermelha (IRSL, *infrared stimulated luminescence*) e luz azul (BOSL, *blue optically stimulated luminescence*) e da termoluminescência (TL) como alternativa para identificar e quantificar calcita e quartzo em amostras de calha provenientes da perfuração de poços. A capacidade de discriminação mineralógica da IRSL, BOSL e TL, registrados na faixa do ultravioleta, foi testada em amostras de calcita, dolomita e quartzo, obtidas de calcários, dolomito estromatolítico e areia (costeira e fluvial), respectivamente, moídos até granulação areia para simular amostras de calha. A TL foi testada para quantificação mineralógica de amostras mistas de grãos de calcita e quartzo com proporções conhecidas. Os resultados demonstram que as amostras possuem IRSL baixa ou ausente e que apenas calcita dos calcários do Grupo Itapucumi e os grãos de quartzo possuem BOSL. As curvas de TL regenerada por doses de 10 e 50 Gy de radiação beta apresentaram três padrões distintos: I. Curvas com pico TL amplo de 50 a 100°C (dolomito, calcário negro, calcita hidrotermal e calcita hidrotermal de preenchimento de fratura); II. Picos TL em 80, 140, 175 e 250°C (calcários do Grupo Itapucumi); III. Pico TL em 80°C (quartzo). Destaca-se a TL como sinal com maior capacidade de distinção mineralógica, cuja sensibilidade do sinal pode ser aplicada para diferenciação estratigráfica, no intervalo de 130-150°C, e estimativa da proporção entre quartzo e calcita em amostras de calha. Essa estimativa, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,88, considera a relação das sensibilidades TL nos intervalos de 70-90°C (quartzo) e 240-260°C (calcita). Assim, a TL poderia ser empregada para quantificação de calcita em arenitos ou quartzo em rochas carbonáticas.

Palavras-chave: luminescência, termoluminescência, dolomita, calcita, quartzo

ABSTRACT

Conventional hydrocarbon accumulation usually occurs in sandstones and carbonate rocks (limestones and dolomites). The luminescence of minerals can be applied for lithological characterization during well drilling through the use of cuttings. Hence, this study investigates the application of infrared stimulated luminescence (IRSL), blue stimulated luminescence (BOSL) and thermoluminescence (TL) in the identification and quantification of calcite, dolomite and quartz from limestones, stromatolite dolomite and fluvial and coast sands, respectively. The samples were grinded to sand to simulate drill cuttings. In addition, the TL was tested to mineralogical quantification using aliquots set in known proportions of quartz and calcite grains. All studied samples presented low or negligible IRSL responses while Itapucumi Group limestones and quartz grains emitted significant BOSL when exposed to regeneration beta doses. The TL curves obtained with 10 and 50 Gy regeneration doses of beta radiation were separated into three groups: I. Curve with wide peak emission from 50 to 100°C (dolomite, black limestone, hydrothermal calcite and fracture-filling hydrothermal calcite); II. Curve with narrow TL peaks at 80, 140, 175 and 250°C (Itapucumi Group limestones); III. Curve with narrow TL peak at 80°C (quartz). The results highlight TL as the main signal with the ability to discriminate calcite from quartz. TL sensitivity can be applied for stratigraphic discrimination of the studied units by using the TL in the 130-150°C range. Also, the ratio between the 70-90°C TL (quartz) and 240-260°C TL (calcite) is correlated with the proportion of quartz relative to calcite, with the Coefficient of Determination (R^2) of 0,88. Thus, the TL would be suitable for mineral quantification of calcite in sandstones or quartz in carbonate rocks.

Keywords: luminescence, thermoluminescence, dolomite, calcite, quartz

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. METAS E OBJETIVOS	2
3. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Fundamentos da luminescência opticamente estimulada e termoluminescência	3
3.2 Origem das amostras estudadas	5
3.3 Perfuração de poços para exploração e produção de hidrocarbonetos e amostras de calha	5
4. MATERIAIS E MÉTODOS	8
4.1 Amostras	8
4.2 Leitores e protocolos de medida	8
4.3 Difração de raios-x	11
4.4 Cálculo da sensibilidade TL	11
5. RESULTADOS	12
5.1. Difração de raios-x	12
5.2. Curvas IRSL, BOSL e TL	13
5.1 Resultados de sensibilidade	21
6. DISCUSSÃO	28
7. CONCLUSÕES	34
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
APÊNDICE A – Resultados da Difração de raios-x	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Esquema de aprisionamento e liberação de cargas (elétrons e lacunas) na estrutura dos minerais. O exemplo ilustra o aprisionamento, liberação e recombinação de cargas em defeitos do quartzo.	3
Figura 02	Esquema de um leitor de luminescência e representação de curvas OSL e TL.	4
Figura 03	Esquema de equipamentos presentes na sondagem rotativa.	6
Figura 04	Leitor Risø TL/OSL reader-model DA-20.	9
Figura 05	Exemplos alíquotas de misturas de grãos de quartzo e calcita. (a) Alíquota composta por 2 grãos de quartzo e 18 grãos de calcita; (b) Alíquota composta por 10 grãos de quartzo e 10 grãos de calcita.	9
Figura 06	Difratograma de raios-x de calcário pisolítico, com mistura de calcita e quartzo.	12
Figura 07	Difratograma de raios-x de calcário (RA-107C) do Grupo Itapucumi.	12
Figura 08	IRSL regenerada com dose de 10 Gy (alíquotas de calcário, calcita e quartzo). Cada curva representa a média de seis alíquotas.	13
Figura 09	IRSL regenerada com dose de 50 Gy (alíquotas de calcário). Cada curva representa a média de seis alíquotas.	13
Figura 10	BOSL regenerada com dose de 10 Gy (alíquotas de calcário, calcita e quartzo). Cada curva representa a média de seis alíquotas.	14
Figura 11	BOSL regenerada com dose de 50 Gy (alíquotas de calcário). Cada curva representa a média de seis alíquotas.	14
Figura 12	Curvas TL naturais. Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.	15
Figura 13	Curvas TL regeneradas com dose de 10 Gy (alíquotas do calcário base do Grupo Itapucumi, RA-106F). Cada curva representa uma alíquota em posição específica do carrossel (P13 a P18).	15
Figura 14	Curvas TL regeneradas com dose de 10 Gy. Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.	16
Figura 15	Curvas TL regeneradas com dose de 50 Gy. Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.	16
Figura 16	Curvas TL regeneradas com dose de 10 Gy (dolomito, calcário negro, calcita hidrotermal e calcita hidrotermal de preenchimento de fratura). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.	17
Figura 17	Curvas TL regeneradas com dose de 50 Gy (dolomito, calcário negro, calcita hidrotermal e calcita hidrotermal de preenchimento de fratura). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.	17
Figura 18	Curvas TL regeneradas com dose de 10Gy (calcários do Grupo Itapucumi). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.	18
Figura 19	Curvas TL regeneradas com dose de 50Gy (calcários do Grupo Itapucumi). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.	18
Figura 20	Curvas TL regeneradas com dose de 10Gy (quartzo costeiro e fluvial). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.	19
Figura 21	Curvas TL regeneradas com dose de 50Gy (quartzo costeiro e fluvial). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.	19
Figura 22	Curvas TL naturais (misturas de quartzo e calcita). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.	20

Figura 23	Curvas TL regeneradas com dose de 50 Gy (misturas de quartzo e calcita). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.	20
Figura 24	<i>Boxplot</i> da sensibilidade TL natural. Intervalo 70-90°C.	21
Figura 25	<i>Boxplot</i> da sensibilidade TL natural. Intervalo 130-150°C.	22
Figura 26	<i>Boxplot</i> da sensibilidade TL natural. Intervalo 240-260°C.	22
Figura 27	<i>Boxplot</i> da sensibilidade TL regenerada com dose de 10Gy. Intervalo 70-90°C.	23
Figura 28	<i>Boxplot</i> da sensibilidade TL regenerada com dose de 50Gy. Intervalo 70-90°C.	23
Figura 29	<i>Boxplot</i> da sensibilidade TL regenerada com dose de 10Gy. Intervalo 130-150°C.	24
Figura 30	<i>Boxplot</i> da sensibilidade TL regenerada com dose de 50Gy. Intervalo 130-150°C.	24
Figura 31	<i>Boxplot</i> da sensibilidade TL regenerada com dose de 10Gy. Intervalo 240-260°C.	25
Figura 32	<i>Boxplot</i> da sensibilidade TL regenerada com dose de 50Gy. Intervalo 240-260°C.	25
Figura 33	<i>Boxplot</i> da sensibilidade TL regenerada (50Gy) das misturas de Qz e Cal. Intervalo 70-90°C.	26
Figura 34	<i>Boxplot</i> da sensibilidade TL regenerada (50Gy) das misturas de Qz e Cal. Intervalo 130-150°C.	26
Figura 35	<i>Boxplot</i> da sensibilidade TL regenerada (50Gy) das misturas de Qz e Cal. Intervalo 240-260°C.	27
Figura 36	<i>Boxplot</i> da sensibilidade TL regenerada com dose de 50Gy. Intervalo 130-150°C. (a) Comparação entre a sensibilidade TL de calcários do Grupo Itapucumi. (b) Comparação entre amostra de calcário da base do Grupo Itapucumi e amostras de calcário e dolomito do Grupo Corumbá.	29
Figura 37	Distribuição assimétrica de frequência e curva de densidade de probabilidade do logaritmo natural da razão TL80/TL250.	30
Figura 38	Distribuição normal de frequência e curva de densidade de probabilidade do logaritmo natural da razão TL80/TL250.	31
Figura 39	Curva modelo para previsão de teor de quartzo com base na razão TL80/TL250 medida em alíquotas com proporções conhecidas de quartzo em relação à calcita. Cada ponto representa uma alíquota.	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	Amostras selecionadas para medidas de luminescência.	8
Tabela 02	Proporções de grãos de quartzo e calcita nas alíquotas representativas de misturas. As quantidades de quartzo e calcita são expressas em número de grãos.	10
Tabela 03	Sequência para aquisição de sinais IRSL, BOSL e TL regenerados.	10
Tabela 04	Sequência para aquisição de sinal TL natural e regenerado.	11

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 01	Fórmula para cálculo de sensibilidade TL.	11
Equação 02	Fórmula para cálculo da razão entre sensibilidades do quartzo (TL80) e da calcita (TL250).	30
Equação 03	Fórmula da curva modelada para estimativa da porcentagem de quartzo a partir da razão TL80/TL250.	32

LISTA DE ABREVIATURAS

TL	Termoluminescência
IRSL	Luminescência opticamente estimulada com luz infravermelha
BOSL	Luminescência opticamente estimulada com luz azul
cts	Contagens de luz
Qz	Quartzo
Cal	Calcita
Qz++	Quartzo de alta sensibilidade
Qz+	Quartzo de moderada sensibilidade
Gr. Itp.	Grupo Itapucumi

1. INTRODUÇÃO

Arenitos e rochas carbonáticas (calcários e dolomitos) representam os principais reservatórios de acumulações convencionais de petróleo e gás natural. No Brasil, os reservatórios em arenitos dominam a produção de hidrocarbonetos em áreas continentais, como, por exemplo, na Bacia do Parnaíba que representa a segunda maior bacia produtora de gás *onshore* nacional (Araújo, 2017). Já as rochas carbonáticas representam as principais fontes de petróleo do País, na sucessão Aptiana do pré-sal das bacias de Campos (Bastos & Bastos, 2017) e Santos (Freitas *et al.*, 2019), que podem apresentar porosidade e permeabilidade elevadas, mesmo sob profundidades de soterramento de milhares de metros (Melani, 2015).

A caracterização de rochas arenosas e carbonáticas durante a perfuração de poços exploratórios ou produtores tem grande importância para predição da qualidade dos reservatórios de fluidos, correlação estratigráfica e desenvolvimento do modelo geológico de reservatórios, já que heterogeneidades composicionais, como a cimentação carbonática em arenitos, influenciam diretamente no volume e mobilidade do petróleo e/ou gás armazenado na rocha reservatório. Assim, métodos que permitam a obtenção de informações litológicas mais detalhadas e quantificadas durante a perfuração de poços são de grande relevância para tomada de decisão durante a execução de projetos exploratórios ou de desenvolvimento da produção. Entretanto, a caracterização mineralógica de amostras de calha tem sido dificultada devido ao aumento progressivo da eficiência das brocas de perfuração, que geram amostras de calha muito finas e dificultam a descrição com lupa durante o acompanhamento da perfuração do poço. Arenitos e calcários também podem apresentar-se semelhantes em perfis geofísicos, como por exemplo no caso da perfilagem gama natural, que é tradicionalmente utilizada para identificação litológica durante a perfuração de poços. Portanto, este projeto busca a aplicação da termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada por luz infravermelha (*infrared stimulated luminescence*, IRSL) e luz azul (*blue optically stimulated luminescence*, BOSL) para a identificação e quantificação de calcita, dolomita e quartzo em amostras de calha. Isto permitiria descrever rochas reservatório de forma mais eficaz e precisa, por meio de leitores de luminescência portáteis e protocolo de medidas adaptado para acompanhamento de poço.

2. METAS E OBJETIVOS

A meta do trabalho é desenvolver protocolo de luminescência (IRSL, BOSL e TL) para identificação e quantificação de calcita e dolomita em amostras de calha provenientes da perfuração de poços, a fim de determinar proporções entre minerais carbonáticos e quartzo em rochas reservatório. Os objetivos do projeto envolvem:

- Caracterização dos minerais extraídos das amostras estudadas por difração de raios-X. Isto visa selecionar amostras puras de carbonatos (calcita e dolomita) e quartzo para as medidas de luminescência;
- Registro dos sinais de luminescência estimulada com luz infravermelha (IRSL), luminescência estimulada com luz azul (BOSL) e termoluminescência (TL) das amostras de calcita, dolomita e quartzo, com a uso de distintas doses de radiação para regeneração de sinais IRSL, BOSL e TL;
- Preparação de alíquotas poliminerálicas com proporções conhecidas de quartzo e calcita ou dolomita. Isto buscou reproduzir misturas naturais, como por exemplo, arenitos com cimentação de calcita ou calcários impuros (margas); e
- Análise dos dados obtidos a partir das leituras de luminescência, com seleção de sinais mais promissores para discriminação e quantificação de minerais carbonáticos (calcita e dolomita) e quartzo.

3. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fundamentos da luminescência opticamente estimulada e termoluminescência

A luminescência possui ampla aplicação atualmente nas Geociências. Isto inclui análise de proveniência (Gray *et al.*, 2019) e datação de sedimentos (Rhodes, 2011), cujas medidas podem ser realizadas com facilidade até mesmo em grãos individuais na fração areia fina (Munyikwa, 2016). Esse método analisa a luz emitida pela recombinação de cargas (elétrons e lacunas) por exposição do mineral à radiação ionizante. Essas cargas são aprisionadas em níveis de energia relacionados a defeitos (vacâncias e impurezas) na estrutura cristalina dos minerais, como ilustrado na Figura 01.

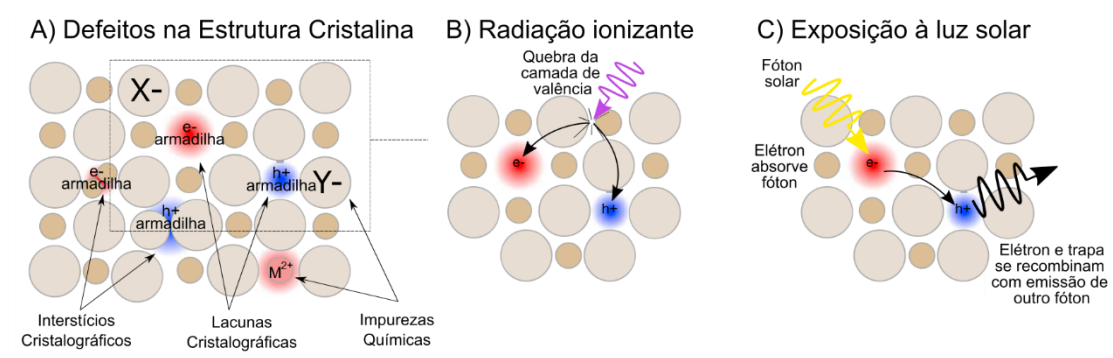


Figura 01 – Esquema de aprisionamento e liberação de cargas (elétrons e lacunas) na estrutura dos minerais. O exemplo ilustra o aprisionamento, liberação e recombinação de cargas em defeitos do quartzo. Modificado de Gray *et al.* (2019).

O aprisionamento de cargas em minerais é consequência de sua exposição à radiação ionizante no seu ambiente de ocorrência. Na natureza, a radiação ionizante é derivada do decaimento dos elementos radioativos presentes nas rochas e sedimentos, principalmente U, Th e K, e da radiação cósmica incidente. A radiação ionizante ambiental gera sinais naturais de luminescência, enquanto que a irradiação por fontes artificiais em laboratório gera sinais regenerados (Rhodes, 2011). A emissão de luz ou luminescência requer algum estímulo para a liberação das cargas metaestáveis aprisionadas em defeitos da estrutura do mineral (Figura 01). O estímulo pode ser óptico ou térmico, os quais produzem respectivamente a luminescência opticamente estimulada e a termoluminescência (Yukihara & McKeever, 2011), os quais são abordados neste estudo.

A luminescência opticamente estimulada (*optically stimulated luminescence*, OSL) é a emissão de luz com comprimento de onda menor que a luz utilizada como estímulo, portanto a luz emitida é mais energética que a luz usada no estímulo. Devido aos estudos prévios (Furukawa, 2018; Sawakuchi *et al.*, 2020; del Rio *et al.*, 2021; Mineli *et al.*, 2021) realizados sobre a OSL e TL de quartzo, foram abordadas neste trabalho as luminescências emitidas na faixa do ultravioleta, com estimulação por luz azul (BOSL) e luz infravermelha (IRSL).

Exemplos de curvas de emissão BOSL, IRSL e TL são ilustradas na Figura 02a, onde observa-se decaimento da luminescência com a evolução da exposição. A taxa de emissão de luz (esvaziamento das armadilhas) está, em geral, relacionada ao comprimento de onda do estímulo, sendo maior para menores comprimentos de onda, como o BOSL em relação ao IRSL (Munyikwa, 2016).

A OSL do quartzo inclui pelo menos três componentes: rápida, média e lenta (Wintle & Murray, 2006), as quais correspondem a armadilhas distintas. A componente rápida está restrita ao início da estimulação (primeiro segundo), onde a taxa de fotoesvaziamento é mais alta. Já a componente lenta está associada à menor taxa de esvaziamento, observada na porção final da curva. O intervalo de tempo que delimita essas componentes pode variar de acordo com cada amostra (Wintle & Murray, 2006), mas usualmente a componente rápida é limitada ao primeiro segundo de estimulação.

Já o sinal de luminescência decorrente do estímulo térmico é chamado de termoluminescência (*thermoluminescence*, TL), que libera cargas aprisionadas conforme as amostras são aquecidas sob taxa constante. No caso do quartzo, a emissão de luz ocorre sob a forma de picos, tal como ilustrado na Figura 02b.

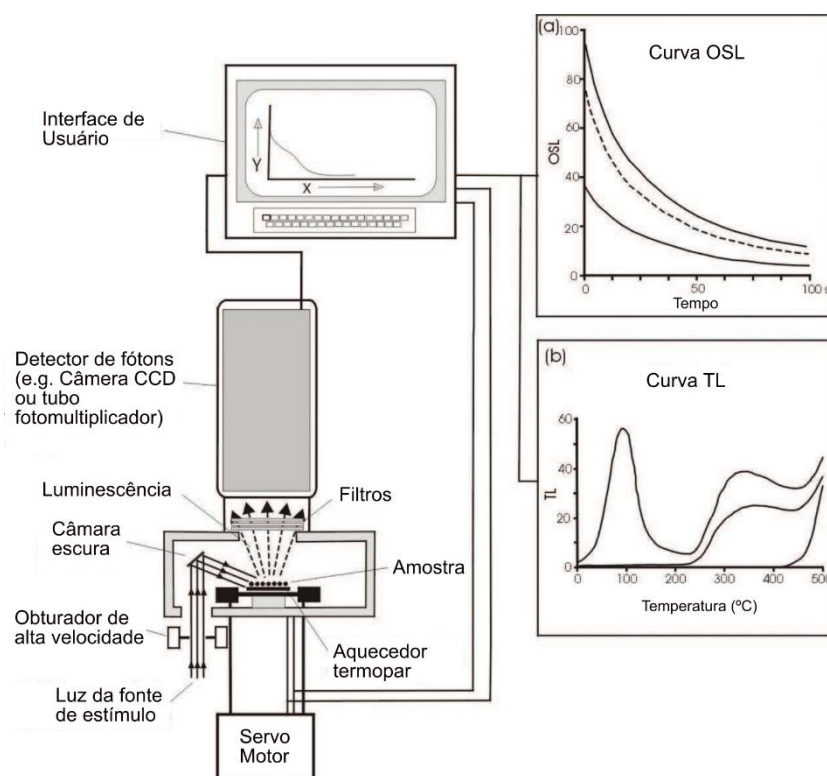


Figura 02 – Esquema de um leitor de luminescência e representação de curvas OSL e TL. Modificado de Munyikwa (2016).

3.2 Origem das amostras estudadas

As amostras de dolomito estromatolítico (RA-30) e calcário negro (RA-91) correspondem ao Grupo Corumbá, com idade deposicional no final do Neoproterozoico, localizado na Serra da Bodoquena, Mato Grosso do Sul. O Grupo Corumbá conta com calcários escuros da Formação Tamengo e dolomitos, com raras estruturas biolíticas, da Formação Bocaina (Campanha *et al.*, 2010).

A já citada Formação Tamengo pode ser correlacionada com o Grupo Itapucumi, situado no Paraguai e muito semelhante ao Grupo Corumbá (Godoi *et al.*, 2001; Campanha *et al.*, 2010), que origina as amostras de calcários ao longo do grupo (RA-107A, RA-107B e RA-107C) e uma na sua base (RA-106F). Este grupo é crono e litoestratigraficamente similar ao Grupo Corumbá, de idade ediacarana e com presença de calcários localmente dolomitizados (Godoi *et al.*, 2001).

Já a amostra de calcita hidrotermal (Taguai T4) foi retirada da Fm. Teresina, topo do Grupo Passa Dois, Neopermiano da Bacia do Paraná, depositada em ambiente costeiro nas margens do Gondwana (Warren *et al.*, 2015) e exposta ao hidrotermalismo que gerou os veios carbonáticos horizontais durante o Neopermiano e Eocretáceo (Nomura *et al.*, 2014).

Por fim, as amostras de quartzo L0001 e L0021 são sedimentos costeiros quaternários, com origem na costa sul brasileira e sedimentos fluviais do Vale do Ribeira, respectivamente. Tratam-se de areias ricas em quartzo provenientes de fontes cratônicas. As características OSL e TL da amostra L0001 estão descritas em Mineli *et al.* (2021).

3.3 Perfuração de poços para exploração e produção de hidrocarbonetos e amostras de calha

A perfuração de poços na indústria do petróleo e gás natural possui objetivos que vão desde a investigação em detalhe da sequência litológica presente em subsuperfície (poços estratigráficos) até a exploração (poços exploratórios) e produção (extração) de hidrocarbonetos armazenados em rochas reservatório (poços produtores). Essa atividade é desempenhada por sonda rotativa, responsável por fragmentar as rochas e gerar o “cascalho de perfuração”, também chamado de amostra de calha (Thomas, 2001). O esquema da infraestrutura responsável pela sondagem é apresentado na Figura 03.

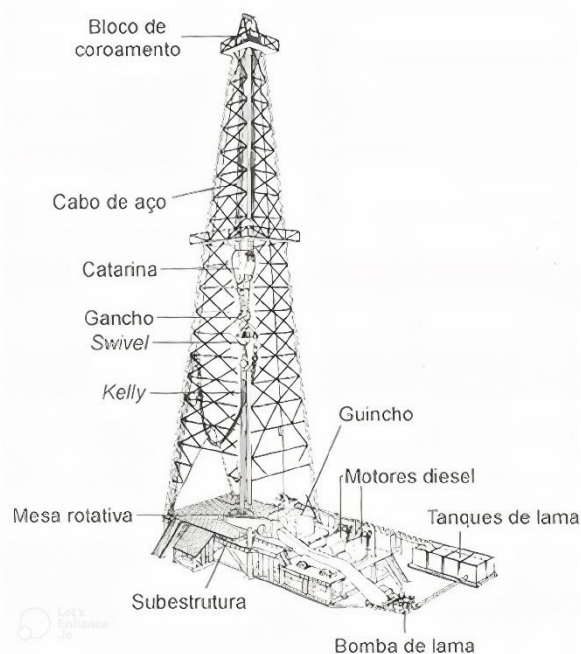


Figura 03 – Esquema de equipamentos presentes na sondagem rotativa. Fonte: Thomas (2001).

Para auxiliar a circulação do fluido de perfuração, usa-se os sistemas de cargas, rotação e segurança do poço (Thomas, 2001). As cargas são responsáveis pelo peso aplicado durante a perfuração e a movimentação de colunas de perfuração e revestimento do poço. Isto engloba a torre de perfuração, subestrutura, bloco de coroamento, cabo de aço, a catarina e o gancho (Figura 03). Já a rotação é gerada pela mesa rotativa e transmitida à broca de perfuração pelo *swivel* e *kelly*. A segurança do poço é garantida principalmente pela instalação de um *blow out preventer* (BOP), que, por um conjunto de válvulas, impede o avanço de fluxos indesejados de gases do poço.

O material desagregado ascende à superfície por meio do fluido de perfuração, o qual é composto por base líquida, aquosa ou oleosa, e aditivos sólidos e até gasosos, quando necessário (Onwukwe & Nwakaudu, 2012), e bombeado a partir dos tanques de lama. A introdução desse fluido no poço ocorre pela broca no interior da coluna de perfuração e seu retorno até a superfície ocorre por sucção pela bomba de lama. Isto compõe um sistema fechado que limpa e filtra a lama.

O sistema de circulação de fluido de perfuração empregada a peneira vibratória, conjuntos de hidrociclones, centrífuga e degaseificador. A função destes equipamentos é a limpeza de distintas granulações da calha presente no fluido de perfuração. A peneira retém principalmente grânulos e areia grossa, os hidrociclones aceleram o processo de decantação das frações areia e silte, a centrífuga separa granulações inferiores a silte e o degaseificador retira gases retidos. Esse último possui grande importância para diminuir riscos associados à recirculação de gases naturais que eventualmente são incorporados à lama durante a perfuração (Thomas, 2001).

O sedimento retido nos hidrociclones e centrífuga é usualmente utilizado para identificação das litologias perfuradas durante o avanço do poço. As amostras de calha podem ser avaliadas por distintos critérios, como sugerido por Swanson (1981). Para identificação de minerais carbonáticos, técnicas coloríficas são frequentemente empregadas, tal como a aplicação de procedimentos químicos, como o corante *Alizarin Red S*, que tingem com coloração rosada grãos de calcita. Isto permite determinar de forma qualitativa a existência desse mineral. Entretanto, a qualidade de descrição está atrelada ao estado de conservação das amostras de calha. Fatores como amostras de granulação muito fina, lamas com parâmetros físico-químicos impróprios e percolação de lama em camadas de alta permeabilidade dificultam ou inviabilizam a descrição de amostras representativas das rochas perfuradas.

Por fim, o sistema de monitoramento de forças envolvidas na perfuração (peso do gancho sobre a broca e torque na coluna de perfuração e nas suas conexões), velocidades (rotação da mesa giratória e liberação de fluido da bomba de lama), pressão de bombeio da lama e taxa de penetração da broca, visa maior eficiência na atividade. Emprega manômetros, indicadores de peso sobre a broca, indicador de torque, tacômetro, entre outros, a fim de maximizar o avanço da perfuração e preservar a integridade e a estabilidade do poço (Thomas, 2001).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

As amostras adquiridas para esta pesquisa foram fornecidas pelo Laboratório de Espectrometria Gama e Luminescência (LEGaL) e Laboratório de Preservação de Acervo Litológico da USP (Litolab). A relação das amostras utilizadas neste estudo pode ser observada na Tabela 01.

Tabela 01 – Amostras selecionadas para medidas de luminescência.

Amostra	Descrição	Origem	Idade
Cristal de Calcita (Cal)	Calcita hidrotermal	-	-
Taguaí T4 (Cal Hidrotermal)	Calcita hidrotermal de preenchimento de fratura	Fm. Teresina - Taguaí, Mineração Irmãos Gobo	Neopermiano ou Eocretáceo
L0001 (Qz++)	Quartzo de alta sensibilidade em sedimento costeiro	Planície costeira do sul do Brasil	Pleistoceno
L0021 (Qz+)	Quartzo de sensibilidade moderada em sedimento fluvial	Vale do rio Ribeira do Iguape	Holoceno
RA-03	Dolomito estromatolítico	Grupo Corumbá, Rio Paraguai	Neoproterozoico
RA-91	Calcário negro	Grupo Corumbá, Serra da Bodoquena, Colônia Feliz Lopes	
RA-106F	Calcário grapestone	Grupo Itapucumi (base), Pedreira Vallemi, Paraguai	
RA-107A	Calcário A Itp	Grupo Itapucumi, Morro Pucu, Paraguai	Ediacarano
RA-107B	Calcário B Itp		
RA-107C	Calcário C Itp		

Para reproduzir amostras de calha, as amostras selecionadas foram reduzidas para a fração areia em almofariz com pistilo, ambos de cerâmica, e peneiradas para obtenção de grãos na fração 180-250 µm, a qual foi utilizada nas análises de luminescência.

4.2 Leitores e protocolos de medida

Após redução granulométrica, na fração de 180-250µm, foram separadas e pesadas 6 alíquotas de cada amostra para montagem em carrossel e medidas no leitor *Risø TL/OSL reader-model DA-20* (Figura 04), a fim de se obter estatísticas para cada uma das amostras.

O leitor está equipado com LEDs azul e infravermelho, sistema de aquecimento, fonte de radiação β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, com taxa de dose de 0,064 Gy/s), fotomultiplicadora, filtro Hoya U-340 para detecção de luz na faixa do ultravioleta (200-400 nm) e carrossel com 48 espaços para alíquotas. A taxa de aquecimento de 5°C/s foi utilizada nas etapas de aquecimento das sequências. Os principais sinais obtidos a partir dos protocolos podem ser genericamente

divididos em: naturais e regenerados. Os sinais naturais são obtidos sem a necessidade de irradiação em laboratório, onde cargas aprisionadas foram geradas pela radiação ionizante natural e não foram ejetadas por exposição à luz solar. Neste caso, foi registrado somente o sinal TL natural. Já os sinais regenerados são obtidos a partir de armadilhas que foram recarregadas com cargas geradas pela irradiação artificial em laboratório (fonte de radiação beta). Isto permitiu medidas de sinais IRSRL, BOSL e TL regenerados.

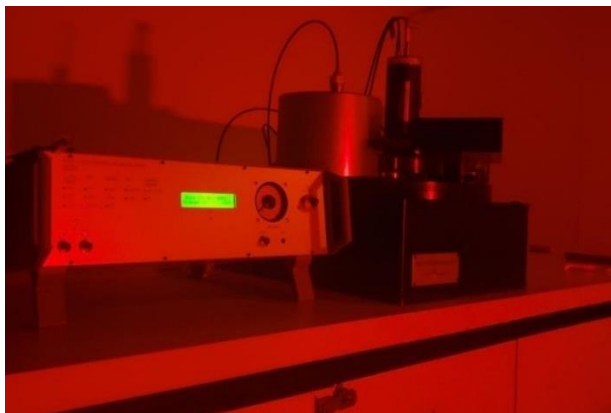


Figura 04 – Leitor *Risø TL/OSL reader-model DA-20*.
Fonte: LEGaL-USP, 2022.

As alíquotas de grãos foram montadas em *cups*. Foi adicionado silicone para fixação de grãos nos *cups* apenas nas alíquotas com misturas de grãos em proporções conhecidas. As alíquotas poliminerálicas (misturas de quartzo e calcita) foram montadas grão a grão, com uso de silicone para adesão de 20 grãos por alíquota, tal como realizado por Furukawa (2018). Exemplos de alíquotas montadas em *cup* são apresentados na Figura 04 (o diâmetro do *cup* é de 1,2 cm).

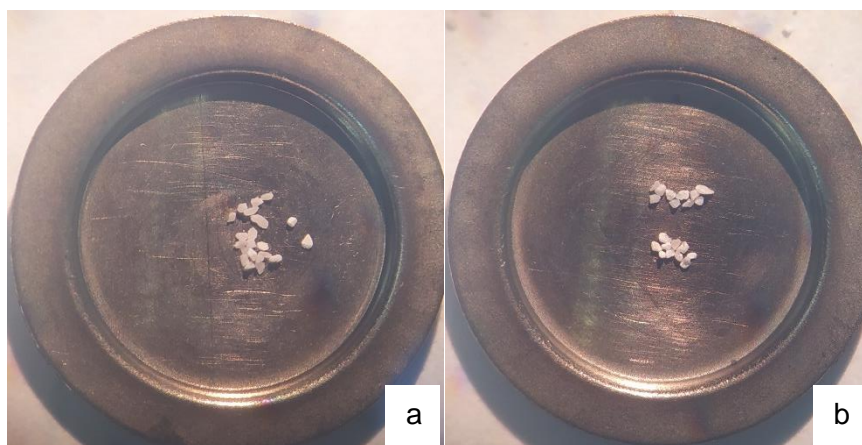


Figura 05 – Exemplos alíquotas de misturas de grãos de quartzo e calcita. (a) Alíquota composta por 2 grãos de quartzo e 18 grãos de calcita; (b) Alíquota composta por 10 grãos de quartzo e 10 grãos de calcita. O afastamento entre os grãos foi realizado apenas para registro fotográfico.

Assim, as alíquotas representativas de misturas de quartzo e calcita foram compostas por grãos das amostras de calcário do Grupo Itapucumi (RA-107A) e quartzo de alta sensibilidade (L0001), nas proporções descritas na Tabela 02.

Tabela 02 – Proporções de grãos de quartzo e calcita nas alíquotas representativas de misturas. As quantidades de quartzo e calcita são expressas em número de grãos.

Qz (L0001)	Cal (RA-107A)	Qz/Cal -
0	20	0%
2	18	10%
5	15	25%
10	10	50%
15	5	75%
18	2	90%
20	0	100%

As sequências ou protocolos de medida consideraram experimentos prévios realizados por Sawakuchi *et al.* (2020) com alíquotas de quartzo. Os protocolos para registro de sinais BOSL, IRSL e TL podem ser observados nas Tabelas 03 e 04. O protocolo da Tabela 03 descreve a sequência com esvaziamento do sinal OSL natural (Passo 1) seguido de irradiação para regeneração de sinal (Passo 2), pré-aquecimento para eliminação de sinais instáveis (Passo 3), seguido do registro de sinais IRSL (Passo 4) e BOSL (Passo 5). Por fim, a amostra é aquecida para eliminação de sinais TL naturais (Passo 6) e novamente irradiada com dose de radiação beta (Passo 7) para leitura do sinal TL regenerado (Passo 8). O Passo 9 é usado para registro do *background* do sinal TL. Essa sequência foi aplicada para dose regenerativa de 10 Gy.

Tabela 03 – Sequência para aquisição de sinais IRSL, BOSL e TL regenerados.

Passo	Tratamento
1	BOSL a 25°C por 100 s
2	Dose de 10 Gy
3	Pré-aquecimento a 190°C (5°C/s) por 10 s
4	IRSL a 125°C por 300 s
5	BOSL a 125°C por 100 s
6	TL até 500°C
7	Dose 10 Gy
8	TL até 500°C
9	TL até 500°C

Para o registro do sinal TL natural, foi empregado o Passo 1 da sequência descrita na Tabela 04, que também registrou sinal TL regenerado por dose de 50 Gy (Passo 2) e o background do sinal regenerado (Passo 4).

Tabela 04 – Sequência para aquisição de sinal TL natural e regenerado.

Passo	Tratamento
1	TL a 500°C
2	Dose 50 Gy
3	TL a 500°C
4	TL a 500°C

4.3 Difração de raios-x

A difração de raios-x foi aplicada para avaliar a mineralogia presente nas amostras e distinguir misturas de minerais carbonáticos (calcita e dolomita) e quartzo de amostras puramente carbonáticas. Os difratogramas foram gerados no difratômetro Bruker Modelo D8 Advance Da Vinci com detector Lynxeye e ótica Twin-Twin, operando com ótica divergente.

Foi aplicada nas duas primeiras alíquotas de cada amostra, após registro dos sinais de luminescência opticamente estimulada e termoluminescência com o protocolo apresentado na Tabela 03. Cada alíquota foi reduzida à fração pó e colocada no centro do suporte de vidro e este no porta amostras para análise no difratômetro.

4.4 Cálculo da sensibilidade TL

A sensibilidade TL das amostras é calculada a partir da integração de parte da curva TL, com intervalo de integração definido a partir dos picos observados. A integral pode ser descrita pela Equação 01, onde T0 é a temperatura inicial e T1 a temperatura final de intervalo predefinido. Essa integral pode ser aproximada para a somatória do valor da intensidade do sinal, em contagens, em cada uma das temperaturas registradas no intervalo desejado.

$$Sens(T) = \int_{T_0}^{T_1} dT \approx \sum_{i=2}^n T_n$$

Equação 01 – Fórmula para cálculo de sensibilidade TL.

5. RESULTADOS

5.1. Difração de raios-x

Não foram identificadas diferenças significativas entre os difratogramas das alíquotas avaliadas de cada amostra, o que implica em alíquotas mineralogicamente semelhantes. Portanto, esses resultados foram aplicados para exclusão de amostras que continham quartzo e calcita ou dolomita em conjunto. As Figuras 06 e 07 exemplificam a diferença entre uma amostra monominerálica e uma associação mineral, onde a primeira demonstra uma mistura entre calcita e quartzo e a segunda uma amostra calcítica. As demais amostras analisadas constam no Apêndice A. Após esses resultados, o grupo de amostras monominerálicas foi selecionado para a análise dos sinais de luminescência, listadas na Tabela 01.

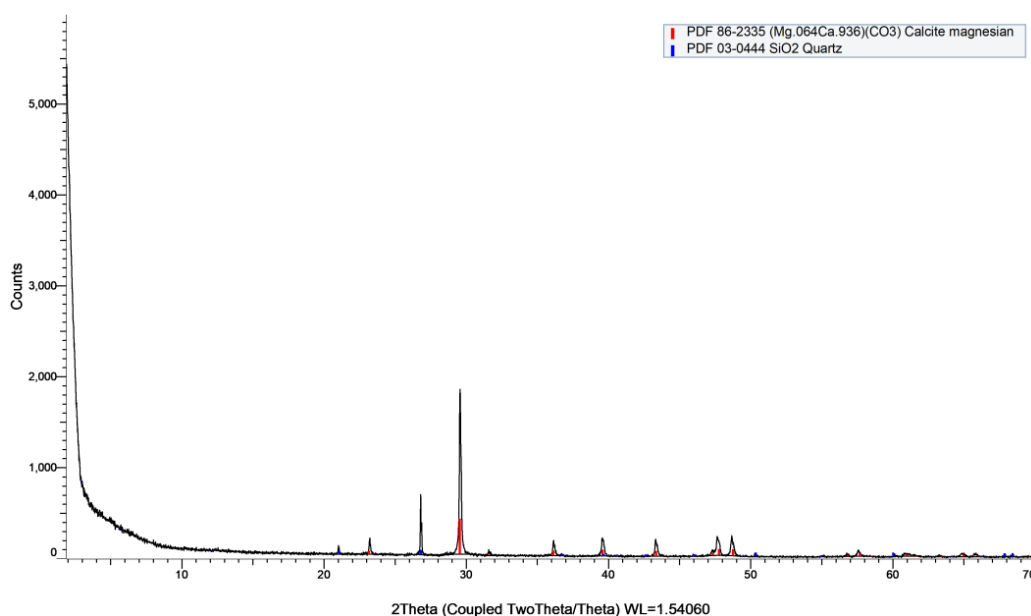


Figura 06 – Difratograma de raios-x de calcário pisolítico, com mistura de calcita e quartzo.

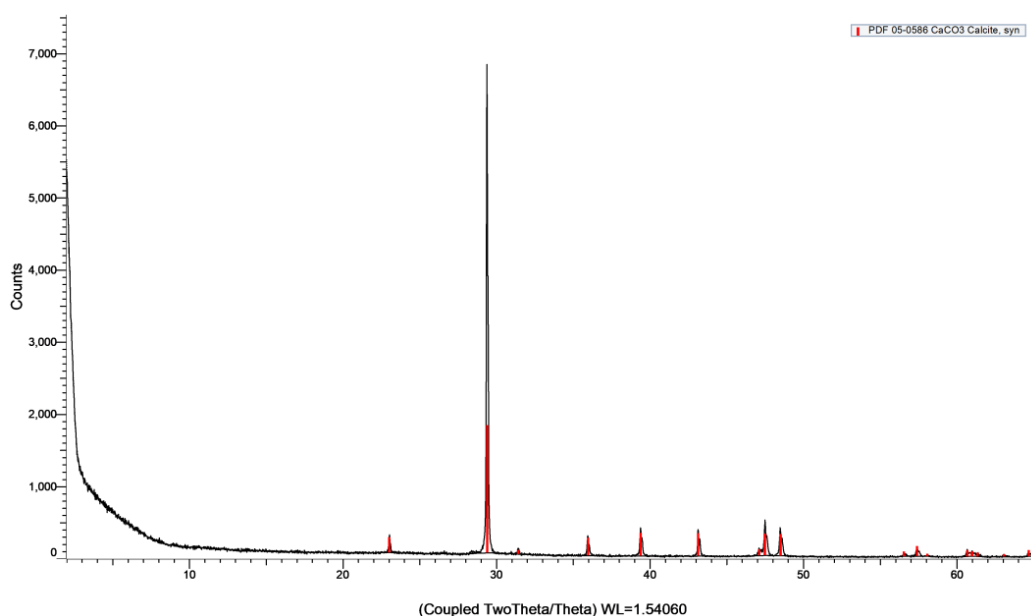


Figura 07 – Difratograma de raios-x de calcário (RA-107C) do Grupo Itapucumi.

5.2. Curvas IRSL, BOSL e TL

As curvas de estímulo óptico (IRSL e BOSL) das amostras de quartzo, calcita e dolomita possuem decaimento com taxa decrescente e as curvas do estímulo térmico (TL) apresentaram picos de emissão de luminescência em intervalos específicos de temperatura. Foram compostas curvas médias a partir de 6 alíquotas em todas as amostras para representação das emissões IRSL, BOSL e TL, onde as alíquotas dessas curvas apresentaram comportamentos similares entre si.

As curvas IRSL das alíquotas de rochas carbonáticas e quartzo, vistas nas Figuras 08 e 09, apresentam baixa intensidade, independente da dose regenerativa (10 e 50 Gy).

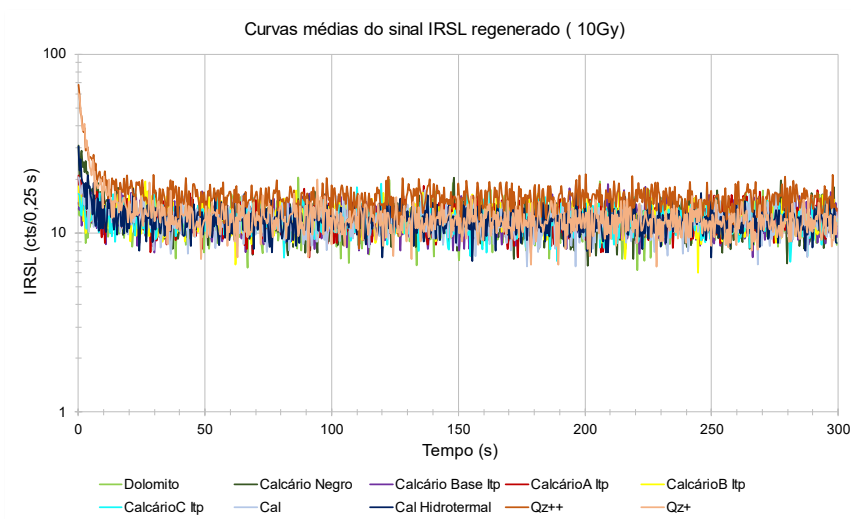


Figura 08 – IRSL regenerada com dose de 10 Gy (alíquotas de calcário, calcita e quartzo). Cada curva representa a média de seis alíquotas.

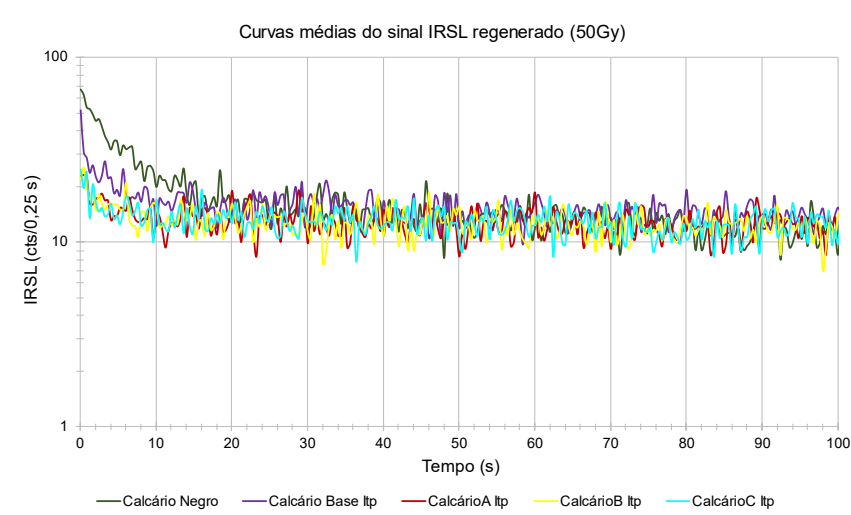


Figura 09 – IRSL regenerada com dose de 50 Gy (alíquotas de calcário). Cada curva representa a média de seis alíquotas.

Já para a BOSL, demonstrada nas Figuras 10 e 11, nota-se que ambas as amostras de quartzo (L0001 e L0021) e os calcários do Grupo Itapucumi (RA-106F, RA-107A, RA-107B e RA-107C) apresentaram curvas com intensidade variável em quatro ordens de magnitude. A

calcita hidrotermal de preenchimento de fratura (amostra Taguai T4) destaca-se por apresentar decaimento lento.

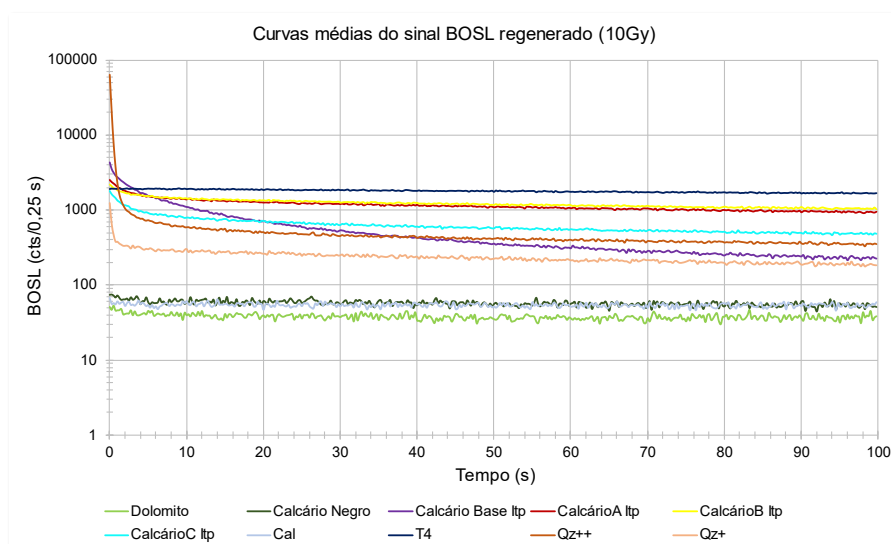


Figura 10 – BOSL regenerada com dose de 10 Gy (alíquotas de calcário, calcita e quartzo). Cada curva representa a média de seis alíquotas.

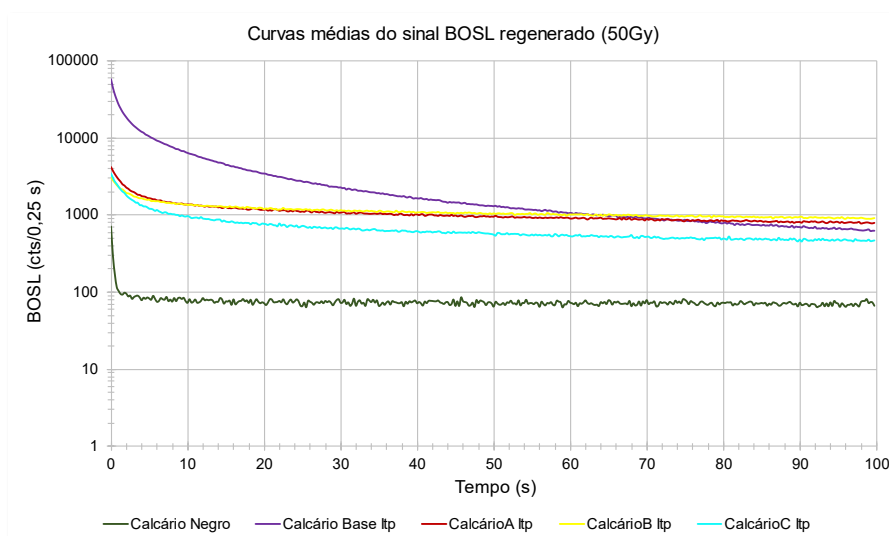


Figura 11 – BOSL regenerada com dose de 50 Gy (alíquotas de calcário). Cada curva representa a média de seis alíquotas.

Os sinais TL naturais, podem ser observados na Figura 12. Apenas as amostras de dolomito (RA-03), calcita hidrotermal de preenchimento de fratura (Taguai T4) e calcário A do Grupo Itapucumi (RA-107A) apresentaram sinal TL natural. A curva TL do dolomito possui platô a partir de 250°C. A calcita hidrotermal de preenchimento de fratura apresenta dois picos TL em 240 e 330°C e o calcário do Grupo Itapucumi apresenta três picos TL, em 140, 260 e 430°C. A emissão a partir 400°C pode corresponder à incandescência do *cup* e não foi considerada como resultante das amostras.

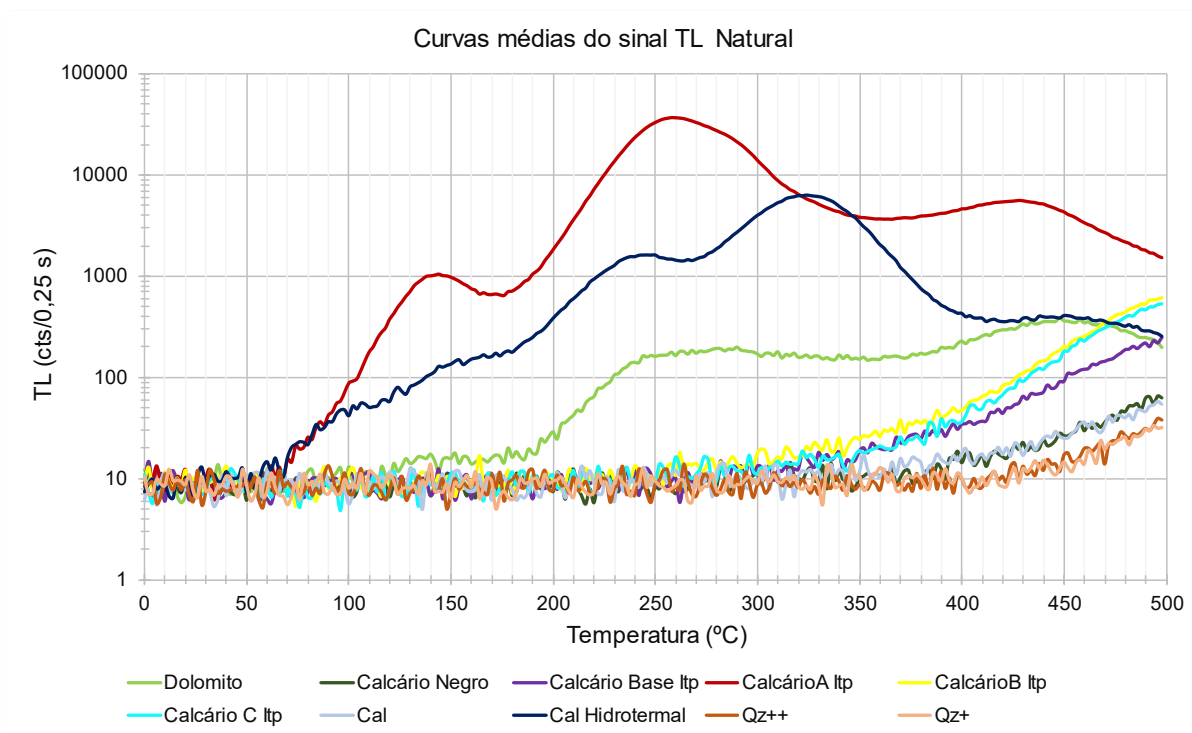


Figura 12 – Curvas TL naturais. Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.

Já pra os sinais regenerados, foram empregadas três diferentes doses de radiação: 10 e 50 Gy. Diferentemente das outras amostras, o calcário da base do Grupo Itapucumi (RA-106F) apresentou resultados heterogêneos por alíquota, conforme apresentado na Figura 13, onde o nome de cada alíquota na legenda do gráfico corresponde à posição da alíquota no carrossel no leitor.

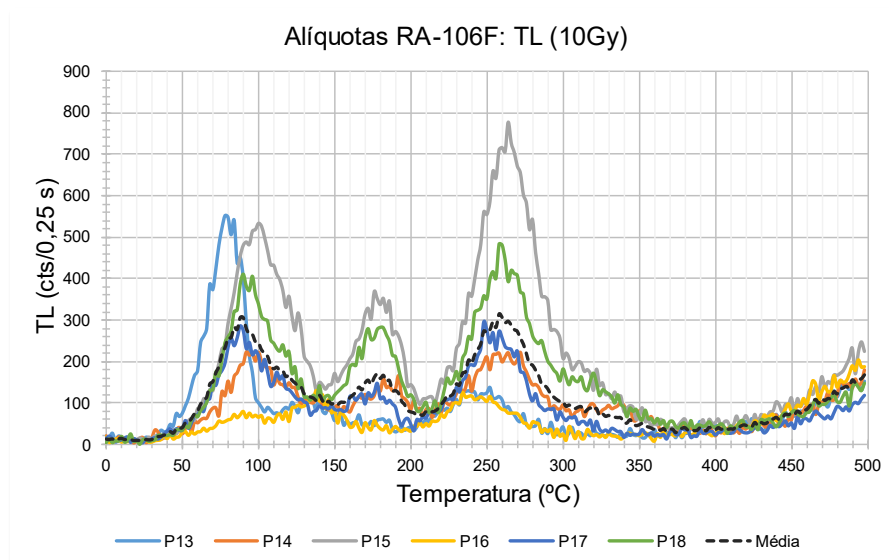


Figura 13 – Curvas TL regeneradas com dose de 10 Gy (alíquotas do calcário base do Grupo Itapucumi, RA-106F). Cada curva representa uma alíquota em posição específica do carrossel (P13 a P18).

Por fim, o sinal estimulado por termoluminescência (TL) é observado nas Figuras 14 e 15, sendo respectivamente regenerado com 10 e 50 Gy. Foi o sinal que permitiu maior distinção entre amostras e seu agrupamento quanto à semelhança no comportamento da curva. Em

linhas gerais, foram observados picos em 80, 140 e 250°C, além da emissão ascendente após os 400°C. Excepcionalmente na curva média do calcário da base do Grupo Itapucumi (RA-106F) é observado um pico em 175°C, incomum aos calcários do mesmo grupo.

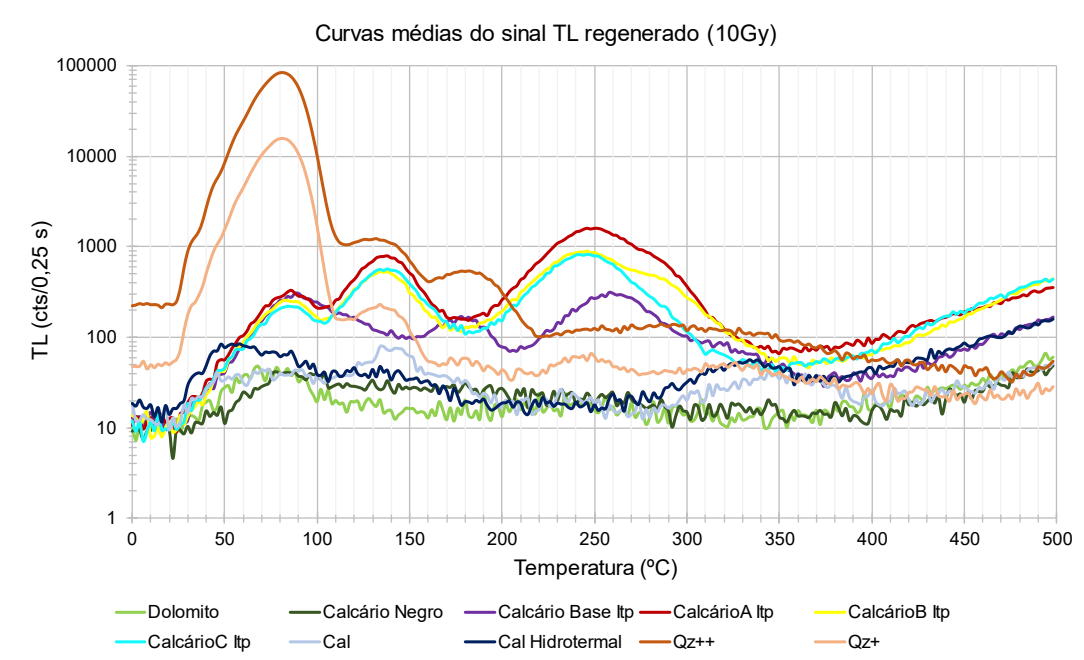


Figura 14 – Curvas TL regeneradas com dose de 10 Gy. Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.

Os resultados para todos sinais de luminescência (IRSL, BOSL e TL) com as amostras agrupadas foram apresentados em gráficos monolog para permitir sua visualização com menos sobreposição, uma vez que a intensidade do sinal varia entre cada amostra.

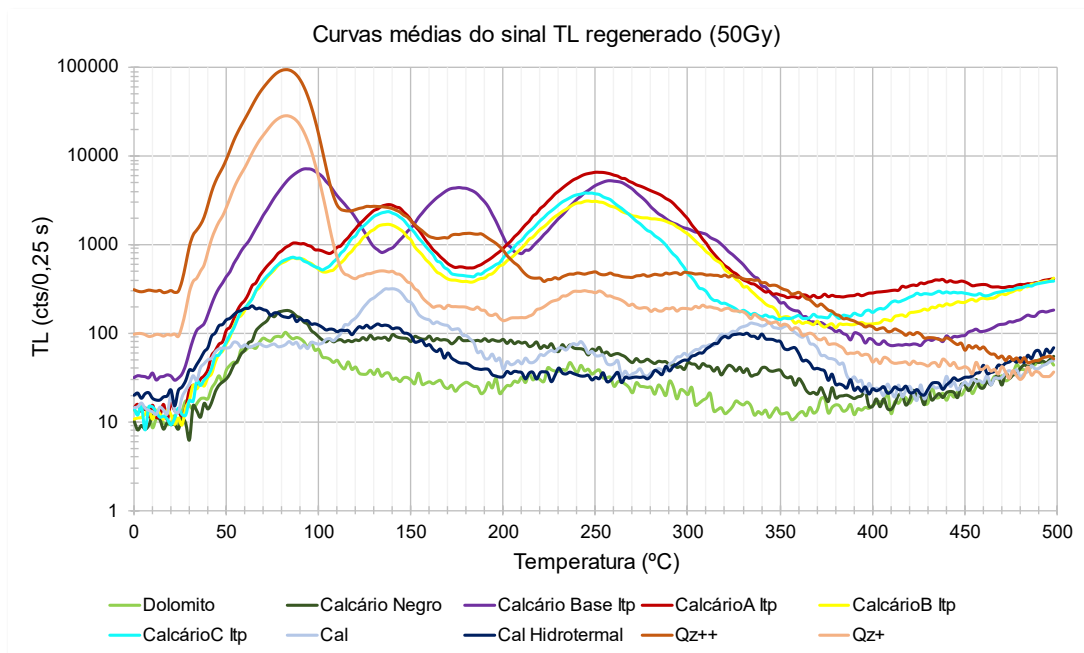


Figura 15 – Curvas TL regeneradas com dose de 50 Gy. Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.

A partir das curvas obtidas com o sinal termicamente estimulado (TL) após dose regenerativa, foi possível a organização de três grupos de amostras. O Grupo 1 apresenta emissões mais amplas de 50 a 100°C (calcita hidrotermal de preenchimento de fratura,

dolomito estromatolítico, calcário negro e calcita hidrotermal) não definindo picos em intervalos de temperatura específicos e um pico a 140°C (calcita hidrotermal), conforme visto nas Figuras 16 e 17.

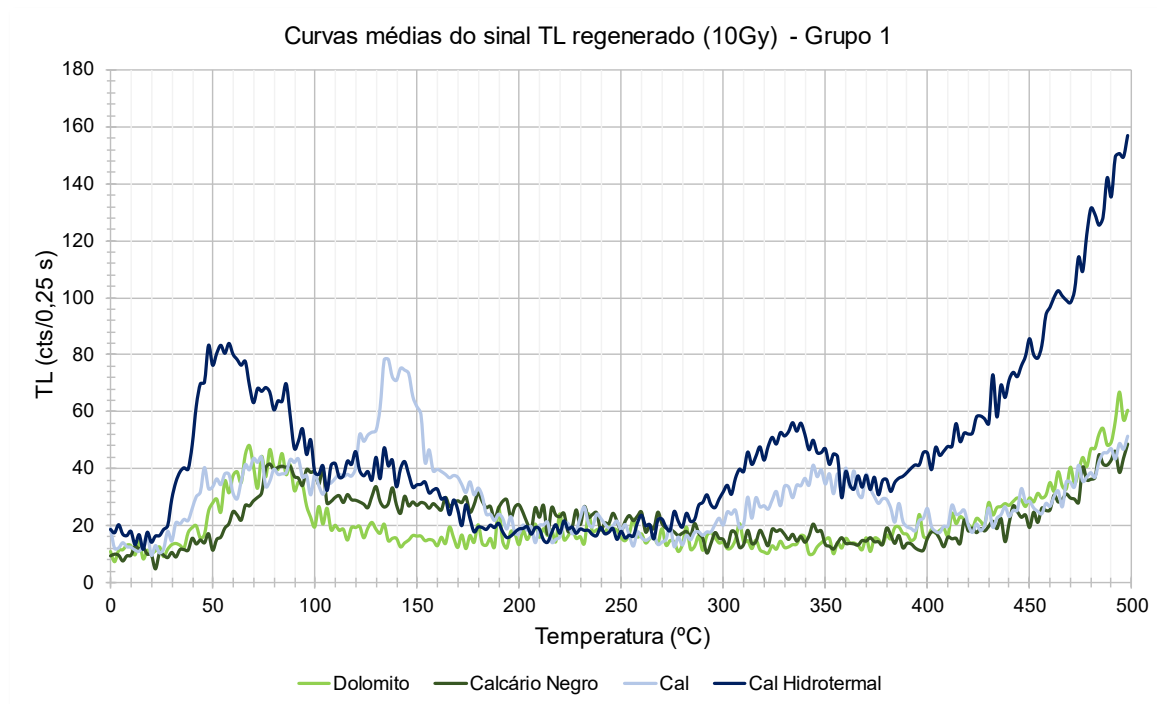


Figura 16 – Curvas TL regeneradas com dose de 10 Gy (dolomito, calcário negro, calcita hidrotermal e calcita hidrotermal de preenchimento de fratura). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.

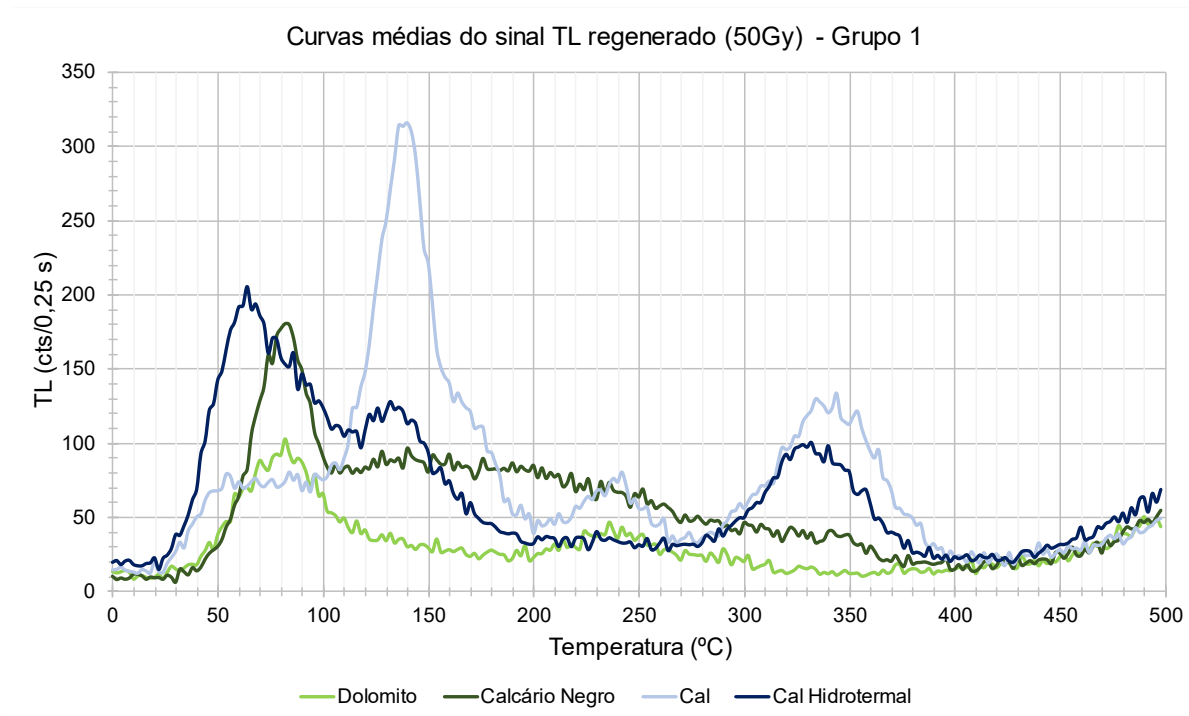


Figura 17 – Curvas TL regeneradas com dose de 50 Gy (dolomito, calcário negro, calcita hidrotermal e calcita hidrotermal de preenchimento de fratura). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.

Já o Grupo 2, representado nas Figuras 18 e 19, possui três picos de emissão, nas temperaturas de 80, 140 e 250°C para os calcários do Grupo Itapucumi (RA-107A, B e C) e

80, 175 e 260°C para o calcário da base do mesmo grupo, sendo notável o aumento do sinal com o aumento da dose regenerativa para essa amostra.

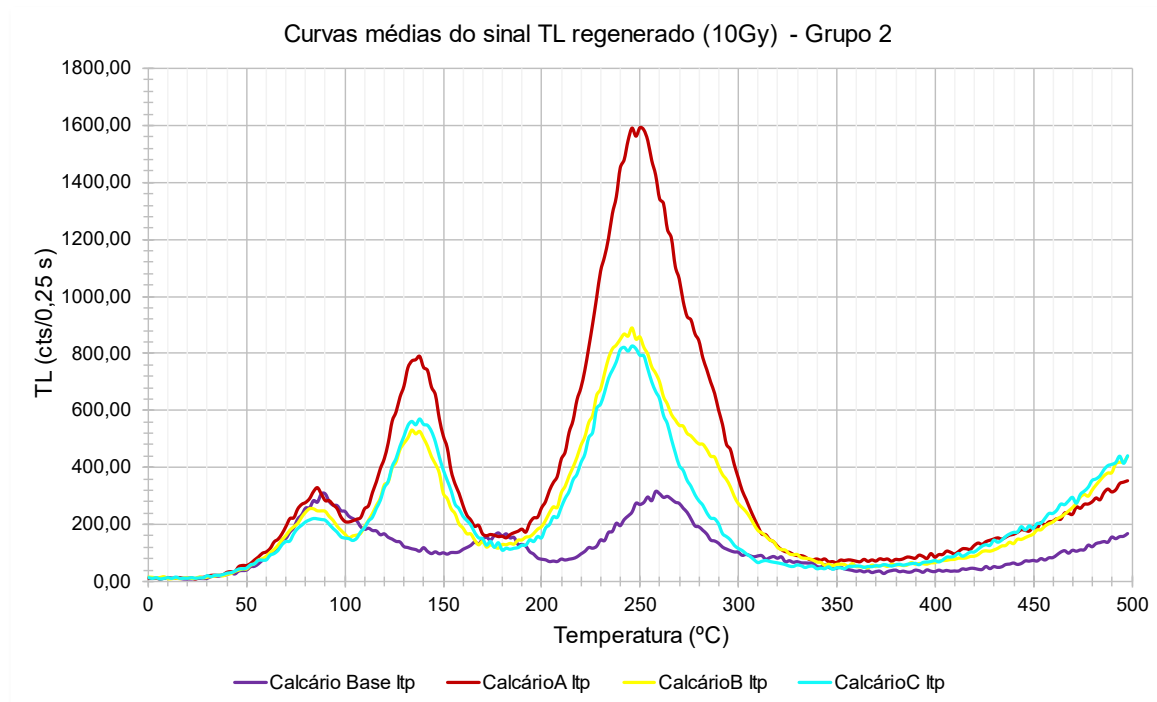


Figura 18 – Curvas TL regeneradas com dose de 10Gy (calcários do Grupo Itapucumi). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.

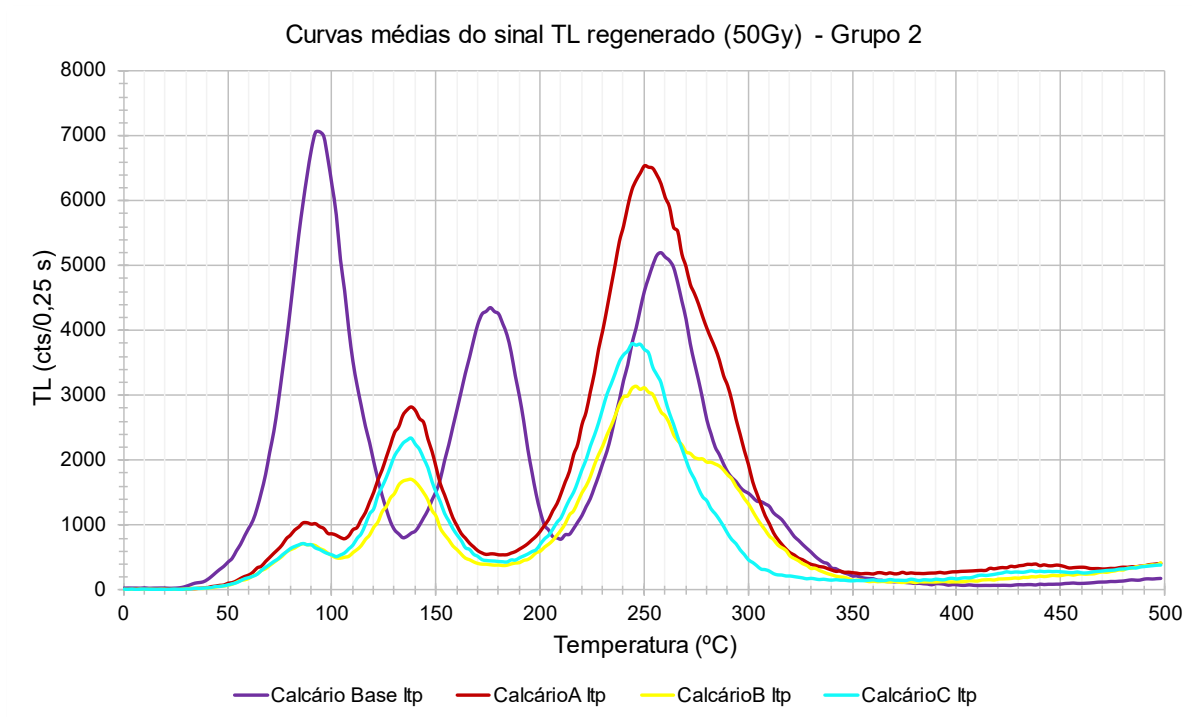


Figura 19 – Curvas TL regeneradas com dose de 50Gy (calcários do Grupo Itapucumi). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.

Por fim, o Grupo 3 é composto pelas amostras de quartzo, que apresentam a curva típica com um pico em 80°C, observada nas Figuras 20 e 21.

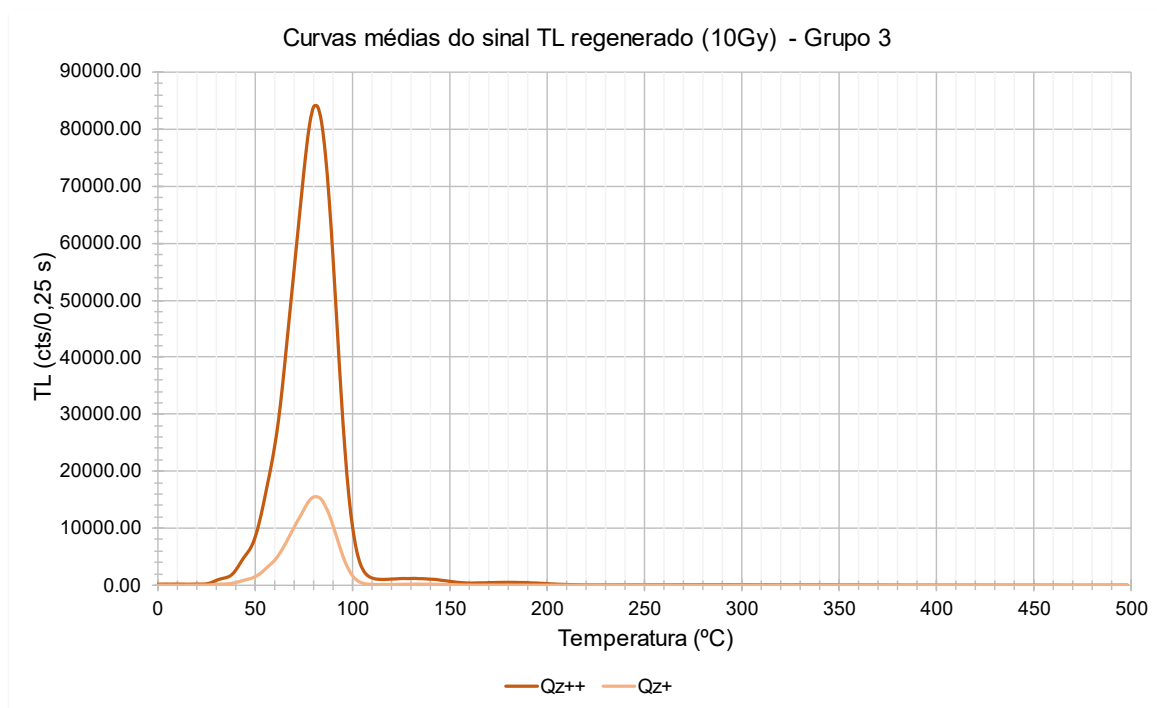


Figura 20 – Curvas TL regeneradas com dose de 10Gy (quartzo costeiro e fluvial). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.

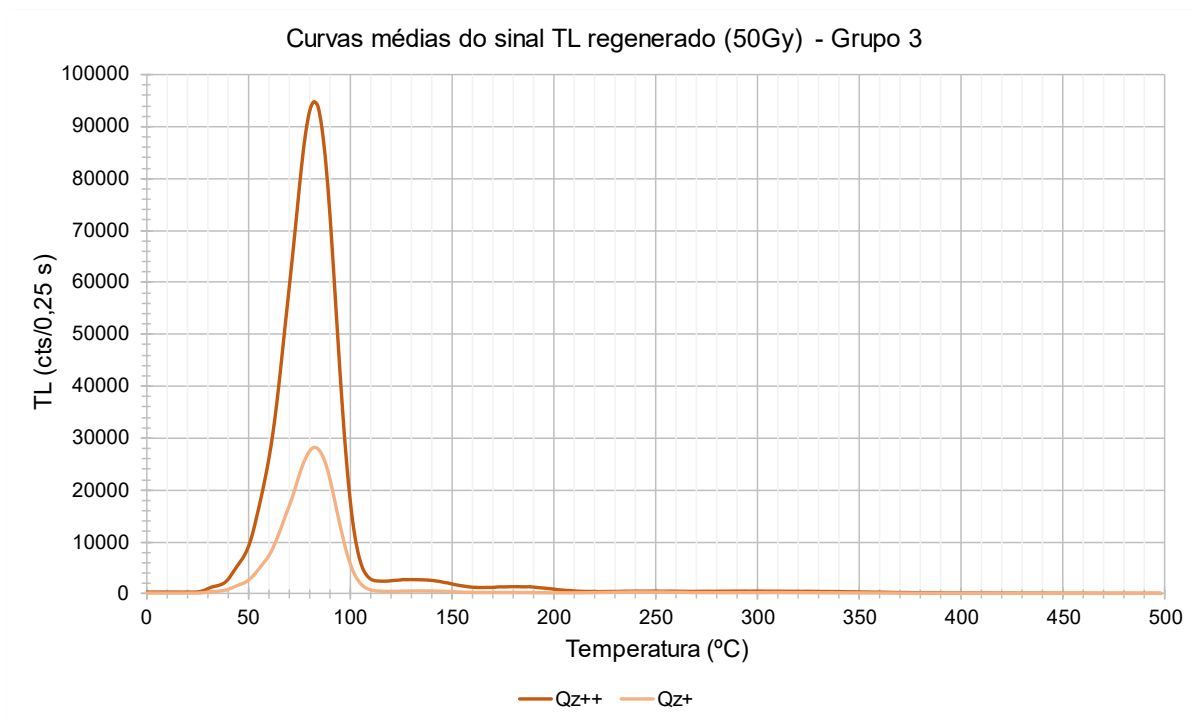


Figura 21 – Curvas TL regeneradas com dose de 50Gy (quartzo costeiro e fluvial). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.

Para as amostras poliminerálicas, apenas os sinais de TL foram registrados (conforme protocolo completo da Tabela 4), tanto naturais quanto regenerados, apresentados nas Figuras 22 e 23.

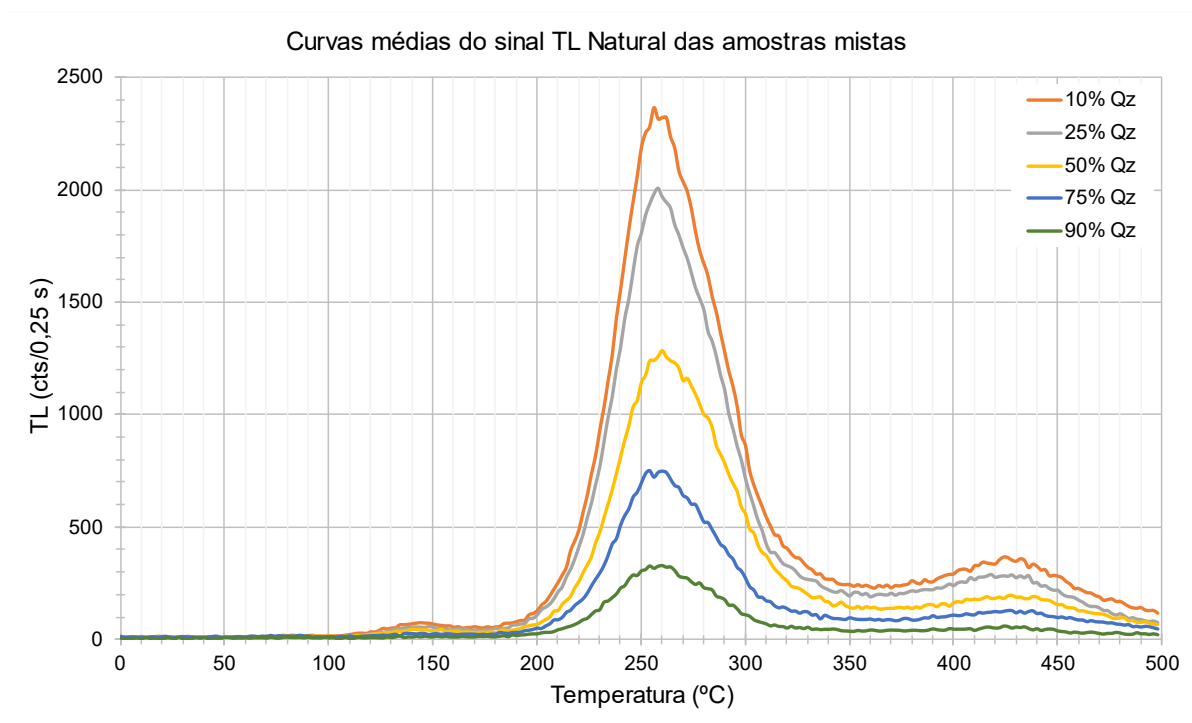


Figura 22 – Curvas TL naturais (misturas de quartzo e calcita). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.

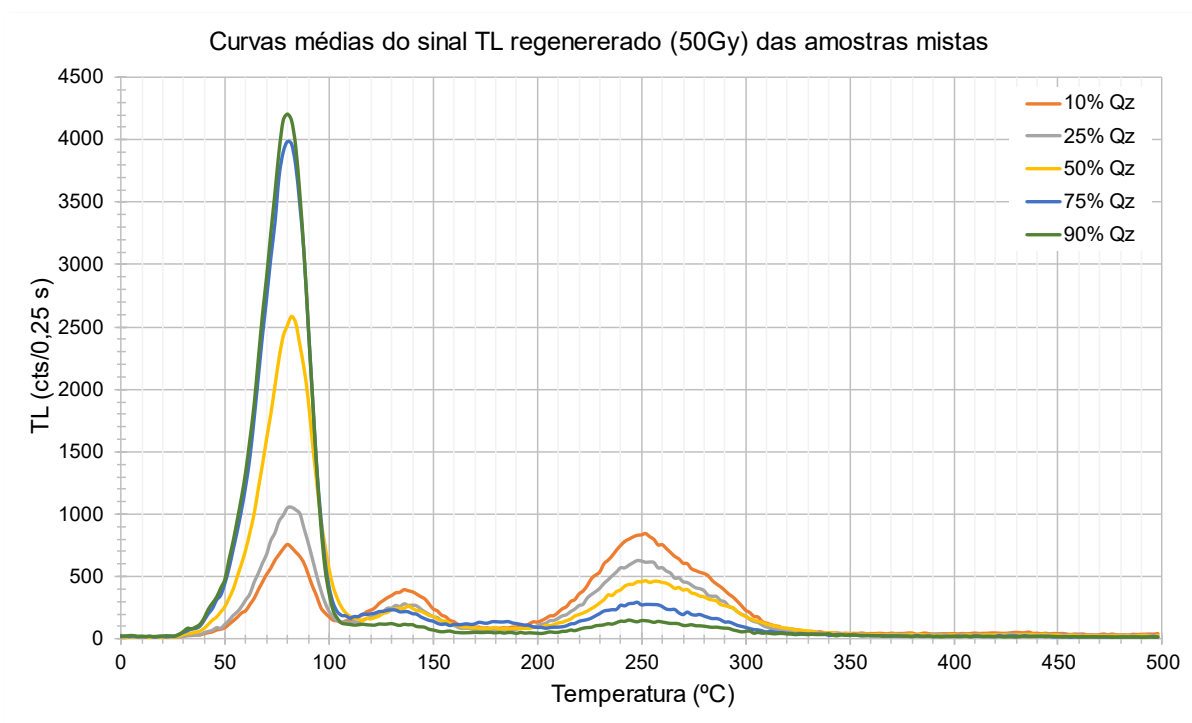


Figura 23 – Curvas TL regeneradas com dose de 50 Gy (misturas de quartzo e calcita). Cada curva corresponde à média de seis alíquotas.

O comportamento identificado nas misturas foi similar às amostras puras, onde apenas a calcita apresentou sinais TL naturais, com um pico em aproximadamente 260°C, e o sinal regenerado apresentou o um pico a 80°C, representativo do quartzo, e dois picos em 140 e 250°C, estes interpretados como resultantes da calcita.

Em ambos os sinais TL, natural e regenerado, a intensidade do sinal é diretamente proporcional à quantidade do mineral, ou seja, quanto mais presente o mineral na alíquota, seja quartzo ou calcita, maior a intensidade do sinal registrado nos intervalos de temperatura.

5.1 Resultados de sensibilidade

A sensibilidade das amostras é obtida a partir dos resultados de termoluminescência (TL), permitindo avaliar a intensidade do sinal em determinados intervalos de temperatura. Para determinar a sensibilidade do sinal das alíquotas regeneradas, foram considerados três intervalos de temperatura: 70-90°C, 130-150°C e 240-260°C. O primeiro intervalo compreende picos de sensibilidade do quartzo, calcita e dolomita, enquanto os outros destacam os picos da calcita.

Assim gráficos *boxplot* foram construídos para avaliar a intensidade de emissão nos intervalos destacados, com a exclusão de eventuais *outliers*. Para o sinal natural, a sensibilidade é muito baixa no primeiro intervalo de temperatura, na ordem das centenas contagens, conforme Figura 24, onde a variabilidade das alíquotas do calcário da base do Grupo Itapucumi (RA-106F) é destacada e uma maior sensibilidade é observada nos calcários A e B (RA-107A e B) do mesmo grupo. As demais amostras apresentam sensibilidade na ordem do *background*.

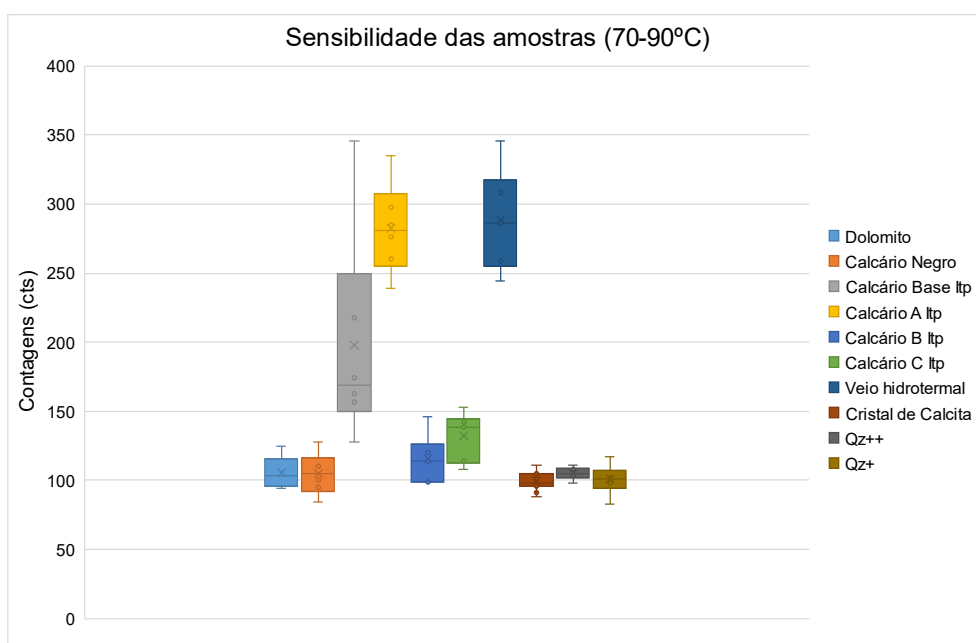


Figura 24 – *Boxplot* da sensibilidade TL natural. Intervalo 70-90°C.

No segundo intervalo de temperatura, os calcários do Grupo Itapucumi (RA-106F e RA-107A) e a calcita hidrotermal de preenchimento de fratura (Taguai T4) apresentaram maiores sensibilidades do que as demais amostras, como apresentado na Figura 25. No último intervalo de temperatura, um comportamento semelhante ao intervalo anterior foi observado,

porém vale destacar que o quartzo de moderada sensibilidade (L0021) apresentou considerável sensibilidade, acima do quartzo mais sensível, como demonstra a Figura 26.

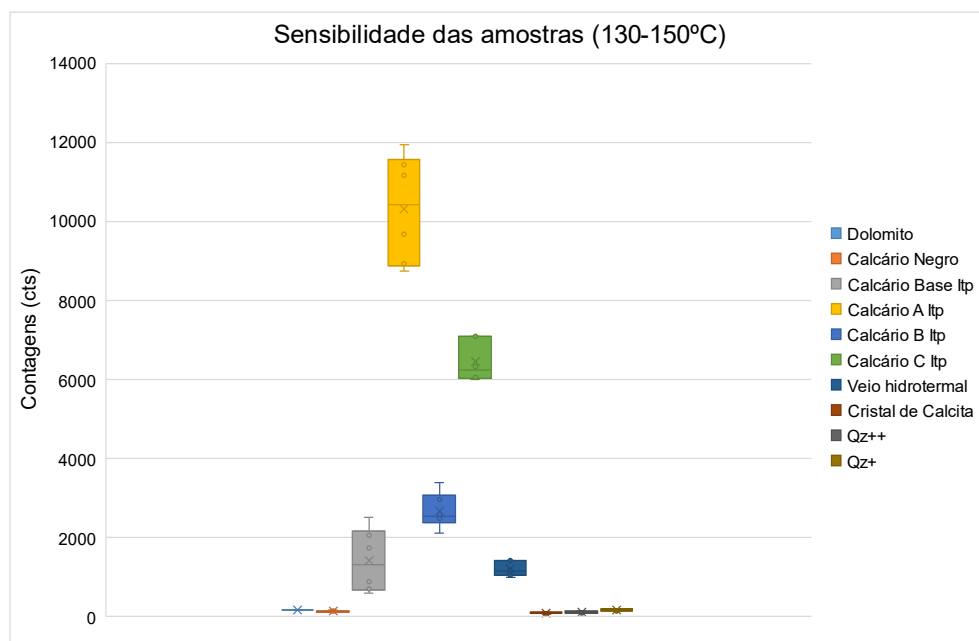


Figura 25 – *Boxplot* da sensibilidade TL natural. Intervalo 130-150°C.

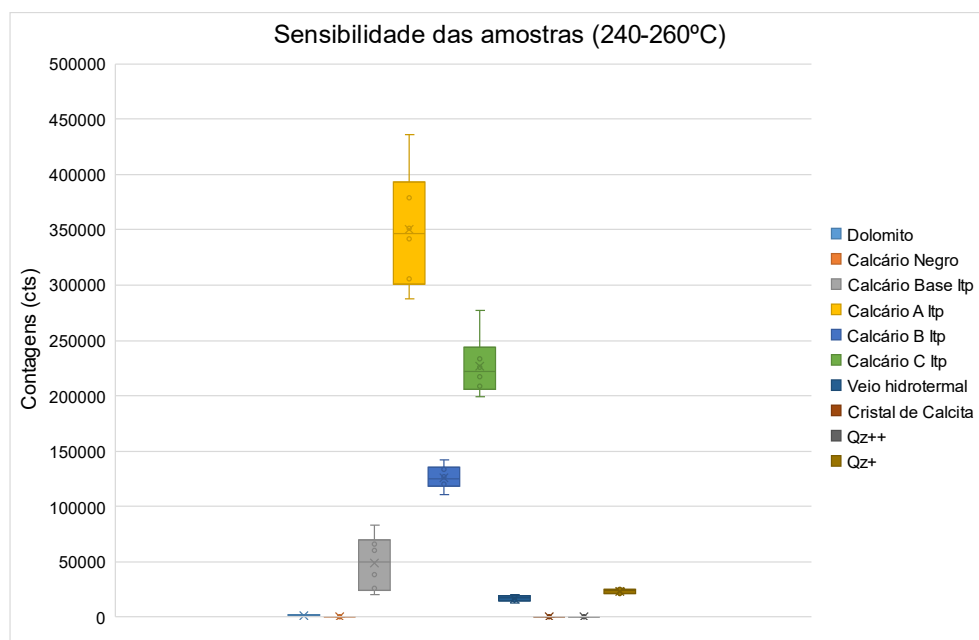


Figura 26 – *Boxplot* da sensibilidade TL natural. Intervalo 240-260°C.

O valor absoluto da sensibilidade dos sinais TL regenerados pouco se altera de acordo com a dose regenerada aplicada, como visto nas Figuras 27 e 28, no intervalo de 70-90°C.

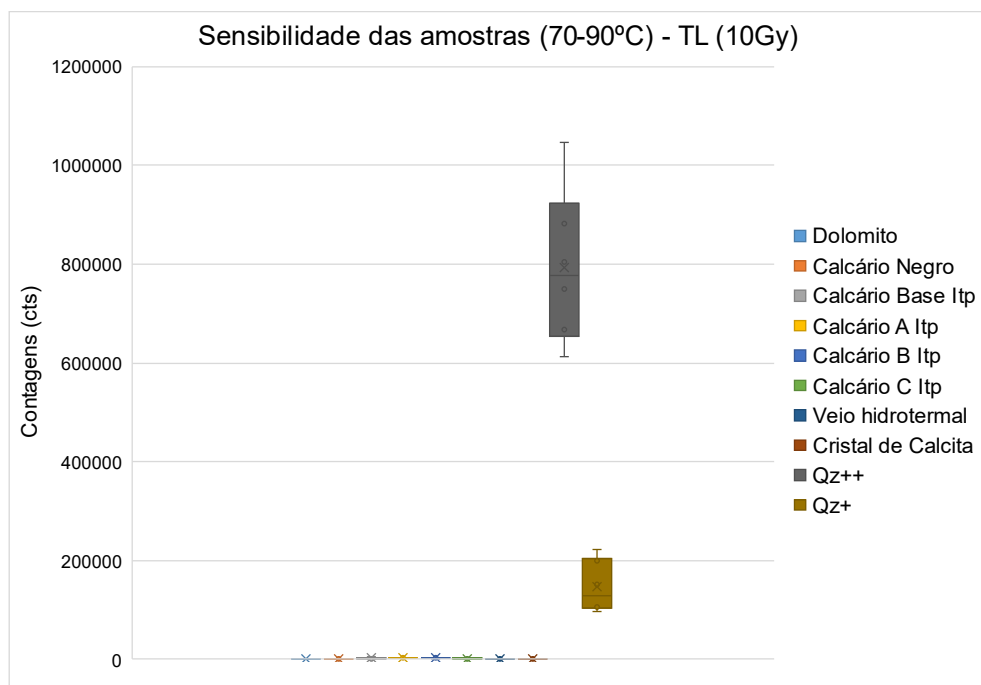


Figura 27 – *Boxplot* da sensibilidade TL regenerada com dose de 10Gy. Intervalo 70-90°C.

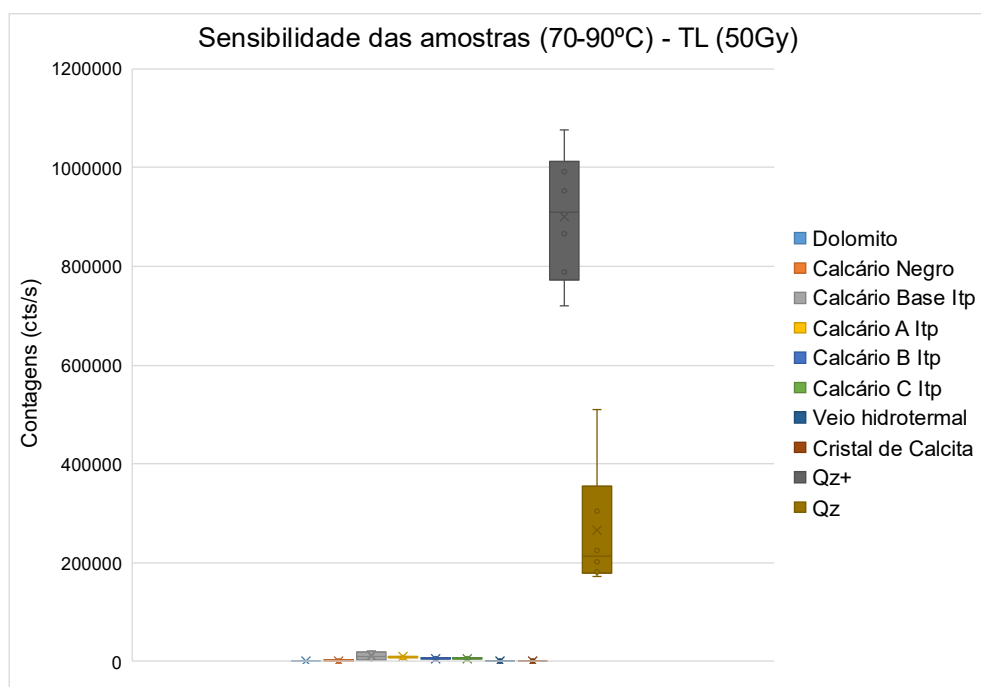


Figura 28 – *Boxplot* da sensibilidade TL regenerada com dose de 50Gy. Intervalo 70-90°C.

O mesmo comportamento é visível nos gráficos de sensibilidade para o intervalo de 130-150°C, conforme Figuras 29 e 30, apesar do aumento nos valores absolutos com maiores doses regeneradas. Cabe destacar que o quartzo de alta sensibilidade (L0001) apresentou alta variabilidade nos resultados por alíquota nesse intervalo de temperatura.

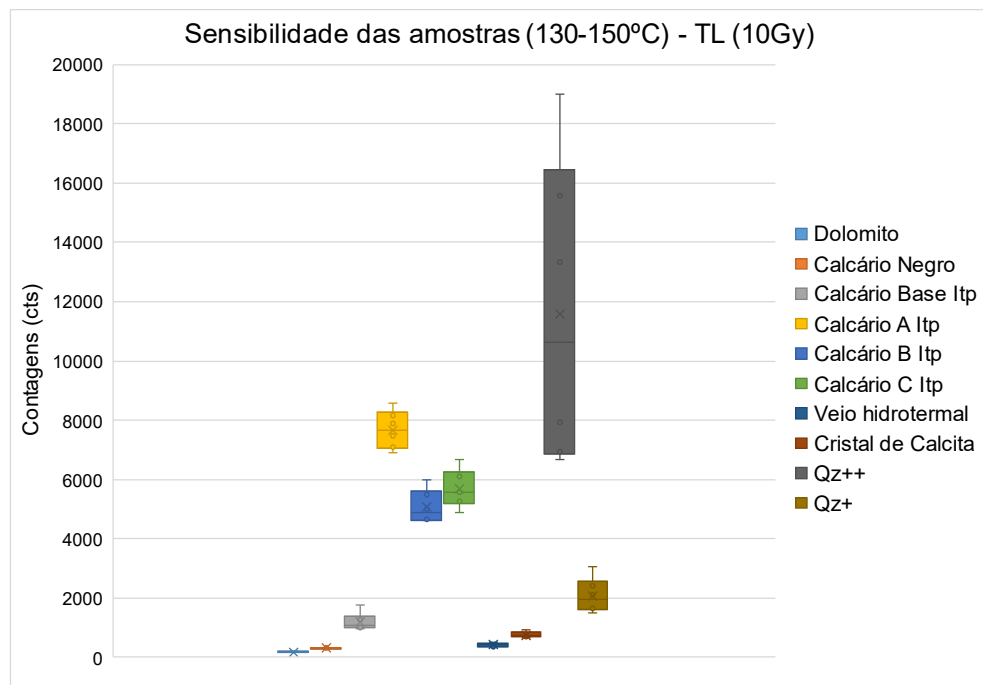


Figura 29 – *Boxplot* da sensibilidade TL regenerada com dose de 10Gy. Intervalo 130-150°C.

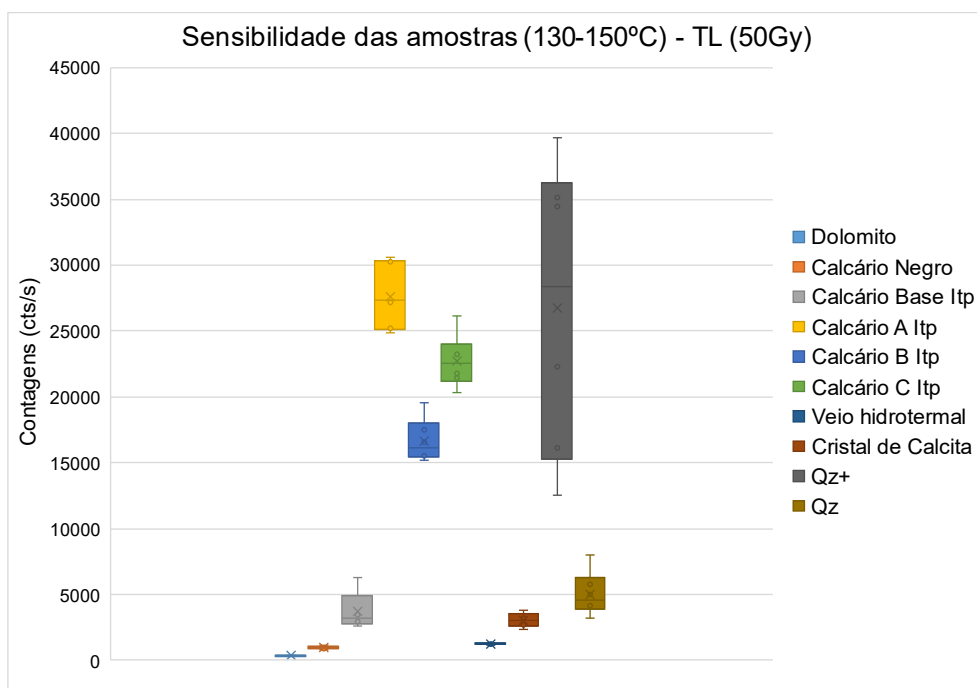


Figura 30 – *Boxplot* da sensibilidade TL regenerada com dose de 50Gy. Intervalo 130-150°C.

A sensibilidade no intervalo de 240-260°C, vista nas Figuras 31 e 32, possui o mesmo comportamento do intervalo de 130-150°C, com exceção da amostra calcário C Itp, que apresentou maior sensibilidade que o calcário B Itp com o aumento da dose regenerativa.

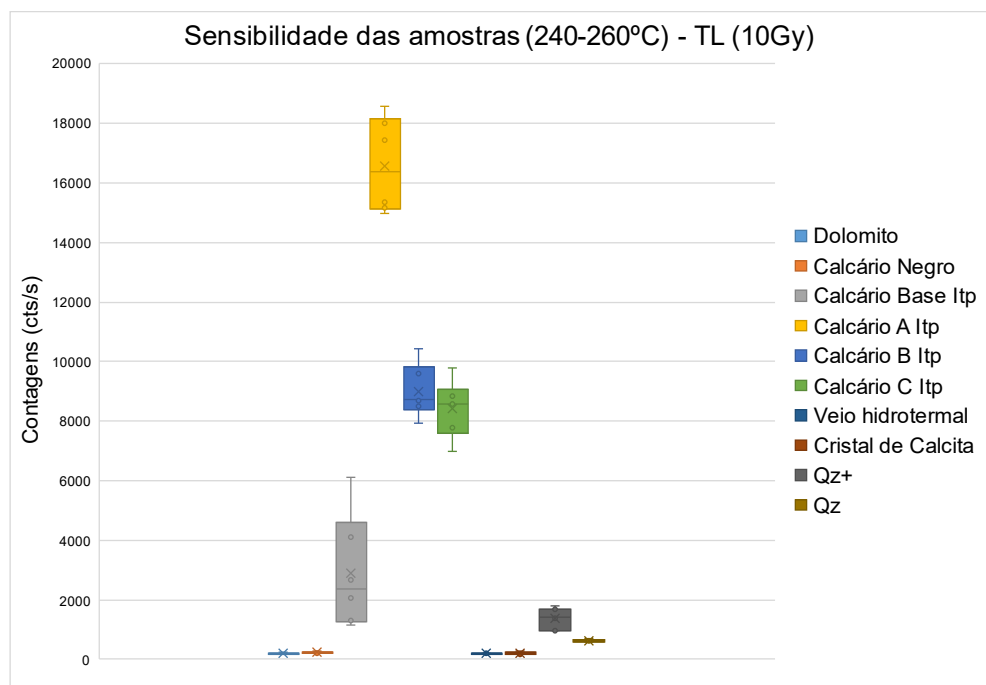


Figura 31 – *Boxplot* da sensibilidade TL regenerada com dose de 10Gy. Intervalo 240-260°C.

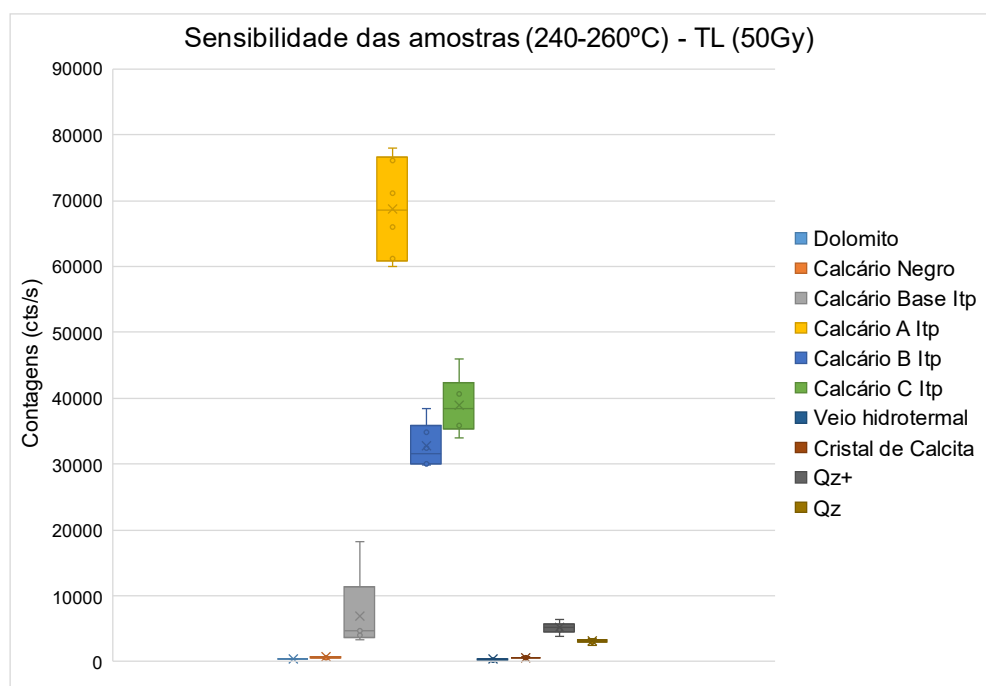


Figura 32 – *Boxplot* da sensibilidade TL regenerada com dose de 50Gy. Intervalo 240-260°C.

Portanto, como os dados de sensibilidade TL nos intervalos de 70-90°C e 240-260°C apresentaram menor variabilidade para as amostras de quartzo e calcita, quando comparados o intervalo de 130-150°C, poderiam ser aplicados para avaliar a proporção desses minerais em alíquotas com suas misturas.

Analisando os mesmos intervalos de temperatura para as amostras mistas de quartzo e calcita, quando há mistura de minerais os sinais de TL são menos sensíveis quando os 20 grãos são de uma única mineralogia. Já as alíquotas com mistura de quartzo e calcita apresentaram sensibilidades crescente e decrescente a depender do intervalo de temperatura

analisado. Para o intervalo de 70-90°C, o aumento da quantidade de quartzo na mistura também aumenta a sensibilidade calculada, conforme Figura 33.

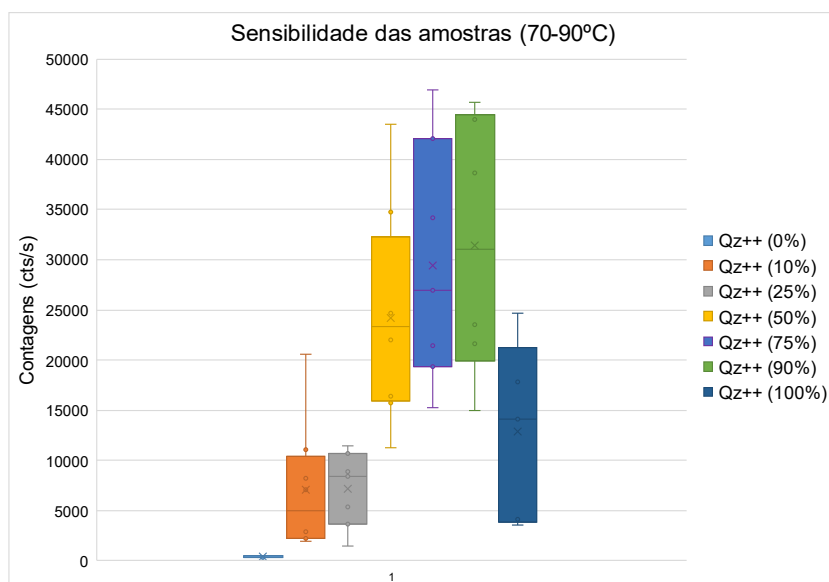


Figura 33 – *Boxplot* da sensibilidade TL regenerada (50Gy) das misturas de Qz e Cal. Intervalo 70-90°C.

Já para os intervalos de 130-150°C e 240-260°C a sensibilidade das alíquotas decresce conforme o aumento da quantidade de quartzo, comportamento visualizado nas Figuras 34 e 35.

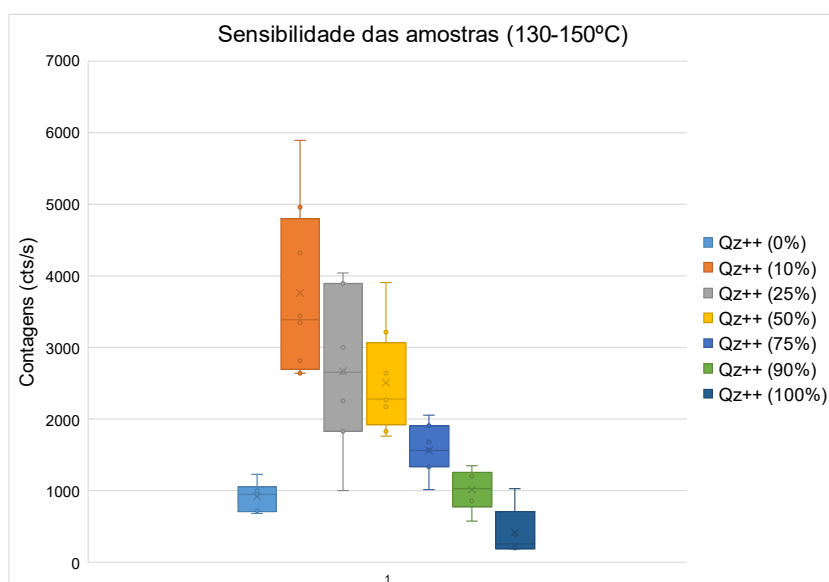


Figura 34 – *Boxplot* da sensibilidade TL regenerada (50Gy) das misturas de Qz e Cal. Intervalo 130-150°C.

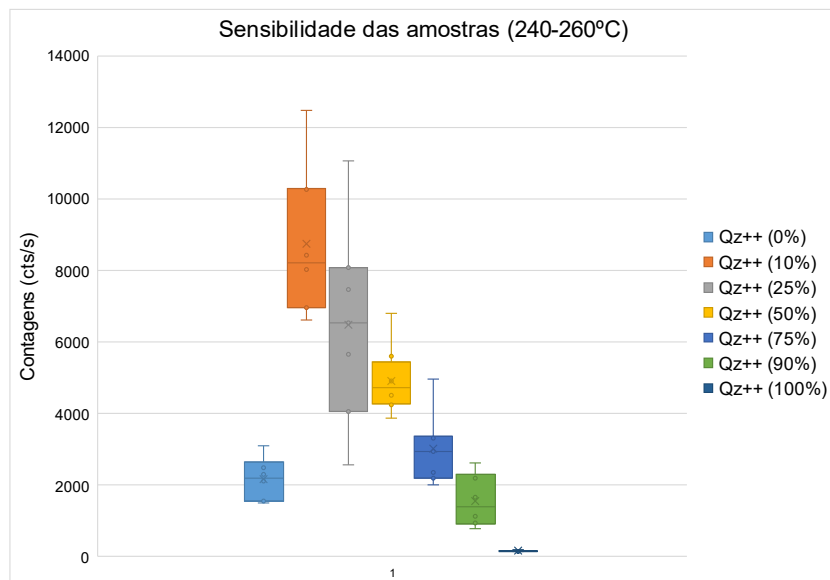


Figura 35 – *Boxplot* da sensibilidade TL regenerada (50Gy) das misturas de Qz e Cal. Intervalo 240-260°C.

Vale destacar que apenas o sinal regenerado das misturas foi analisado já que apenas o calcário a do Grupo Itapucumi apresentou sinal TL natural enquanto que o quartzo apenas compôs curvas para os sinais de TL regenerados. Além disso, a baixa sensibilidade observada na amostra Qz++ (100%) no intervalo 70-90°C e na amostra Qz++ (0%) nos intervalos de 130-150°C e 240-260°C pode ser influência do equipamento, já que as medidas dessas duas amostras foram realizadas em momentos distintos às amostras mistas de quartzo e calcita.

6. DISCUSSÃO

As amostras analisadas (calcita, dolomita e quartzo) possuem emissão IRSL baixa ou ausente, diferente do feldspato alcalino que apresenta IRSL elevada, tal como observado por del Rio *et al.* (2021). Dado esse comportamento do feldspato, é possível que as baixas emissões IRSL observadas nas amostras de quartzo e calcário sejam derivadas de inclusões desse mineral.

Já a BOSL demonstrou que as amostras do Grupo Itapucumi (RA-106F, RA-107A, RA-107B e RA-107C) possuem sensibilidade ao estímulo por luz azul, assim como as amostras de quartzo (L0001 e L0021). Entretanto, as curvas BOSL de quartzo apresentam decaimento rápido em comparação às observadas nas amostras de calcário. A calcita hidrotermal de preenchimento de fratura possui curva BOSL anômala, com decaimento muito lento. O comportamento da IRSL e BOSL tanto para as rochas carbonáticas quanto para as amostras de quartzo possuíram magnitudes semelhantes, mesmo com aumento da dose regenerativa.

Sinal TL natural foi observado apenas nas amostras de dolomito (RA-03), calcita hidrotermal de preenchimento de fratura (Taguai T4) e calcário A do Grupo Itapucumi. Isto permitiria indicar a presença de minerais carbonáticos na amostra, sem necessidade de dose regenerativa, não sendo excluída a possibilidade da presença de minerais carbonáticos mesmo na ausência desse sinal. A falta de resposta de TL natural do quartzo e nas demais amostras de rochas carbonáticas resulta da exposição das alíquotas à luz, que acaba por fotoesvaziar armadilhas TL menos estáveis.

Os resultados de TL regenerada das amostras de minerais ou rochas carbonáticos foram subdivididos em dois grupos. O Grupo 1, que compreende o dolomito estromatolítico, calcário negro, calcita hidrotermal e a calcita hidrotermal de preenchimento de fratura, possui baixa sensibilidade TL. Isso pode estar associado à origem ou à história térmica dessas rochas, já que as duas primeiras amostras possuem origem biogênica e as outras são de origem hidrotermal. Isto pode determinar os tipos e concentrações de defeitos responsáveis pela TL da calcita e dolomita.

O Grupo 2, composto pelas amostras do Grupo Itapucumi, apresenta três picos de emissão TL. Estes picos ocorrem nas temperaturas de 80, 140 e 250°C para as amostras RA-107A, B e C e 80, 175 e 260°C para o calcário da base (RA-106F). Para esse grupo, a sensibilidade TL no intervalo 130-150°C possui potencial para individualização estratigráfica, uma vez que o pico a 175°C da amostra do calcário da base do Grupo Itapucumi está deslocado em relação às outras amostras. Essa configuração é destacada na Figura 36a.

Além disso, como destacado pela Figura 36b, há baixa sensibilidade TL nas rochas carbonáticas equivalentes à Formação Bocaina (Grupo Corumbá), dolomito estromatolítico

(RA-30) e o calcário negro (RA-91), no mesmo intervalo de 130-150°C. Portanto, considerando a Formação Tamengo, situada na porção superior do Grupo Corumbá, correlata ao Grupo Itapucumi (Godoi *et al.*, 2001; Campanha *et al.*, 2010), é relevante avaliar se a sensibilidade TL no intervalo 130-150°C também pode distinguir os litotipos dessa formação.

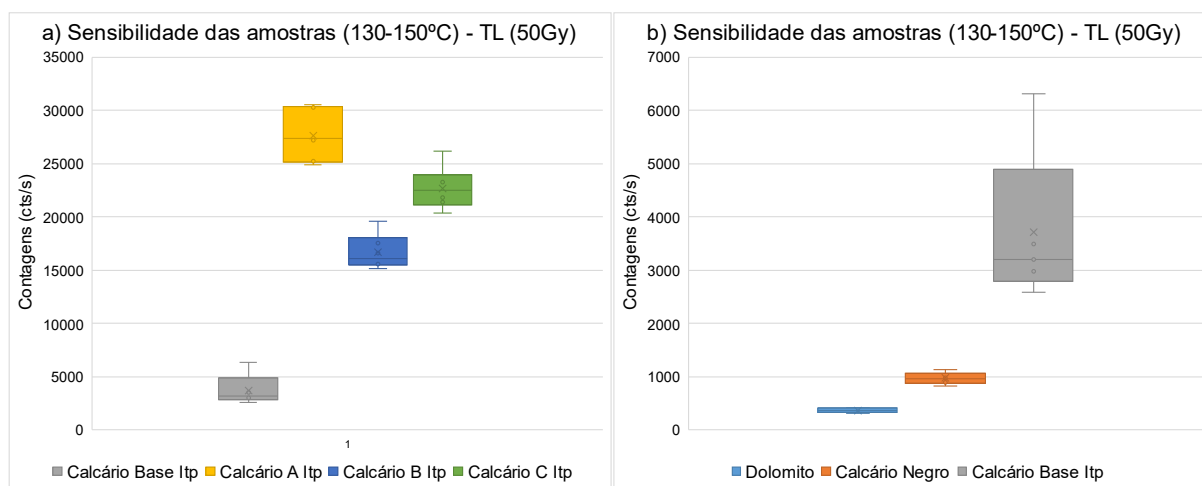


Figura 36 – *Boxplot* da sensibilidade TL regenerada com dose de 50Gy. Intervalo 130-150°C. (a) Comparação entre a sensibilidade TL de calcários do Grupo Itapucumi. (b) Comparação entre amostra de calcário da base do Grupo Itapucumi e amostras de calcário e dolomito do Grupo Corumbá.

Ao comparar os resultados do sinal TL obtido nas amostras estudadas de calcita com resultados de outras publicações, nota-se diferenças. Foi identificado pico na TL natural em 280°C e dois picos na TL regenerada, com dose de 50 Gy, ao redor de 125 e 275°C, em amostras “comerciais” de calcita (Pakari *et al.*, 2022), registrados no comprimento de onda azul. Também foram identificados cinco picos TL em amostra de calcita natural laranja, após deconvolução da curva do sinal TL regenerado com doses de 1 a 14.58 Gy, nas temperaturas de 93, 109, 162, 189 e 227 °C (Almeida *et al.*, 2022), porém utilizando filtro para detecção no ultravioleta. Outros trabalhos, por meio de filtros para detecção no espectro visível, observaram calcita com TL natural com pico em 280°C (Yee & Mo, 2018), em 283°C (Abdel-Razek, 2016) ou dois picos em 250 e 325°C e sinal TL regenerado com três picos em 140, 250 e 325°C (Tatumi *et al.*, 1989).

Essa variabilidade de resultados pode resultar de distintas impurezas na estrutura da calcita, já que a origem dos cristais de calcita analisados é distinta entre todos os trabalhos. No entanto, diversos trabalhos observaram pico TL em aproximadamente 280°C, sugestivo de defeito intrínseco, tal como vacância de elemento formador da calcita.

As amostras de quartzo têm pico TL regenerado ao redor de 80°C, independente da dose regenerativa. Esse pico corresponde ao pico denominado “pico TL 110°C”, que foi observado em outros trabalhos sobre o quartzo e pode ocorrer em temperaturas variáveis, deslocado para 100°C (Preusser *et al.*, 2009; del Rio *et al.*, 2021) ou próximo a 110°C (Mineli *et al.*, 2021).

As amostras mistas de quartzo e calcita associam-se aos resultados do Grupo 2 e do quartzo, uma vez que foram usadas respectivamente as amostras de calcário A do Grupo Itapucumi (RA-107A) e do quartzo de alta sensibilidade (L0001) na sua montagem das alíquotas. No Grupo 2, o intervalo de emissão TL que melhor o discriminou foi de 240-260°C, enquanto que o intervalo de 70-90°C destaca a TL do quartzo. Isto viabilizando mensurar a proporção de cada mineral nas amostras mistas de quartzo e calcita.

A Equação 02 representa a razão entre as emissões TL denominadas como TL250 (calcita do Grupo 2, intervalo de 240-260°C) e TL80 (quartzo, intervalo de 70-90°C). A razão entre sinais foi utilizada para avaliar a proporção de calcita e quartzo em determinada amostra mista. Nessa equação, a variável “Sensi” é o termo representativo da sensibilidade em cada um dos pontos na curva de TL média das amostras, nos intervalos de temperatura selecionados. Essas sensibilidades se relacionam de forma inversamente proporcional, já que quanto maior a quantidade de quartzo, maior é a sensibilidade TL80 e menor a sensibilidade TL250, sendo o oposto para a concentração de calcita.

$$TL80|TL250 = \frac{\sum_{70}^{90} Sensi}{\sum_{240}^{260} Sensi}$$

Equação 02 – Fórmula para cálculo da razão entre sensibilidades do quartzo (TL80) e da calcita (TL250).

Para determinar a proporção entre os minerais citados a partir do ajuste de curva de tendência, é necessário garantir que a distribuição das medidas possui comportamento igual ou próximo a uma distribuição normal. O histograma da Figura 37 demonstra a distribuição das razões TL80/TL250 (descrito como TL80pTL250 na abscissa) das amostras mistas de quartzo e calcita.

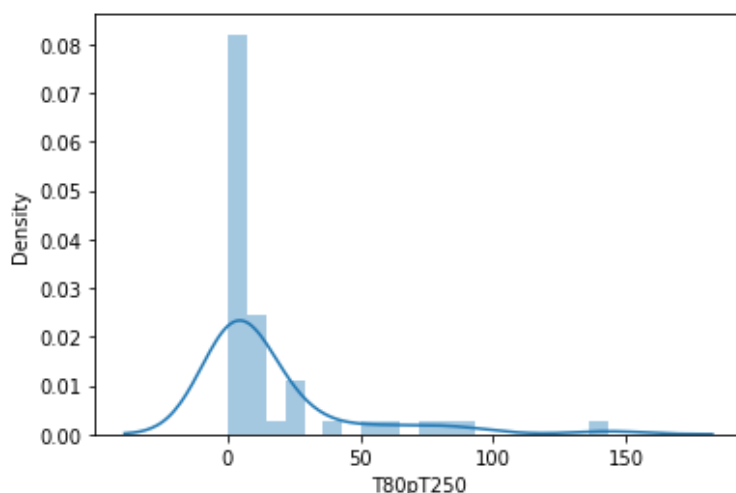


Figura 37 – Distribuição assimétrica de frequência e curva de densidade de probabilidade do logaritmo natural da razão TL80/TL250.

Como a distribuição das razões possui uma assimetria positiva, uma transformação logarítmica é necessária para que possamos usar os parâmetros de média e erro padrão da média. Assim, com aplicação do logaritmo natural na razão das sensibilidades, o histograma da Figura 38 foi gerado.

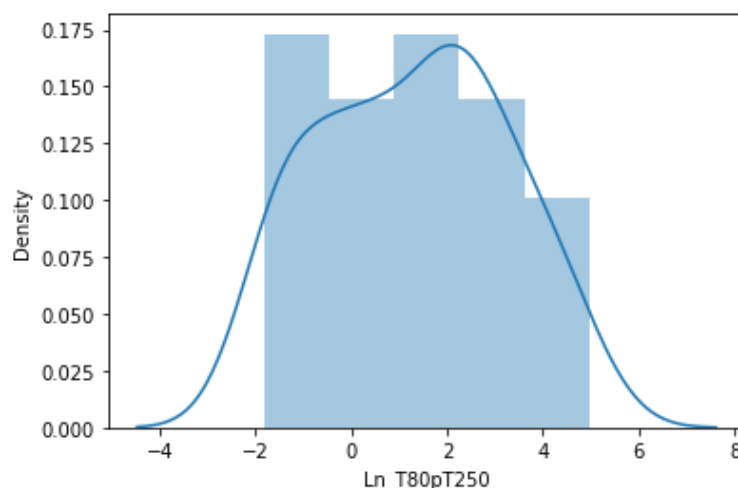


Figura 38 – Distribuição normal de frequência e curva de densidade de probabilidade do logaritmo natural da razão TL80/TL250.

Como consequência da distribuição normal observada na curva da Figura 38, o método de mínimos quadrados é empregado para a construção da reta de correlação linear. Os parâmetros dessa reta podem ser aplicados para prever a quantidade de quartzo presente na alíquota medida, conforme apresentado na Figura 39.

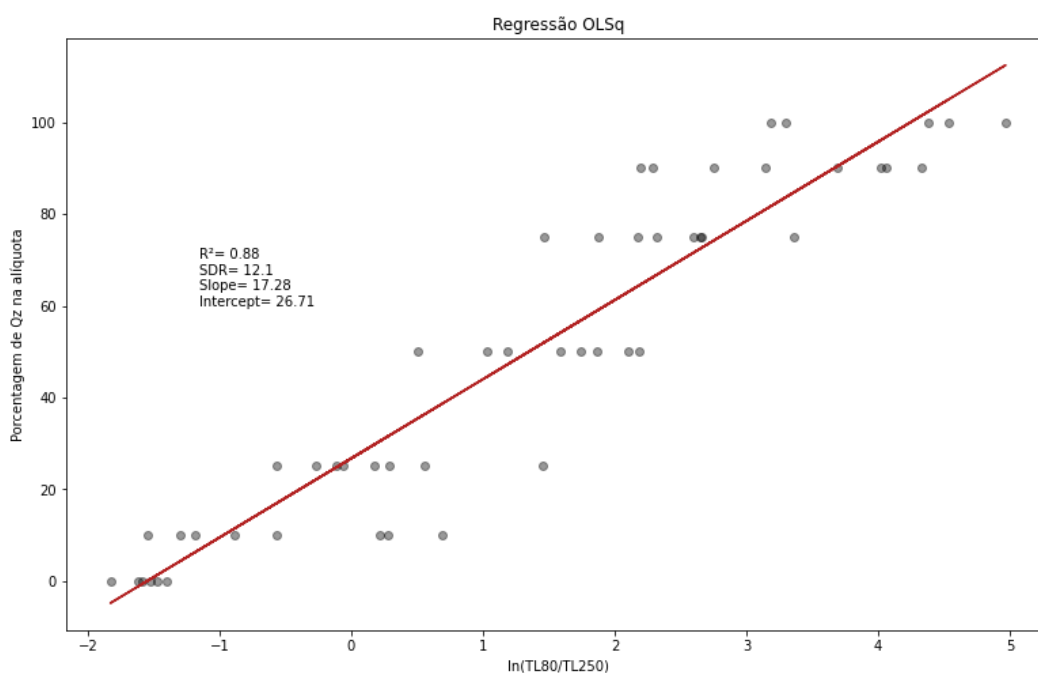


Figura 39 – Curva modelo para previsão de teor de quartzo com base na razão TL80/TL250 medida em alíquotas com proporções conhecidas de quartzo em relação à calcita. Cada ponto representa uma alíquota.

A Equação 03 descreve a relação entre a porcentagem de quartzo na alíquota, representado por “ $y(x)$ ”, e o valor da razão TL80/TL250, representado por “ x ”.

$$y(x) = 17(\ln x) + 27$$

Equação 03 – Fórmula da curva modelada para estimativa da porcentagem de quartzo a partir da razão TL80/TL250.

A correlação entre a porcentagem de quartzo e a razão $\ln(TL80/TL250)$ apresenta coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,88, ou seja, considerando essa medida como um ajuste convencional linear, é uma curva que se ajusta bem aos dados. Considerando o espaço amostral disponível, é um ajuste que satisfaz a proposta de caracterização de alíquotas mistas de quartzo e calcita. A aquisição de outras amostras, como minerais menos sensíveis, pode ser empregada para modelar um ajuste com maior precisão da proporção entre esses minerais.

Nas curvas de TL regenerada dos minerais carbonáticos, é observada emissão ascendente a partir dos 400°C, que pode ser interpretada como a incandescência do suporte das amostras, em resposta à alta temperatura. Esse registro é observado em todas as amostras, tanto na presença de calcita quanto de quartzo, porém a elevada intensidade dos sinais, em especial o pico TL em 80°C do quartzo, dificulta a observação de emissões de baixa intensidade nos gráficos apresentados.

Vale ressaltar que as amostras utilizadas não continham fluido de perfuração, que pode apresentar materiais luminescentes e dificultar a observação de sinais derivados da calcita e do quartzo. Assim, para obter resultados equivalentes com amostras de calha geradas na perfuração de poços, seria necessária a lavagem e secagem desse material, já que não há conhecimento do comportamento dos sinais de luminescência dos sólidos que compõem o fluido, como por exemplo argilominerais como a bentonita.

7. CONCLUSÕES

Após a dose regenerativa, há baixa resposta para o IRSL em todas as amostras analisadas, melhor observado nas amostras de quartzo (L0001 e L0021) e os calcários do Grupo Itapucumi (RA-106F, RA-107A, RA-107B e RA-107C). As amostras de calcário do Grupo Itapucumi e quartzo apresentam BOSL, apesar de taxas de decaimento distintas, sendo estas superiores para o quartzo. A calcita hidrotermal de preenchimento de fratura também apresentou curva de decaimento BOSL, porém com baixa taxa de decaimento em comparação às demais amostras.

Portanto, os sinais regenerados IRSL poderiam ser aplicados para avaliar a presença de feldspato nas amostras, potencialmente como inclusão ou como acessório nas amostras avaliadas. Já as curvas regeneradas de BOSL poderiam ser comparadas entre si para avaliar mineralogias individuais, dado que o quartzo apresenta maior velocidade de decaimento que a calcita, que por sua vez possui maior velocidade que a calcita.

Os resultados de TL permitiram avaliar que o sinal natural das amostras não é suficiente para permitir a diferenciação entre calcita, dolomita e quartzo, pois há sinais TL sensíveis à luz, os quais são perdidos com o manuseio das amostras sob luz natural.

Já o sinal TL regenerado da calcita possui dois comportamentos: I. Emissões TL mais amplas de 50 a 100°C (calcita hidrotermal de preenchimento de fratura, dolomito estromatolítico, calcário negro e calcita hidrotermal) e um pico a 140°C (calcita hidrotermal); II. Três picos TL nas temperaturas de 80, 140 e 250°C (calcários A, B e C do Grupo Itapucumi) e 80, 175 e 260°C (calcário da base do Grupo Itapucumi). O quartzo diferencia-se por apresentar pico TL de alta intensidade em 80°C (quartzo de areias costeira e fluvial).

A variação da curva TL regenerada pode ser aplicada para distinção estratigráfica, a partir da sensibilidade das amostras do Grupo Itapucumi no intervalo de 130-150°C. Já para avaliar o teor de quartzo ou calcita em amostra de rocha, a relação entre a sensibilidade TL de 70-90°C e 240-260°C pode ser empregada.

Para identificar o teor de quartzo em calcário ou de calcita em arenito (misturas de calcita e quartzo), foi ajustada curva de tendência para descrever a relação entre o teor de quartzo e a razão $\ln(TL_{80}/TL_{250})$. Obteve-se coeficiente de determinação de 88% e capacidade significativa para quantificar o teor de quartzo ou calcita. Porém, mais amostras precisam ser usadas para obter maior acurácia da linha de tendência. Adicionalmente, devido ao uso de amostras livres de fluido de perfuração, existe a possibilidade do conteúdo sólido presente no fluido de perfuração apresentar respostas de luminescência que podem influenciar a identificação da TL do quartzo e da calcita.

Vale destacar que os resultados de TL natural e regenerada da calcita apresentaram diferenças em relação a curvas descritas em publicações, apesar de apenas o trabalho de Almeida *et al.* (2022) empregar filtro para sinais na região do ultravioleta. Isto pode sugerir variabilidade da emissão TL da calcita e reforça a necessidade do teste de amostras de origens diversas, porém com um mesmo padrão de acessórios acoplados ao leitor. O aumento do espaço amostral também pode aprimorar o ajuste da curva de correlação e expandir o repertório de comportamentos TL de calcita, além de entender a origem da variação nas curvas de TL, como a presença de impurezas específicas e outros aspectos cristalográficos.

Em contrapartida, o quartzo apresentou comportamento semelhante ao observado em outros trabalhos, apesar de o pico TL regenerado de maior sensibilidade estar deslocado para 80°C, ao passo que é usualmente observado em 100 ou 110°C.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Razek, Y. A. (2016). Thermoluminescence dosimetry using natural calcite. *Journal of Taibah University for Science*. doi: 10.1016/j.jtusci.2015.08.002;
- Araújo, D. B. (2017). Bacia do Parnaíba: Sumário Geológico e Setores em Oferta, Superintendência de Definição de Blocos (SDB). Agência Nacional Do Petróleo, Gás E Biocombustíveis. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/rodadas-anp/rodadas-concluidas/concessao-de-blocos-exploratorios/15a-rodada-licitacoes-blocos/arquivos/areas-oferecidas/sumario_geologico_r15_parnaiba.pdf>. Acessado em: 23 de abril de 2022;
- Almeida A.L.P.C., Tatumi, H. S., Soares, F. A., Barbosa, F. R. (2022). TL and OSL analyses of natural Orange calcite Crystal. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*. doi: 10.15392/bjrs.v10i2A.1797;
- Bastos, G., Bastos, I. P. (2017). Bacia De Campos: Sumário Geológico e Setores em Oferta, Superintendência de Definição de Blocos (SDB). Agência Nacional Do Petróleo, Gás E Biocombustíveis. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/rodadas-anp/rodadas-concluidas/concessao-de-blocos-exploratorios/14a-rodada-licitacoes-blocos/arquivos/areas-oferta/sumario-campos.pdf>>. Acessado em: 23 de abril de 2022;
- Campanha, G. A. C., Warren, L., Boggiani, P. C., Grohmann, C. H., Cáceres, A. A. (2010). Structural analysis of the Itapucumí Group in the Vallemí region, northern Paraguay: Evidence of a new Brasiliano/Pan-African mobile belt. *Journal of South American Earth Sciences*. doi: 10.1016/j.jsames.2010.04.001;
- del Rio, I., Sawakuchi, A. O., Góes, A. M., Hollanda, M. H. B. M., Furukawa, L. Y., Porat, N., Jain, M., Mineli, T. D., Negri, F. A. (2021). Luminescence signals of quartz and feldspar as new methods for stratigraphic discrimination and provenance analysis of siliciclastic successions: The case of the Parnaíba Basin (Brazil) of West Gondwana. *Basin Research*. doi: 10.1111/bre.12590;
- Freitas, V. A., Travassos, R. M., Cardoso, M.B. (2019). Bacia De Santos: Sumário Geológico e Setores em Oferta, Superintendência de Definição de Blocos (SDB). Agência Nacional Do Petróleo, Gás E Biocombustíveis. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/rodadas-anp/rodadas-concluidas/concessao-de-blocos-exploratorios/16a-rodada-licitacoes-blocos/arquivos/areas-oferta/sumario-geologico-santos.pdf>>. Acessado em: 23 de abril de 2022;
- Furukawa, L.Y. (2018). Estimativa do teor de feldspato em arenitos por termoluminescência e luminescência opticamente estimulada. 65 f. Graduação em Geologia – Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo;
- Gamma Spectrometry and Luminescence Laboratory (LEGaL-USP). (2022). Disponível em: <<https://igc.usp.br/legal/facilities/>> Acessado em: 26 de abril de 2022;
- Godoi, H. O. org. et al. (2001) Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - PLGB. Corumbá – Folha SE.21-Y-D, Aldeia Tomázia, Folha SF.21-V-B, Porto Murtinho, Folha SF.21-V-D, Estado de Mato Grosso do Sul. Escala 1:250.000 / Organizado por Hélios de Oliveira Godoi, Edson Gaspar Martins, José Carlos Rodrigues de Mello [e Gilberto Scislewski]. – Brasília: CPRM/DIEDIG/DEPAT;
- Gray, H. J., Jain, M., Sawakuchi, A. O., Mahan, S. A., Tucker, G. E. (2019). Luminescence as a sediment tracer and provenance tool. *Reviews of Geophysics*. doi: 10.1029/2019rg000646;
- Laboratório de Preservação de Acervo Litológico da USP (Litolab). (2022). Disponível em: <<https://litolab.igc.usp.br/>>. Acessado em: 26 de abril de 2022;
- Li, S.-H., Yin, G.-M. (2006). Luminescence properties of biotite relevant to dating and dosimetry. *Journal of Luminescence*, doi: 10.1016/j.jlumin.2005.10.001;

- Melani, L. H. (2015). Caracterização Petrofísica De Reservatório Carbonático. 79f. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Campinas;
- Mineli, T. D., Sawakuchi, A. O., Guralnik, B., Lambert, R., Jain, M., Pupim, F. N., del Rio, I., Guedes, C. C. F., Nogueira, L. (2021). Variation of luminescence sensitivity, characteristic dose and trap parameters of quartz from rocks and sediments. *Radiation Measurements*. doi: 10.1016/j.radmeas.2021.106583;
- Munyikwa, K. (2016). Luminescence - An Outlook on the Phenomena and Their Applications. Chapter 11: Luminescence Dating: Applications in Earth Sciences and Archaeology. 1º Ed. London, Inglaterra: IntechOpen. doi: 10.5772/65119;
- Nomura, S. F., Sawakuchi, A. O., Bello, R. M. S., Méndez-Duque, J., Fuzikawa, K., Giannini, P. C. F., Dantas, M. S. S. (2014). Paleotemperatures and paleofluids recorded in fluid inclusions from calcite veins from the northern flank of the Ponta Grossa dyke swarm: Implications for hydrocarbon generation and migration in the Paraná Basin. *Marine and Petroleum Geology*. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2014.01.010;
- Onwukwe, S. I., Nwakaudu, M. S. (2012) Drilling Wastes Generation and Management Approach. In: *International Journal of Environmental Science and Development*. doi: 10.7763/IJESD.2012.V3.226;
- Pakari, O. V., Yukihiro, E. G., Gawryluk, D. J., Bossin, L. (2022) On the feasibility of polymer fibers with mineral filler as emergency dosimeters. *Radiation Measurements*. doi: 10.1016/j.radmeas.2022.106718;
- Preusser, F., Chithambo, M. L., Götze, T., Martini, M., Ramseier, K., Sendezera, E. J., Susino, G. J., Wintle, A. G. (2009). Quartz as a natural luminescence dosimeter. *Earth-Science Reviews*. doi:10.1016/j.earscirev.2009.09.006;
- Rhodes, E. J. (2011). Optically Stimulated Luminescence Dating of Sediments over the Past 200,000 Years. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. doi:10.1146/annurev-earth-040610-133425;
- Sawakuchi A. O., Rodrigues F. C. G., Mineli T. D., Mendes V. R., Melo D. B., Chiessi C. M., Giannini P. C. F. (2020). Optically Stimulated Luminescence Sensitivity of Quartz for Provenance Analysis. *Methods and Protocols*. doi: 10.3390/mps3010006;
- Swanson, R.G. (1981). *Sample Examination Manual*. 1ªEd. Tulsa, EUA: American Association of Petroleum Geologists. ISBN: 9780891816508;
- Soliman, C., Metwally, S. M., Alharbi, F. F., Elshokrofy, K. M. (2017). Behaviour of thermoluminescence green and red emission bands of natural dolomite irradiated with gamma rays. *Journal of Taibah University for Science*. doi:10.1016/j.jtusci.2015.10.002;
- Tatumi, S. H., Batista, L. R., Watanabe, S., Matsuoka, M. (1989). Thermoluminescence Dating of Calcite Deposits in a Brazilian Cave. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. doi: 10.1016/0168-9002(89)90962-5;
- Thomas, J. E. (2001). *Fundamentos da engenharia de petróleo*. 1ªEd. Rio de Janeiro, Brasil: Interciência: PETROBRAS. ISBN: 85-7193-046-5;
- Warren, L. V., Assine, M. L., Simões, M. G., Riccomini, C., Anelli, L. E. (2015). A Formação Serra Alta, Permiano, no centro-leste do Estado de São Paulo, Bacia do Paraná, Brasil. *Brazilian Journal of Geology*. doi: 10.1590/23174889201500010008;
- Wintle, A.G., Murray, A.S. (2006). A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols. *Radiation Measurements*. doi: 10.1016/j.radmeas.2005.11.001;
- Yee, K.P., Mo, R.H. (2018). Thermoluminescence dating of stalactitic calcite from the early Palaeolithic occupation at Tongamdong site. *Journal Archaeological Science Reports*. doi: 10.1016/j.jasrep.2018.03.022;

Yukihara, E.G., McKeever, S. W.S. (2011). Optically stimulated luminescence: Fundamentals and applications. 1^aEd. Oklahoma, EUA: Wiley. ISBN 978-0-470-97705-7.

APÊNDICE A – Resultados da Difração de raios-x

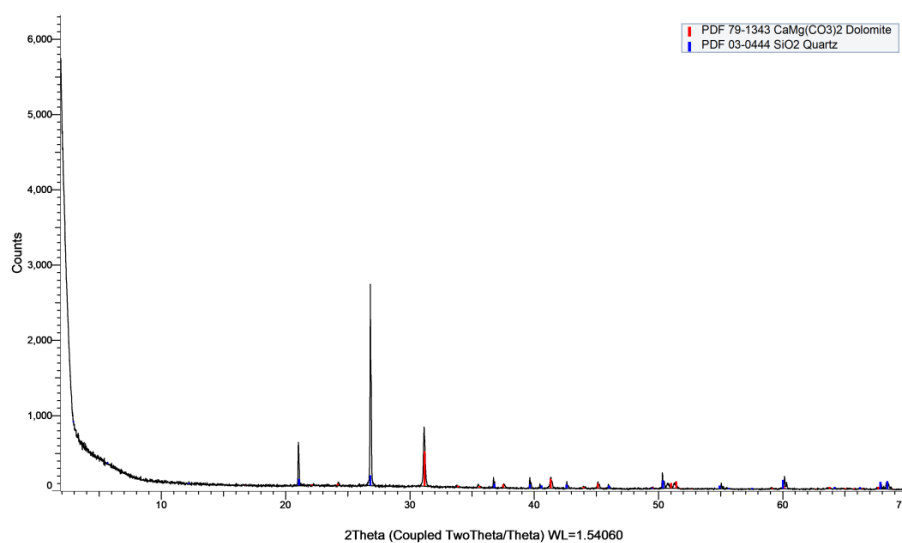


Figura A1 – Difração de raios-X de dolomito com mistura de dolomito e quartzo.

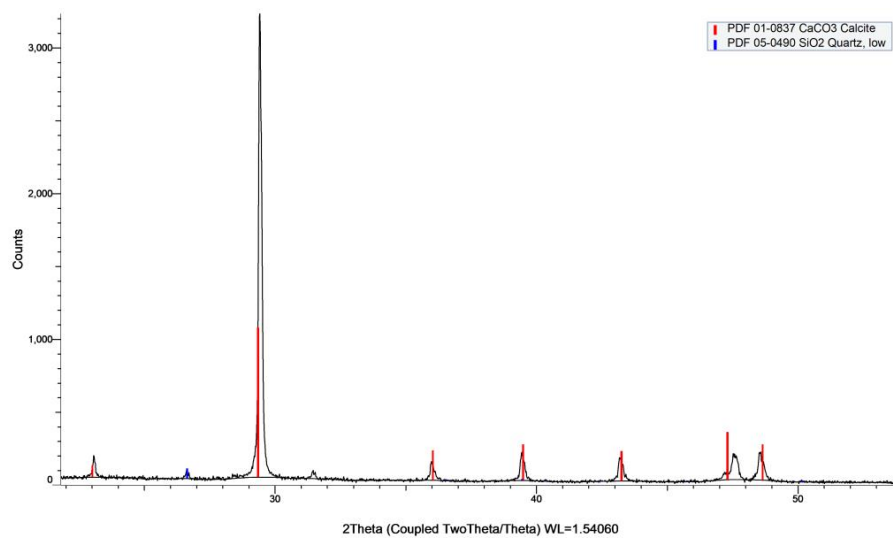


Figura A2 – Difração de raios-X de calcário negro com mistura de calcita e quartzo.

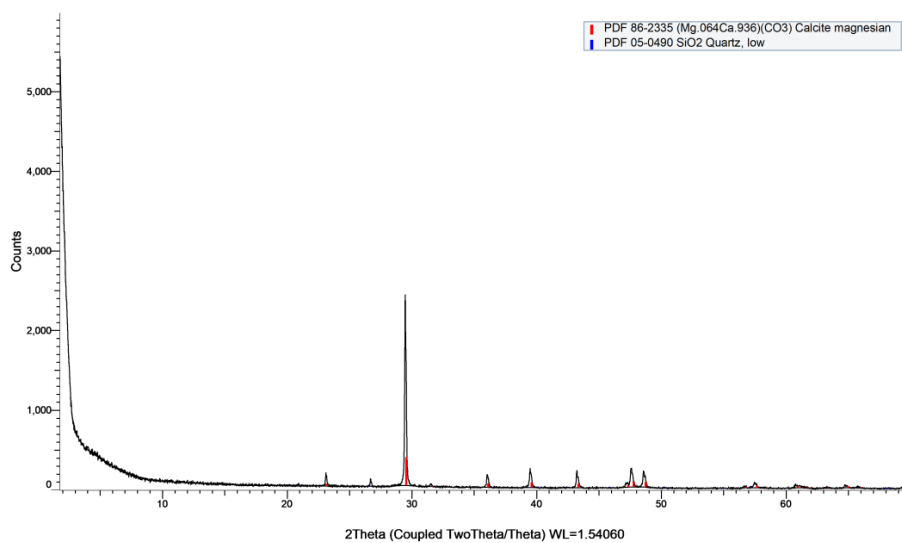


Figura A3 – Difração de raios-X de calcarenito oolítico com mistura de calcita e quartzo.

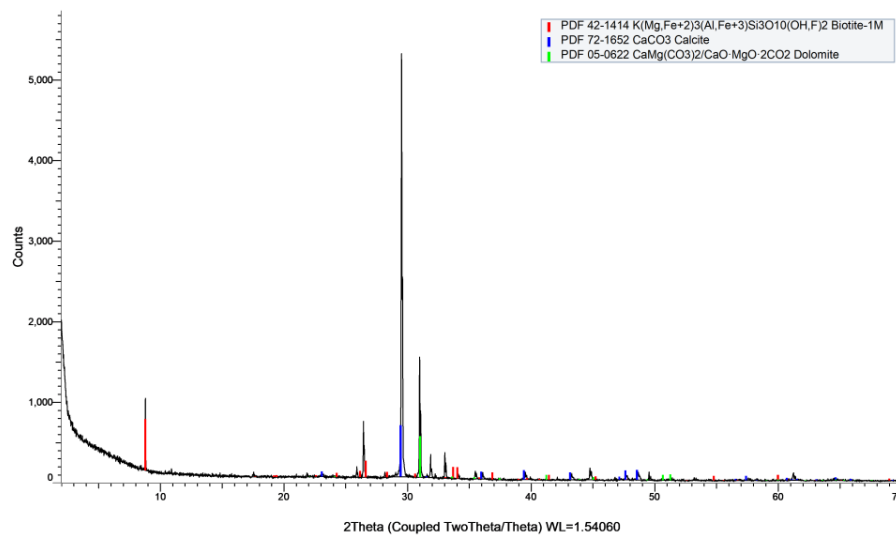


Figura A4 – Difração de raios-X de cabonaito calcítico com mistura de biotita, calcita e dolomita.

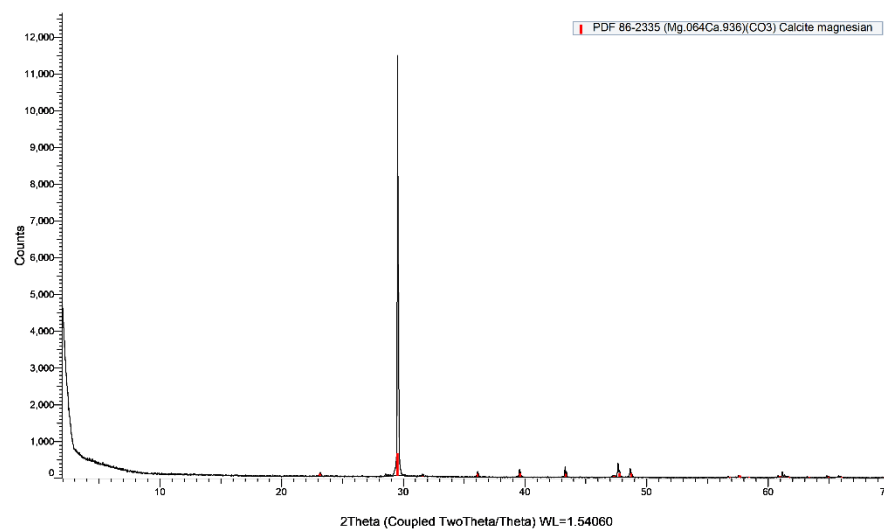


Figura A5 – Difração de raios-X de calcita hidrotermal hidrotermal (Cal LEGaL).

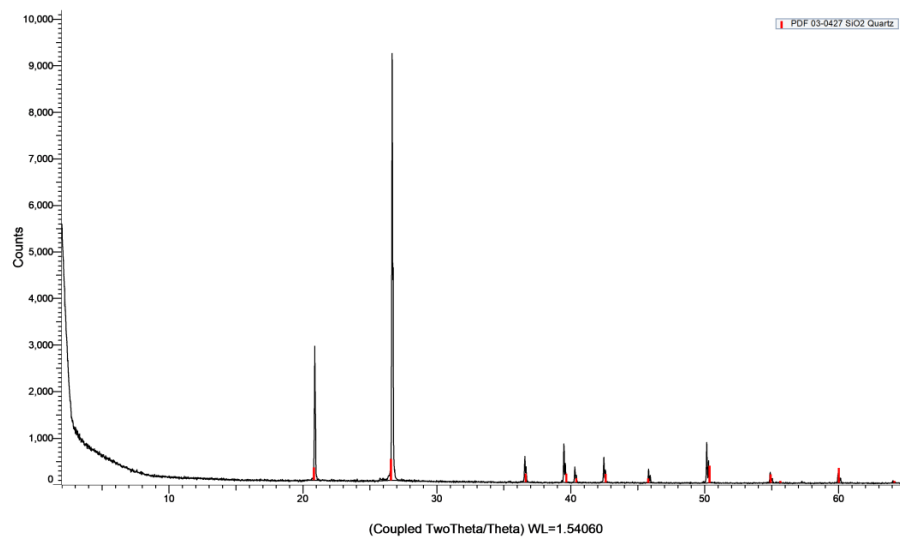


Figura A6 – Difração de raios-X de quartzo de alta sensibilidade (L0001).

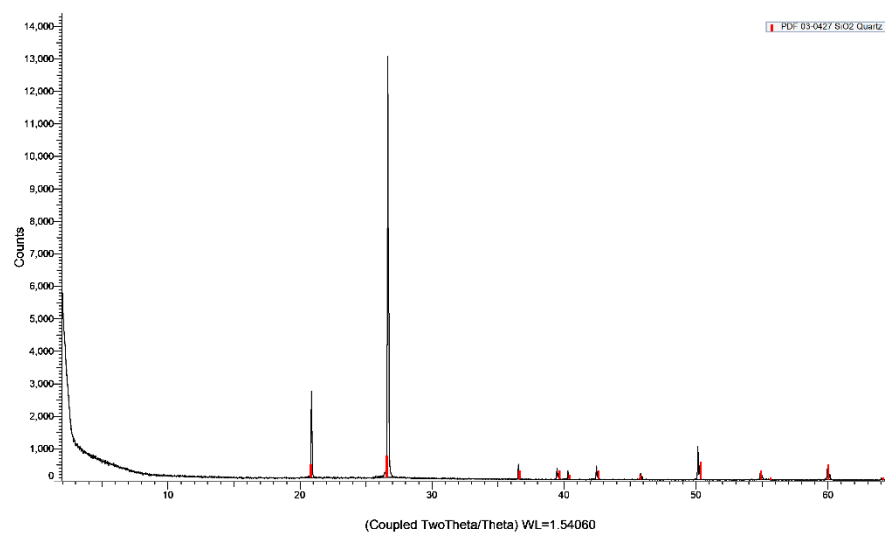


Figura A7 – Difração de raios-X de quartzo de moderada sensibilidade (L0021).

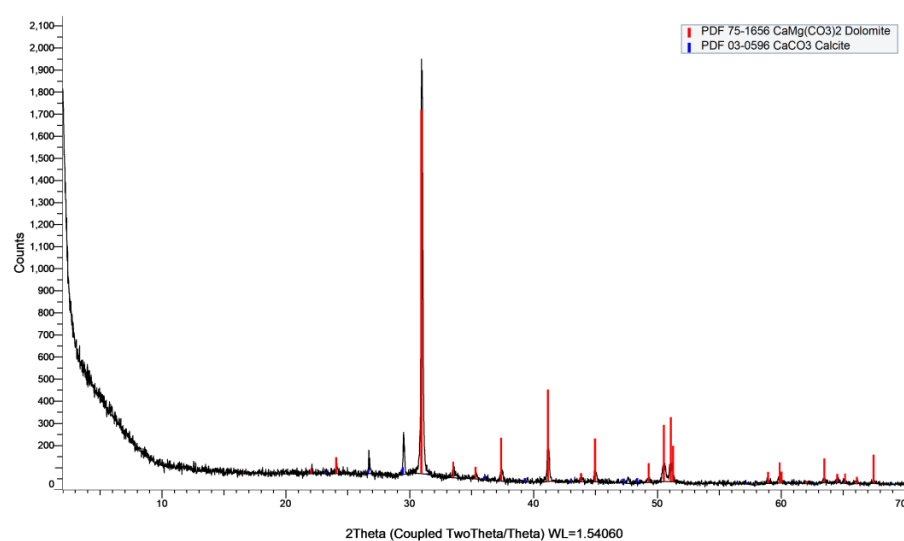


Figura A8 – Difração de raios-X de dolomito estromatolítico, com dolomita predominante (RA-03).

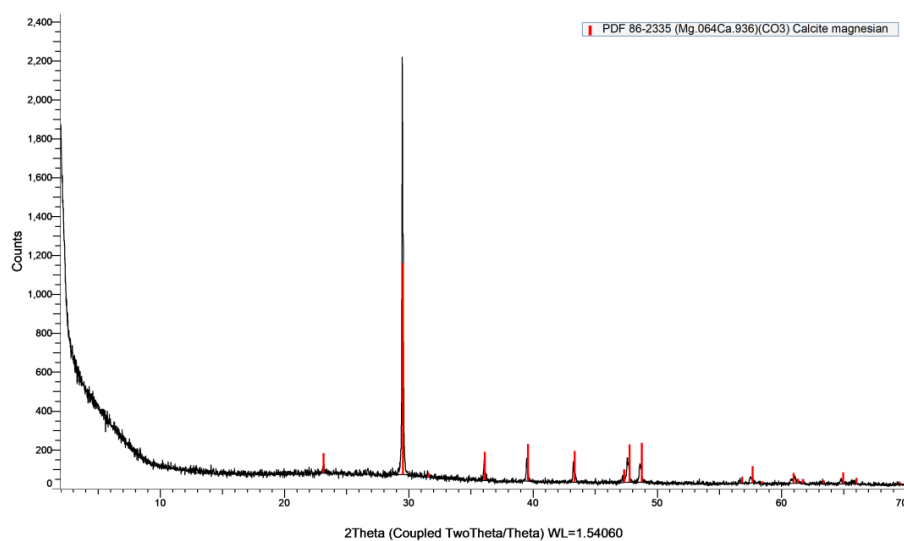


Figura A9 – Difração de raios-X de calcário negro calcítico (RA-91).

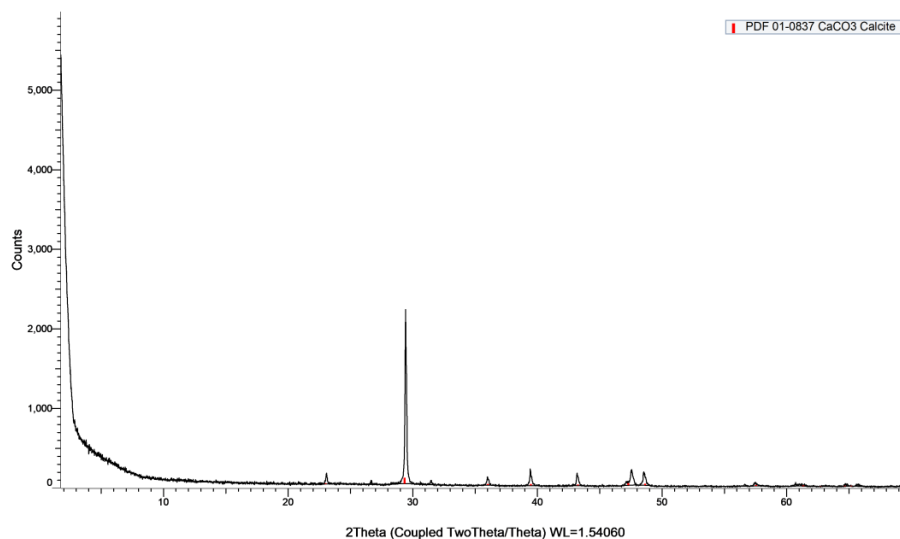


Figura A10 – Difração de raios-X de calcário calcítico (RA-106F).

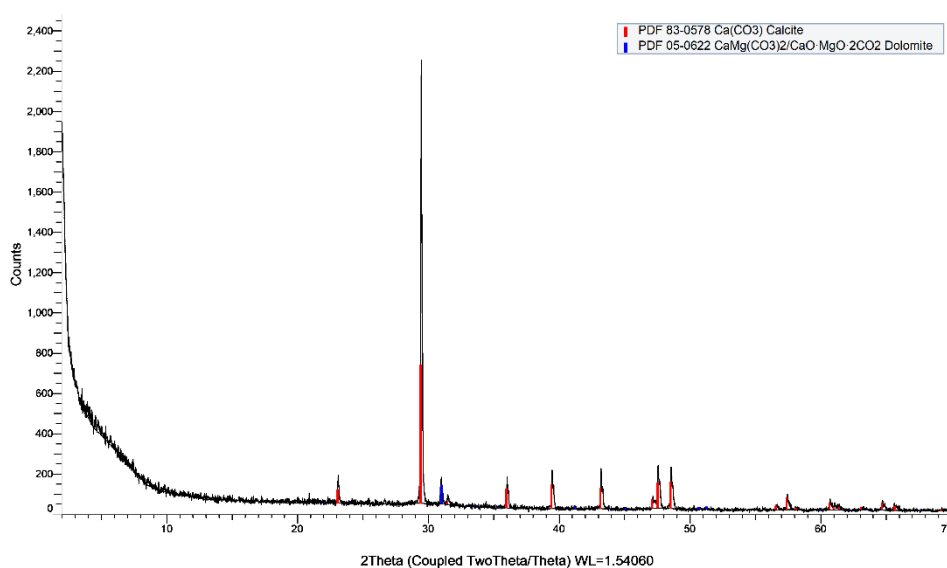


Figura A11 – Difração de raios-X de calcário calcítico (RA-107A).

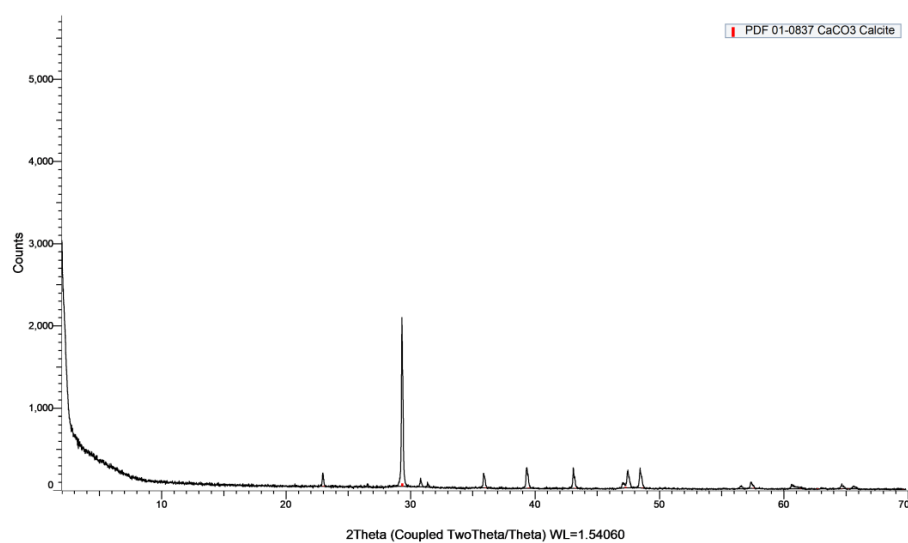


Figura A12 – Difração de raios-X de calcário calcítico (RA-107B).

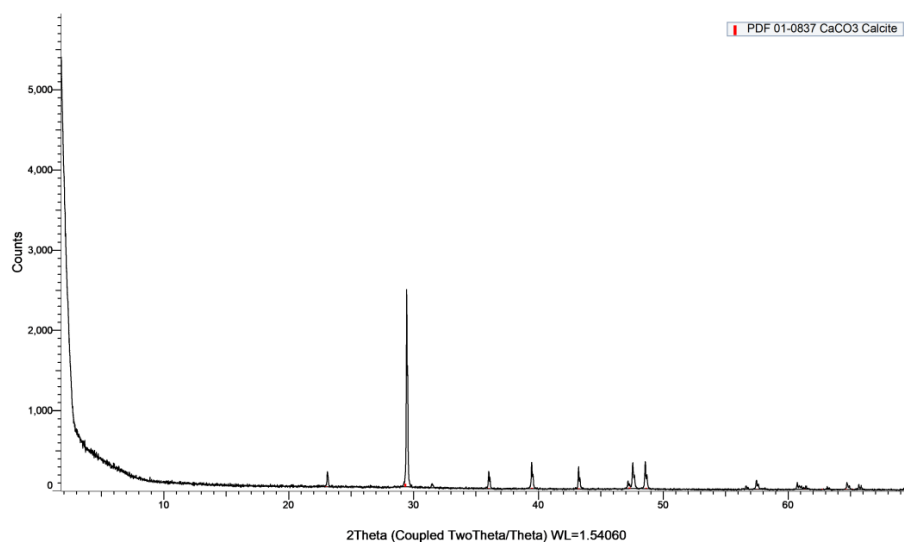


Figura A13 – Difração de raios-X de calcita hidrotermal de preenchimento de fratura (Taguai T4).