

Isótopos de Carbono em Filitos Carbonosos da Seqüência Metavulcano-Sedimentar Marmeleiro, Sul de Ibaré, Rio Grande do Sul

ALESSANDRO SILVA DE OLIVEIRA¹, GÊNNOVA MARIA PULZ², EVERTON MARQUES BONGIOLO¹, LIANE MARIA CALARGE³

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Caixa Postal 15001, Porto Alegre, RS, Brasil, Cep 91509-900 mixigeo@vortex.ufrgs.br

² Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Caixa Postal 15001, Porto Alegre, RS, Brasil, Cep 91509-900

³ Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Centro de Tecnologia, Av. Unisinos, 950, São Leopoldo, RS, Brasil, CEP 93022-000.

(Recebido em 11/02. Aceito para publicação em 05/03)

Abstract - Carbon isotope ratios for carbonaceous material in the graphite prospect of Marmeleiro Sequence, southwestern of the Sul-rio-grandense Shield, have been determined. The results are approximately constant with $\delta^{13}\text{C}$ -values between -27 and -24 per mil. These values suggest that the studied carbonaceous rocks were formed from syngenetic organic detritus, which were converted to graphite during metamorphism. The degree of cristallinity of carbonaceous material has also been investigated. The results of X-ray diffraction [d(002): 3.35 - 3.37 Å] indicate this material cristallinity is intermediate between amorphous carbon and fully ordered graphite.

Keywords - carbon isotopes, graphite prospect, syngenetic graphite, X-ray diffraction.

INTRODUÇÃO

Os países em desenvolvimento consomem mais *minerais industriais*, tanto na forma de matéria-prima bruta, como beneficiada, que as nações desenvolvidas (Cordani, 2000). A grafita destaca-se entre os minerais industriais por suas propriedades físicas e químicas (Kelly, 1981; Pierson, 1993), que a tornam um dos melhores lubrificantes sólidos, assim como possibilitam seu aproveitamento em condutores de calor e eletricidade, escovas de motores e geradores, tintas e pigmentos industriais, produção de ligas metálicas, materiais refratários e baterias (Kirk *et al.*, 1978). Apesar da possibilidade da grafita natural ser substituída por materiais sintéticos na maioria de suas aplicações, a alta tecnologia empregada na fabricação destes torna a substituição onerosa para os setores produtivos dos países em desenvolvimento. Este fato é um dos motivos para a aplicação de tratamentos térmicos e químicos na grafita natural, de baixa qualidade, a fim de maximizar seu aproveitamento industrial.

As ocorrências naturais de grafita podem ser classificadas, quanto a gênese, como singenéticas e epigenéticas (Weis *et al.*, 1981). As singenéticas são formadas pela acumulação primária de detritos orgânicos, os quais são convertidos em grafita pelo metamorfismo (Hoefs & Frey, 1976; Oehler & Smith, 1977). Por outro lado, a grafita epigenética é

originária de processos hidrotermais (Springer, 1995) ou da substituição de ocorrências singenéticas (Weis *et al.*, 1981).

As principais explorações brasileiras de minério grafitoso estão situadas nos estados de Minas Gerais e Bahia. Outras ocorrências também são conhecidas nos estados de Goiás, Espírito Santo, Ceará, Rio de Janeiro, São Paulo e Pernambuco (Faria, 1997). No sul do Brasil, nenhuma ocorrência deste mineral é explorada até o momento. O crescente desenvolvimento da região sul tem aumentado a demanda por esta matéria-prima, o que motivou o presente estudo das rochas grafitosas, situadas na Seqüência Metavulcano-sedimentar Marmeleiro, no sudoeste do Escudo Sul-rio-grandense. A análise do potencial metalogenético deste prospecto grafitoso, com enfoque no tipo genético de ocorrência, é discutida neste trabalho com o auxílio de dados isotópicos de carbono.

CONTEXTO GEOLÓGICO

A área deste estudo situa-se no sudoeste do Escudo Sul-rio-grandense, no contexto da porção meridional da Província Mantiqueira (Jost & Hartmann, 1984). Nesta região, um importante lineamento NW-SE delimita os blocos Taquarembó e São Gabriel, o qual é denominado de Lineamento de Ibaré.

A Seqüência Metavulcano-sedimentar Marmeleiro aflora numa estreita faixa noroeste, alongada por cerca de 12 km de extensão e delimitada pelo Lineamento de Ibaré na porção sul do Bloco São Gabriel (Fig. 1). É constituída por rochas metassedimentares carbonosas, associadas com mármores, rochas calcissilicáticas, talco xistos, anfibo-litos e vulcanoclásticas básicas a ácidas (Santos *et al.*, 1998; Siviero, 2001). Os litótipos desta seqüência supracrustal estão estruturados numa sinforme assimétrica e apresentam foliação definida por feixes lepidoblásticos de filossilicatos, por vezes associados com grafita ou alterados para argilominerais. As paragêneses minerais indicam pelo menos dois eventos metamórficos na região estudada, que atingiram, respectivamente, as fácies anfíbolito e xisto verde (Fernandes *et al.*, 1995; Siviero, 2001).

O embasamento da Seqüência Marmeleiro é representado por gnaisses foliados do Complexo Cambaí (Issler, 1983) e rochas básicas e ultrabásicas da Formação Mantiqueiras (Fig. 2). Ao longo do contato da Seqüência Marmeleiro com o Complexo Cambaí ocorrem diversas variedades petrográficas de filonitos. Na área deste estudo, o Complexo Cambaí está representado por gnaisses de composição monzonítica, granodiorítica, diorítica, tonalítica e trondhjemítica. As melhores exposições desta unidade estão na porção norte separando a Seqüência Marmeleiro da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul (Fig. 1). Estimativas por U-Pb (SHRIMP) em zircões obtidas no Metadiorito Passinho, à sudeste do Passo do Marmeleiro, sugerem que o magmatismo do Complexo Cambaí iniciou por volta de 879 ± 14 Ma (Leite *et al.*, 1998).

A Associação Shoshonítica de Lavras do Sul, constituída por rochas plutônicas e vulcânicas brasileiras (Nardi & Lima, 1985), aflora a nordeste da área estudada. A continuidade do limite sudeste da Seqüência Marmeleiro é truncada por rochas vulcânicas shoshoníticas, da Formação Hilário (Ribeiro & Fatinel, 1978), posicionada na porção inferior da Associação Vulcano-Plutônica do Taquarembó (Wildner, 1999). Minioli & Kawashita (1971) apresentaram dados K-Ar, no intervalo de 495 a 523 ± 20 Ma, para os andesitos da Formação Hilário. Segundo Fambrini *et al.* (1999), os vulcanitos da Formação Hilário foram depositados em um corpo d'água raso e representam fácies distais do vulcanismo Lavras. Segundo Wildner (1999), a Associação Vulcano-plutônica do Taquarembó contém depósitos epiclásticos e de fluxo do

tipo *lahaar*, bem como lavas com disjunções colunares, sugerindo que esta unidade foi depositada em ambiente continental, predominantemente aéreo e, por vezes, sub-aquoso na região estudada.

Rochas alcalinas da Associação Vulcano-plutônica do Taquarembó, representadas pela Suíte Intrusiva Saibro, afloram a sudoeste da seqüência supracrustal Marmeleiro. Datações Rb-Sr em rochas desta suíte intrusiva forneceram idades no intervalo de 580 a 537 Ma, com razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variando de 0,7049 a 0,7107 (Nardi & Bonin, 1991). Além desta unidade, afloram na porção sudoeste da área estudada rochas da Suíte Intrusiva Santo Afonso, de afinidade cálcio-alcalina alto-K, e a noroeste da região estudada ocorre o Granito Jaguari, de afinidade alcalina, com idades Rb-Sr em rocha total de 537 ± 10 Ma e idade aparente Pb-Pb de 565 ± 55 Ma, que atestam sua vinculação com a Orogênese Brasileira (Gastal & Lafon, 1998).

No contexto regional da área estudada, a nordeste da zona urbana de Lavras do Sul, ocorre uma unidade sedimentar de idade eopaleozóica, denominada de Formação Santa Bárbara, relacionada com a Bacia do Camaquã. Segundo Ribeiro & Lichtenberg (1978), esta formação é representada por camadas vermelhas inclinadas, "Camaquã inclinado", compostas por arenitos arcoseanos, conglomerados, siltitos, argilitos e lavas intermediárias.

Na porção sudoeste, a Seqüência Marmeleiro está em contato com os arenitos e conglomerados aluviais e arcóseos da Formação Maricá (Robertson, 1966). Esses sedimentos foram redenominados para Formação Pessegueiro por Santos *et al.* (1998) que corresponde ao Alogrupo Maricá de Paim *et al.* (2000), a qual é sobreposta por siltitos sub-horizontais da Formação Budó e pelos conglomerados da Formação Suspiro. Paim *et al.* (2000) revisaram os dados geocronológicos regionais e concluíram que o Alogrupo Maricá foi depositado entre 620 e 592 Ma.

Anfibolitos e talco xistos constituem a porção inferior da Seqüência Marmeleiro, enquanto no topo predomina um espesso pacote de rochas metassedimentares e metavulcanoclásticas. Lentes métricas de granada anfíbolitos ocorrem intercaladas em xistos magnesianos e quartzo xistos na Seqüência Marmeleiro. Os anfíbolitos são constituídos por hornblenda, granada, quartzo, plagioclásio, epidoto, clinozoisita, titanita, carbonato, apatita e minerais opacos. Na porção inferior da Seqüência Marmeleiro também afloram pequenas lentes de talco xistos intercaladas nos quartzo xistos (Siviero, 2001).

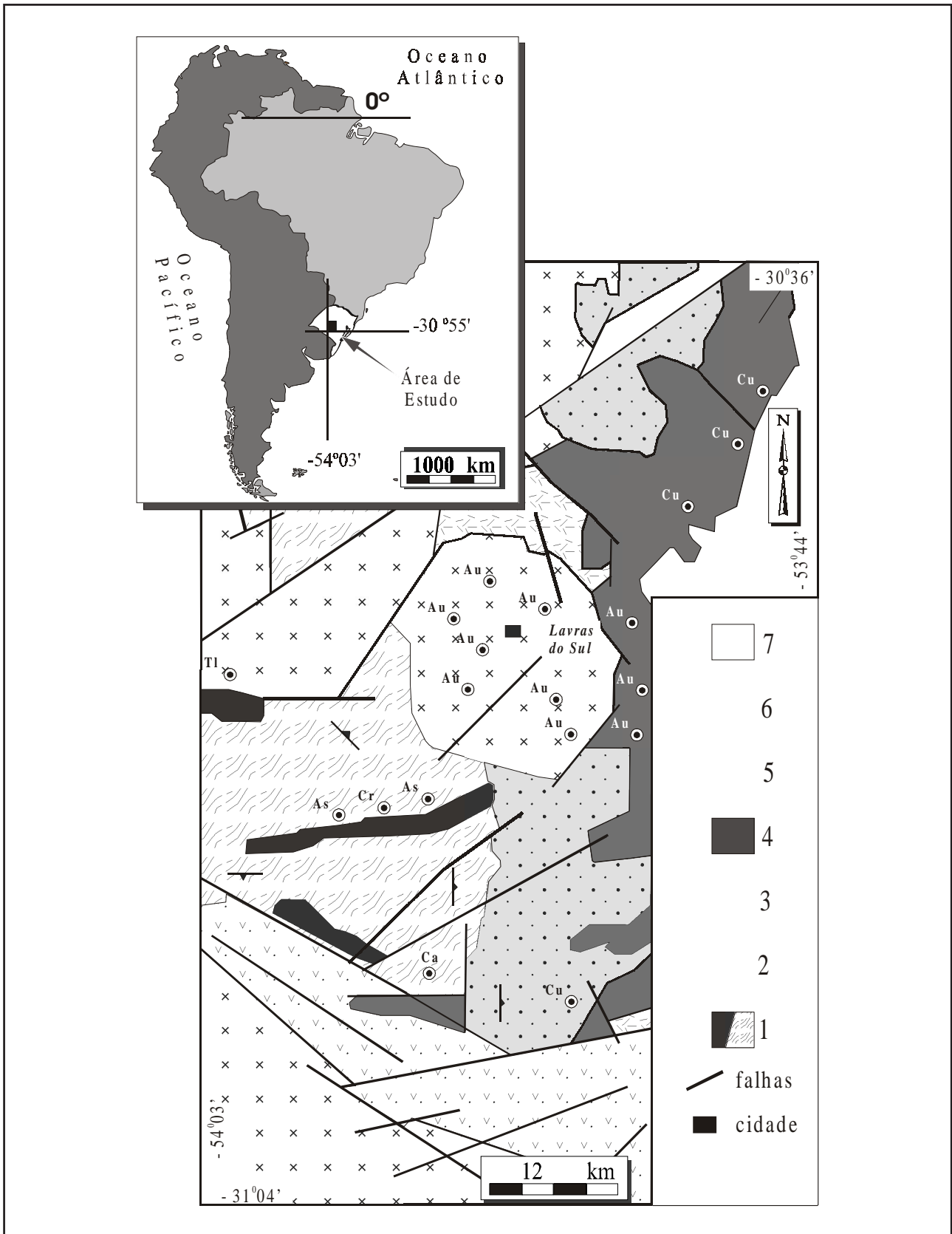


Figura 1 - Geologia do Distrito Mineiro de Lavras do Sul (modificado de Santos *et al.* 1998 e Nardi & Lima 1985), destacando a localização das ocorrências de ouro (Au), cobre (Cu), cromo (Cr), asbesto (As), calcário (Ca) e talco (Tl). Legenda: 1) Complexo Cambaí; 2) Seqüência Metavulcano-sedimentar Marmeleiro; 3) Associação Shoshonítica de Lavras do Sul; 4) Formação Hilário; 5) Formação Acampamento Velho; 6) Formação Pessegueiro; 7) Formação Santa Bárbara.

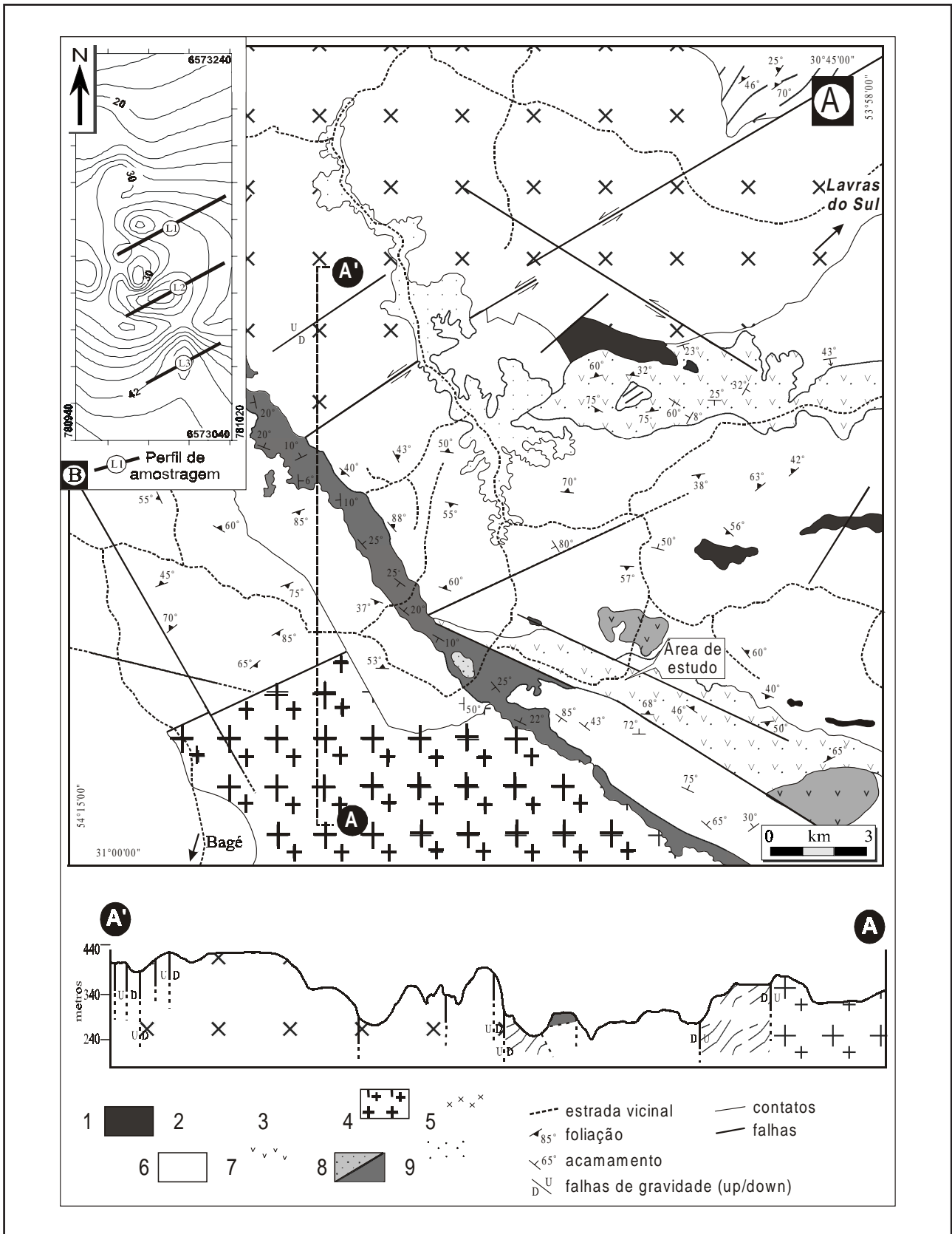


Figura 2 - A) Contexto geológico regional da Seqüência Metavulcano-sedimentar Marmeleiro (modificado de UFRGS, 1967; Gastal & Lafon 1998; Nardi & Lima 1985; Ribeiro & Fantinel 1978), com localização da área estudada. Legenda: 1) Formação Cerro Mantiqueiras, 2) Complexo Cambaí, 3) Seqüência Metavulcano-sedimentar Marmeleiro, 4) Suíte Intrusiva Saibro, 5) Granito Jaguari, 6) Formação Maricá, 7) Formação Hilário, 8) Formação Suspiro e Formação Budó, 9) Formação Santa Tecla. (B) Seção topográfica da lente de filito carbonoso no Passo do Marmeleiro, destacando os perfis de amostragem isotópica. Amostras coletadas na L1: a1-a8; L2: a9-a12; L3: a13-a16.

No topo da Seqüência Marmeleiro afloram rochas metassedimentares, representadas por quartzitos, quartzo xistos, micaxistos, filitos carbonosos, grafita xistos, mármores e rochas calcissilicáticas, além de metatufos, ora límpidos, ora grafitosos. Em escala local, as rochas metasedimentares da Seqüência Marmeleiro afloram em cristas de alto ângulo, sem continuidade lateral e com espessura variável. A foliação das rochas carbonosas é definida pelo alinhamento de filossilicatos e grafita, a qual está orientada ora para noroeste, ora leste-oeste.

A norte do Passo do Marmeleiro, aflora a Formação Santa Tecla recobrando parcialmente o granito Jaguari e o Complexo Cambaí (Fig. 2). Segundo Formoso & Willig (1966), esta unidade pós-permiana é constituída por arenitos e conglomerados com concreções de opala e calcedônia com cimento ferruginoso, xistos e lavas andesíticas.

AMOSTRAGEM E MÉTODOS DE ESTUDO

As rochas carbonosas no Passo do Marmeleiro (coordenadas -30°56'26" de latitude sul e -54°03'33" de longitude oeste) foram amostradas por uma malha de 350 x 500 metros. As amostras foram coletadas ao longo de três perfis NE-SW, transversais à estruturação das camadas (Fig. 2). Treze amostras foram selecionadas para análises de $\delta^{13}\text{C}$ e carbono total no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP). O material carbonoso foi calcinado em atmosfera oxidante e o CO_2 , liberado na combustão da amostra, foi analisado para isótopos de carbono por espectrometria de massa. Detalhes desta técnica podem ser encontrados em Hoefs (1987) e Faure (1986). Os dados de isótopos de carbono são apresentados em relação ao padrão PDB (*Peedee Belemnite*) e expressos em valores per mil: $\delta^{13}\text{C} = [(R_a - R_s) / R_s] \times 1000$, onde R_s e R_a referem-se às razões $\delta^{13}\text{C} / \delta^{12}\text{C}$ do padrão e da amostra, respectivamente.

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio de algumas réplicas das amostras utilizadas no estudo dos isótopos de carbono também foram determinados na CIENTEC-Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul (Porto Alegre, RS). Estas análises foram obtidas com o instrumental da LECO Corporation (modelo CHN-600), utilizando a norma ASTM-D5373.

A cristalinidade do material carbonoso foi investigada por difração de raios X (DRX) no Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, Institu-

to de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As amostras foram moídas a 200 mesh em gral de ágata. Em seguida, concentrados de grafita foram obtidos conforme adaptação do procedimento sugerido por Grew (1974). Alíquotas de 10 gramas do material pulverizado foram atacadas com HCl e HF, por um período de 2 a 24 horas, dependendo da quantidade de impurezas nas amostras. Após cada ataque ácido, as amostras foram lavadas com H_2O destilada e decantadas por um período de 48 a 72 horas. As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó não orientado, com equipamento *Siemens D5000* e interpretadas com o auxílio do programa *DIFRAT^{plus 2001} EVA₇*, utilizando a base de dados *JCPDS* (1989). As seguintes condições analíticas foram utilizadas nas análises pelo método do pó não orientado: tubo de radiação $\text{CuK}\alpha$, intervalo de 2 a 72 graus de 2θ , com precisão de 0,026 grau degrau em incrementos de 0,02°, tempo de contagem de 1,5 segundos, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A identificação dos argilominerais de uma amostra foi obtida através do método do pó orientado, na fração menor que 2 micrometros, amostra seca ao ar, glicolada e calcinada.

PETROGRAFIA DOS FILITOS CARBONOSOS

Os filitos carbonosos ocorrem como lentes nos flancos da sinforme regional, que estrutura a seqüência supracrustal Marmeleiro. A proporção de matéria carbonosa varia de 20 a 84 % do volume modal de uma amostra para outra (Siviero, 2001).

A foliação dos litótipos carbonosos varia desde uma xistosidade fina até uma clivagem de crenulação bem desenvolvida, as quais são marcadas por feixes lepidoblásticos de mica branca, que se alternam com domínios de matéria carbonosa e quartzo. Estruturas S-C, planos C' e a concentração de matéria carbonosa em domínios sigmoidais evidenciam a foliação milonítica nas rochas estudadas (Fig. 3). Segregações de quartzo, de possança centimétrica, ao longo de charneiras de dobras e fraturas são comuns nestes litótipos. Resultados microtermométricos de inclusões carbônicas, aquocarbônicas e aquosas no quartzo de veios e vênulas alojados nas rochas, indicam que o metamorfismo retrogressivo atingiu no mínimo temperaturas de 211 a 219°C, conforme dados de homogeneização das inclusões fluidas (Acauan *et al.*, 2002).

A paragênese das rochas estudadas é constituída por quantidades variáveis de matéria carbono-

sa, quartzo, mica branca, clinozoisita, minerais opacos e leucoxênio. A ilita foi observada nas amostras intemperizadas. Além dos minerais identificados no presente estudo, Siviero (2001) encontrou pseudomorfos euédricos de andalusita em metapelitos carbonosos, que afloram a alguns quilômetros à leste do Passo do Marmeleiro.

Duas variedades petrográficas de matéria carbonosa podem ser reconhecidas na mesma seção polida. A variedade mais abundante mostra-se como lamelas micrométricas de grafita criptocristalina intercaladas nos filossilicatos e argilominerais. Sob microscópio petrográfico de luz refletida, a grafita criptocristalina aparece com poder refletor baixo e

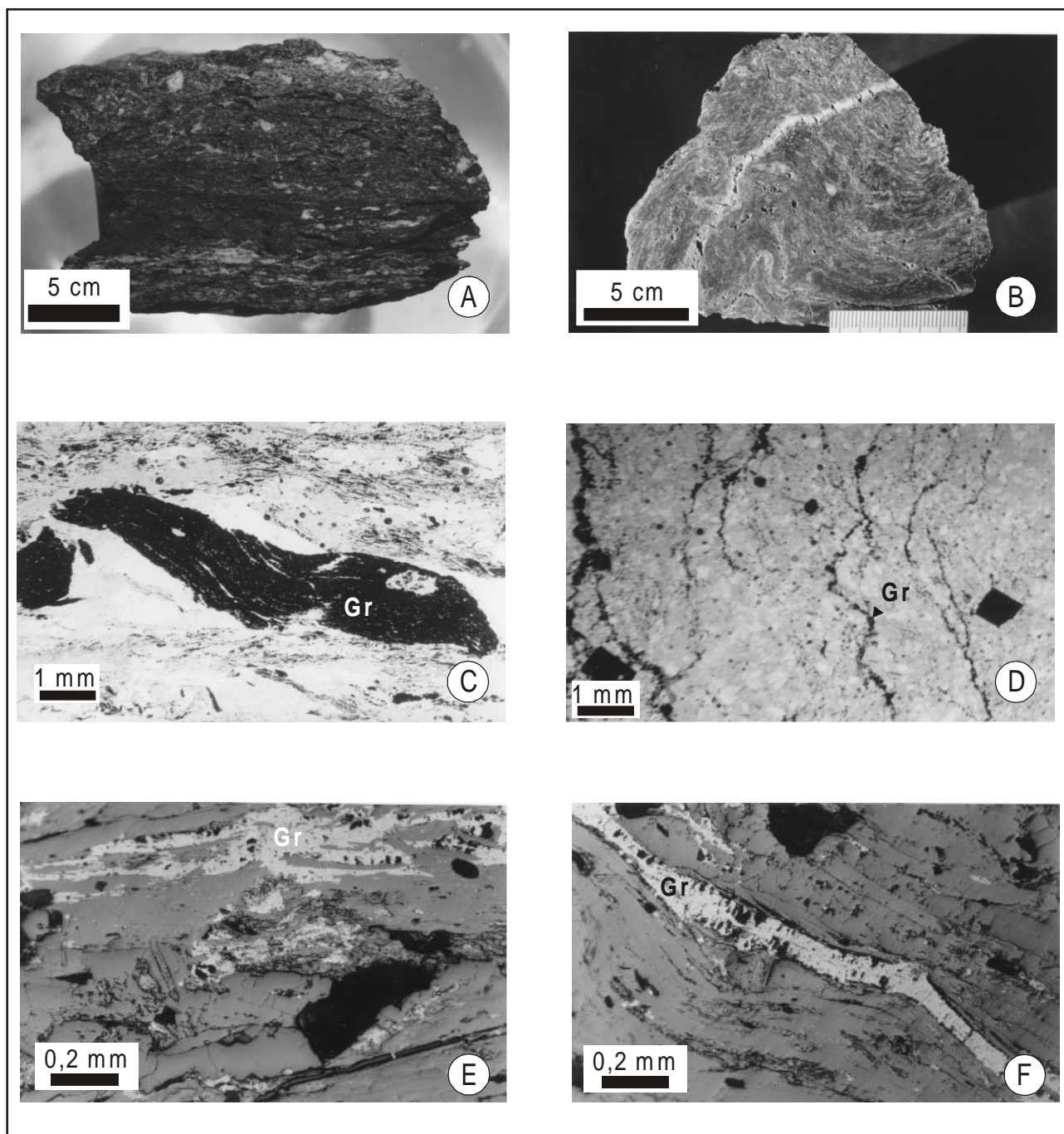


Figura 3 - Rochas carbonosas da Sequência Marmeleiro. A) Amostra de mão de filito carbonoso destacando a foliação realçada por feixes lamelares de grafita. B) Amostra de mão de mica branca-quartzo-grafita xisto com a intercalação de grafita e filossilicatos na foliação da rocha. C) Fotomicrografia de seção delgada mostrando a concentração de grafita em domínio sigmoidal. D) Fotomicrografia de lâmina delgada com estilólitos realçados pela grafita de cristalinidade variável. E) Fotomicrografia de seção polida destacando a coexistência de lamelas de grafita micro- e criptocristalina. F) Fotomicrografia de seção polida destacando as lamelas de grafita microcristalina envoltas pela matriz de quartzo e filossilicatos. Abreviaturas: G: Grafita.

sem clivagem visível. Esta variedade de grafita ocorre como uma película paralela à foliação ou realçando a clivagem dos filossilicatos.

A segunda variedade de grafita está representada por lamelas microcristalinas, da ordem de centenas de micrometros, clivagem bem desenvolvida e poder refletor mais alto que a primeira variedade. A grafita microcristalina ocorre tanto em feixes lamelares, como em domínios elipsoidais paralelos à foliação milonítica ou preenchendo fraturas. A proporção de grafita micro-criptocristalina é da ordem de 1:3 nas seções polidas descritas.

A cristalinidade da matéria carbonosa varia de uma amostra para outra. Os resultados de DRX, das doze amostras utilizadas no estudo isotópico, mostram que as distâncias interplanares $d(002)$ deste material variam de 3,35 a 3,37 Å (Tabela 1, Fig. 6). Estes valores correspondem ao carbono sub-grafítico, denominado grafita do tipo d1, segundo a proposta de Landis (1971). Contudo, em outras lentes de material carbonoso, inseridas na Sequência Marmeleiro, Siviero (2001) registrou a presença de grafita com distância interplanar $d(002)$ de 3,35 a 3,50 Å, o que corresponde aos tipos de grafita d1 e d2.

ISOTÓPOS DE CARBONO DOS FILITOS CARBONOSOS

Processos metamórficos podem transformar a matéria carbonosa em grafita, CO_2 e CH_4 , H_2 e água (Wintsch *et al.*, 1981; Itaya, 1981). A degradação térmica de compostos orgânicos promove a perda de hidrocarbonetos resultando na remoção preferencial de ^{12}C (Hoefs & Frey, 1976). O material carbonoso residual torna-se enriquecido em ^{13}C se comparado aos compostos volatilizados. Hoefs & Frey (1976) notaram que rochas carbonosas metamorfizadas, sob condições inferiores a 350 °C, tendem a apresentar razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ aproximadamente constantes. Segundo estes autores, o fracionamento dos isótopos de carbono, devido a perda de voláteis, ocorre entre 350 e 500 °C.

Amostras representativas das diferentes variedades petrográficas das rochas estudadas foram analisadas para isótopos de carbono (Tabela 1). Os resultados das análises de $\delta^{13}\text{C}$ são homogêneos, com uma variação inferior a 3 per mil de uma amostra para outra e assemelham-se à média daqueles derivados de uma fonte orgânica (Ohmoto, 1986; Schidlowski *et al.*, 1975, Schidlowski, 2001; Schoell & Wellmer, 1981), conforme ilustrado na figura 4.

Os teores de carbono das rochas estudadas variam de 0,25 a 6,16 % em rocha total. A razão H/C é aproximadamente constante em torno de 0,06 (Tabela 2). A comparação dos teores de carbono das rochas estudadas com os valores referenciais deste elemento apresentados por Cameron & Garrels (1980), Vine & Tourtelot (1970) e Wedepohl (1995) mostram que os litótipos do Passo do Marmeleiro estão relativamente enriquecidos em carbono (Tabela 3). De um modo geral, os valores isotópicos de carbono mostram uma correlação negativa com a proporção de C total (Tabela 1 e Fig. 5). A análise conjunta dos dados obtidos neste estudo sugere que o decréscimo dos teores de carbono é acompanhado pelo aumento dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e da cristalinidade da matéria carbonosa nas rochas estudadas (Tabela 1).

O fracionamento dos isótopos de carbono nos filitos carbonosos da Sequência Marmeleiro parece ter sido reduzido ou praticamente nulo, já que a dispersão dos valores isotópicos é pequena (<3 per mil), assim como a razão de H/C é aproximadamente constante e, ainda, a paragênese é desprovida de carbonatos. Por isso, os valores $\delta^{13}\text{C}$ deste estudo podem ser considerados representativos ou muito próximos das razões isotópicas do protolito das rochas estudadas, assumindo que o metamorfismo ocorreu sem a perda significativa de compostos de carbono.

DISCUSSÃO

Estudos isotópicos em minérios singenéticos de grafita nos Estados Unidos, Alasca e México mostram que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variam de -27 a -16 per mil (Weis *et al.*, 1981). Os valores de isótopos de carbono das rochas carbonosas da Sequência Marmeleiro (Fig. 4 e Tabela 1) estão dentro do intervalo de variação dos minérios carbonosos derivados de material biogênico, denotando a acumulação singenética de detritos orgânicos. Estes valores têm a mesma ordem de grandeza daqueles registrados por Santos *et al.* (1995) em rochas carbonosas de Minas Gerais, como por exemplo na Mina Nacional Grafite ($\delta^{13}\text{C} = -25,8$ per mil).

Por outro lado, Weis *et al.* (1981) explicaram que os depósitos epigenéticos de grafita são formados de materiais carbonosos ou concentrações pré-existentes de grafita, pela conversão do carbono em CO (reação com vapor d'água) e a precipitação do carbono por reações de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$). A interação do carbono biogênico ($\delta^{13}\text{C} \sim -30$ a -20 per mil, Schoell & Wellmer, 1981) com o

Tabela 1 - Dados quantitativos dos teores de carbono total (%), isótopos de carbono (per mil) e difração de raios X (Ångstrons) dos filitos carbonosos do Passo do Marmeleiro.

AMOSTRA	C	$\delta^{13}\text{C}$	ESPAÇAMENTO d(002)
a1	2,36±0,02	-26,47±0,15	3,35
a3	0,80±0,01	-23,90±0,20	3,36
a5	3,32±0,14	-27,26±0,12	3,35
a6	2,88±0,00	-26,86±0,01	3,37
ar6	2,68±0,11	-26,94±0,03	3,37
a7	4,43±0,19	-26,31±0,03	3,36
a8	3,29±0,27	-27,08±0,70	3,35
a10	1,44±0,13	-25,86±0,14	3,35
a11	3,37±0,19	-26,82±0,13	3,36
a12	3,23±0,24	-26,59±0,05	3,36
a13	0,25±0,02	-24,69±0,08	-
a15	1,26±0,20	-25,17±0,33	3,36
a16	2,70±0,34	-24,35±0,06	3,36

carbono juvenil ($\delta^{13}\text{C} \sim -7$ per mil, Hoefs, 1987) ou carbono sedimentar ($\delta^{13}\text{C} \sim 0 \pm -4$ per mil, Ohmoto, 1986) afeta a assinatura dos isótopos de carbono da grafita epigenética. Conseqüentemente, o minério epigenético tende a apresentar valores isotópicos intermediários entre os reservatórios de carbono biogênico e inorgânico (Fig. 4b).

Exemplos clássicos de depósitos epigenéticos de grafita são os veios monominerálicos no Sri Lanka (Ceilão) e Montana (EUA), os quais estão alojados em rochas metassedimentares da fácies granulito e, por vezes, associados com pegmatitos (Erdosh, 1970; Katz, 1971). Segundo Weis *et al.* (1981), os valores dos isótopos de carbono do minério do Sri Lanka variam de -8,6 a -8,0 per mil, enquanto os de Montana são da ordem de -6,1 per mil. Estes dados foram relacionados com a remobilização do carbono das rochas encaixantes do minério e com a reação do CO com rochas carbonáticas.

Outro estilo de ocorrência epigenética de grafita foi descrito por Luque *et al.* (1992) em peridotitos serpentinizados, situados na Espanha. Nesta ocorrência, a grafita apresenta valores dos isótopos de carbono entre -17,3 e -16,6 per mil, os quais foram atribuídos, por estes autores, a uma origem magmática envolvendo a assimilação do carbono biogênico de rochas crustais. Depósitos epigenéticos de grafita em escarnitos e em minérios grafitosos contendo carbonatos na paragênese, também

Tabela 2 - Resultados das análises de teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio, em base seca, das amostras de filitos carbonosos do Passo do Marmeleiro.

TEORES DE CARBONO	
	C (%)
Xistos carbonosos do Fanerozoico (com carbonato) ¹	0,83
Xistos carbonosos do Fanerozoico (sem carbonato) ¹	0,87
Xistos carbonosos Proterozóicos ¹	1,68
Xistos carbonosos do Arqueano ¹	0,77
Média dos Folhelhos Pretos ²	3,2 _{org}
Média dos Folhelhos Pretos ²	0,33 _{min}
Crosta continental ³	0,02
Crosta continental superior ³	0,32
Crosta continental inferior ³	0,06
Prospecto Marmeleiro ⁴	0,25 - 6,16

apresentam dados de isótopos de carbono caracterizados por valores intermediários (-17,5 a -6,0 per mil) entre os reservatórios biogênico e carbonático (Weis *et al.*, 1981; Soman *et al.*, 1986). Enfim, a assinatura isotópica da grafita epigenética depende de diversos fatores, incluindo as razões isotópicas do material fonte, reação com minerais carbonáticos, quantidade relativa de C biogênico *versus* C inorgânico, tempo de duração das reações e, em menor extensão, das condições de pressão e temperatura (Weis *et al.*, 1981).

A natureza biogênica do material carbonoso somada à granulação fina das rochas aflorantes no Passo do Marmeleiro sugerem que sedimentos orgânicos foram acumulados em ambiente subaquoso, nos quais predominavam condições calmas e reduto-

Tabela 3 - Estimativas dos teores de carbono, conforme: 1 - Cameron & Garrels (1980); 2 - Vine & Tourtelot (1970); 3 - Wedepohl (1995) e 4 - Este estudo. Abreviaturas: Org: carbono orgânico, min: teor mínimo de carbono.

AMOSTRA	C (%)	H (%)	N (%)	H/C(%)
a7	6,16	0,30	<0,05	0,048
a16	2,05	0,24	0,06	0,117
a22	2,29	0,11	0,05	0,048
a30b	3,87	0,18	0,05	0,046
a35	3,66	0,25	0,06	0,06

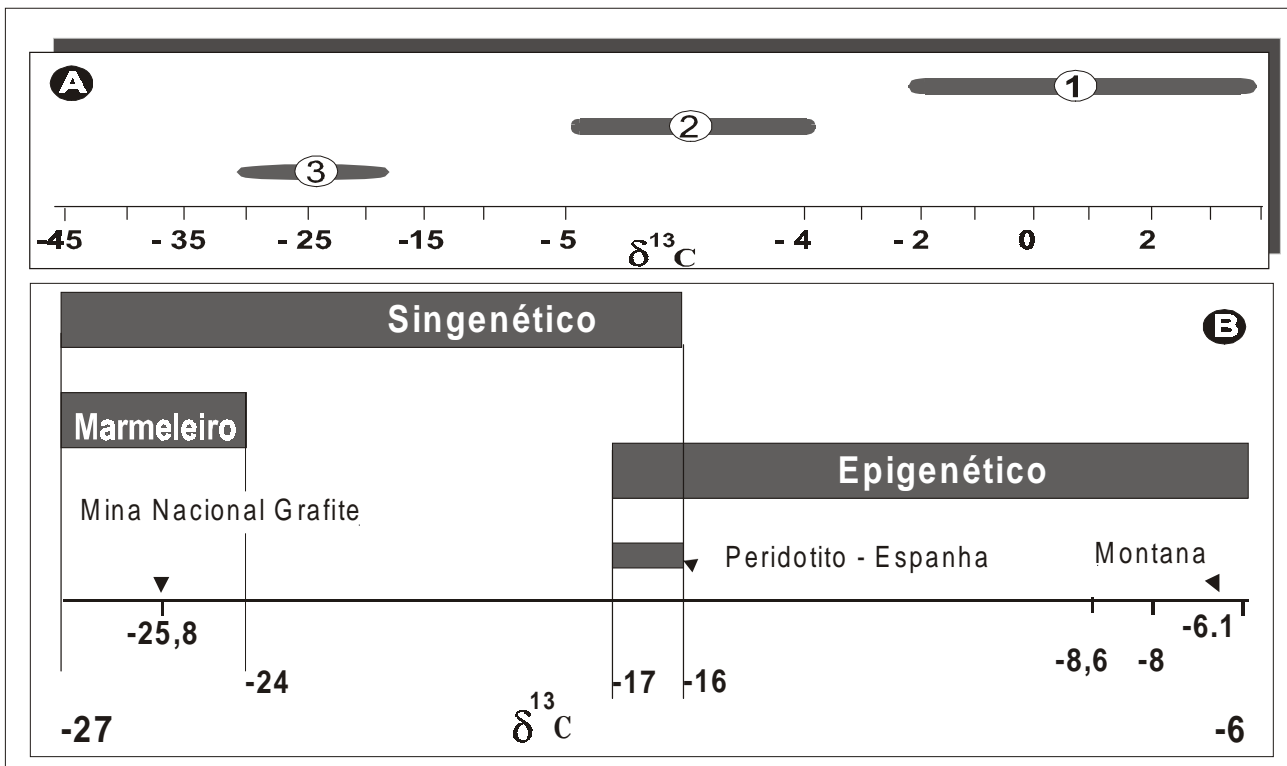


Figura 4 - A) Diagrama mostrando a variação dos isótopos de carbono, expressos em PDB (*Peedee Belemnite*), dos seguintes reservatórios de carbono: 1 - Carbonatos marinhos; 2 - Carbonatitos, os quais fornecem assinatura do carbono ígneo; 3 - Carbono reduzido biogênico. (modificado de Kerrich, 1990). B) Diagrama comparando a assinatura isotópica de ocorrências de carbono singenéticas: Passo do Marmeleiro (este estudo), Mina Nacional Grafite (Santos *et al.*, 1995) e epigenéticas: Montana (Weis *et al.*, 1981) e Peridotito da Espanha (Luque *et al.*, 1992).

ras. Os dados isotópicos de carbono permitem considerar a fração carbonosa das rochas estudadas como sendo uma concentração singenética de carbono biogênico.

O metamorfismo do carbono é um dos fatores que condiciona a cristalinidade da grafita, a qual depende das condições físico-químicas nas quais o material carbonoso foi submetido (Simandi & Kenan, 1997; Kovalevski *et al.*, 2001). As rochas do Passo do Marmeleiro têm paragêneses da fácies xisto verde, o que explica o predomínio da grafita criptocristalina (tipo d1) na lente estudada (Fig. 6). Por outro lado, no contexto regional da Seqüência Marmeleiro há registros de paragêneses metamórficas de mais alto grau. Fernandes *et al.* (1995) identificaram porfiroblastos de estauroлита nos metapelitos desta seqüência supracrustal e Siviero (2001) descreveu pseudomorfos de andalusita nos metapelitos carbonosos. Portanto, é possível que no contexto regional da seqüência supracrustal estudada ocorram outras lentes carbonosas contendo grafita bem ordenada, ou seja, com cristalinidade mais alta que aquela observada nas rochas do Passo do Marmeleiro.

O controle sedimentar da matéria orgânica tem implicações na tonelagem e nos teores de carbono do prospecto estudado. O teor de carbono nas

rochas depende de diversos fatores relacionados com este controle, tais como a produção primária de matéria carbonosa, taxa de sedimentação, grau de oxidação e degradação pós-deposicional da matéria orgânica (Santos *et al.*, 1995). A estes fatores somam-se os efeitos da diagênese e do metamorfismo. Simandi & Kenan (1997) atestam que a exploração comercial é possível em minérios grafitosos com no mínimo 4 % de carbono. Os teores de carbono das rochas grafitosas do Passo do Marmeleiro atingem até 6 %, valor

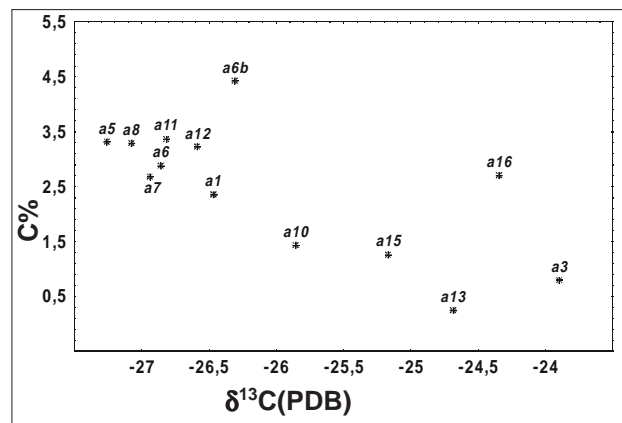


Figura 5 - Diagrama mostrando a relação entre o teor de carbono e a assinatura de isótopos de carbono das rochas carbonosas da Seqüência Marmeleiro (ax=número da amostra).

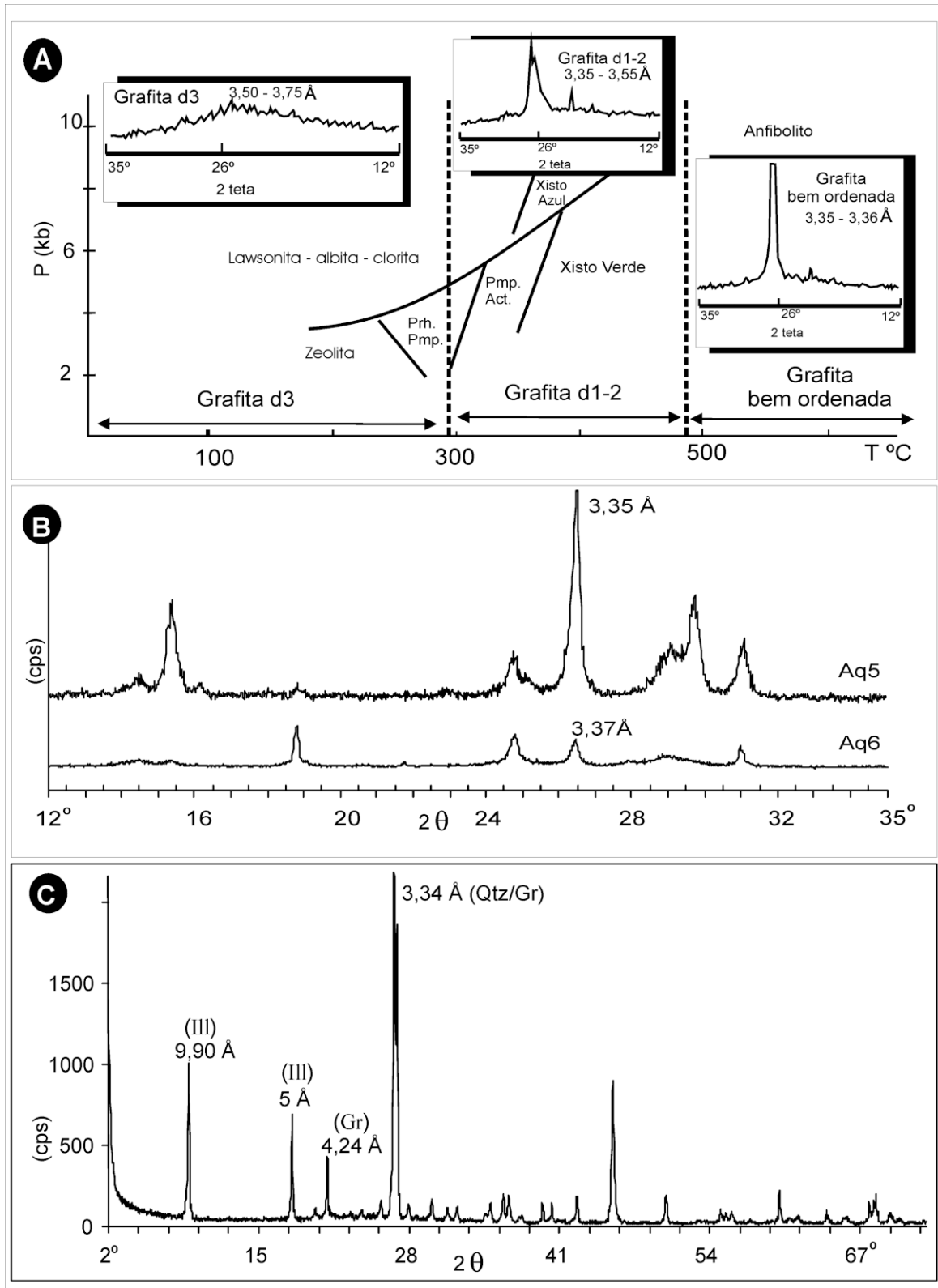


Figura 6 - Classificação da matéria carbonosa, conforme proposta de Landis (1971), considerando a cristalinidade deste material em relação a P e T no metamorfismo. Os difratogramas de raios X mostram que a distância interplanar da grafita diminui com o aumento do grau metamórfico. B) Difratogramas do resíduo insolúvel de filito carbonoso do Passo do Marmeleiro (amostras Aq5 e Aq6), destacando os picos com d(002) de 3,35 - 3,37 Å, típicos da grafita. C) Difratograma de raios X da mineralogia total das rochas estudadas, destacando os picos da illita (III), quartzo (Qtz) e grafita (Gr). Abreviaturas segundo a proposta de Kretz (1983): Prh=prenhita, Pmp=pumpeleita, Act=actinolita

que ultrapassa o teor mínimo de carbono em minérios comerciais explorados no hemisfério norte, assim como tem a mesma ordem de grandeza de algumas ocorrências brasileiras (Tabela 4).

Tabela 4 - Variação dos teores de carbono em algumas ocorrências brasileiras de grafita, conforme: 1-Anuário Mineral Brasileiro (2001); 2 - Wernick & Corso (1968); 3 - Feitosa *et al.* (1972) e 4 - Este estudo. Abreviaturas: Tm: teor médio.

MINAS BRASILEIRAS	
	C (%)
Total Brasil - 2001 ¹	6,68
Total Bahia ¹	9,5
Total Minas Gerais ¹	6,41
Maiquinique, BA ¹	9,5
Almenara, MG ¹	12,29
Arcos, MG ¹	17,01
Cachoeira do Pajeu, MG ¹	19,68
Itapecerica, MG ¹	17,83
Itatiaiuçu, MG ¹	20
Mateus Leme, MG ¹	14
Pedra Azul, MG ¹	6,85
Salto da Divisa, MG ¹	5,21
Santo Antônio do Monte, MG ¹	11,4
São Francisco de Paula, MG ¹	16
Mata Azul, GO ²	40 _{Tm}
Cachoeira do João, PE ³	2,81
Glória, PE ³	5,76
Bonome, PE ³	3,58
Prospecto Marmeleiro ⁴	0,25 - 6,16

CONCLUSÕES

As características geológicas e isotópicas dos filitos carbonosos da Sequência Marmeleiro fornecem subsídios para a identificação de alguns controles prospectivos para grafita na área estudada, quais sejam:

- 1) controle biogênico relacionado com a produção de material orgânico como denotam os valores dos isótopos de carbono (~ -27 a -24 per mil) das rochas. Em termos metalogenéticos, a assinatura dos isótopos de carbono permite considerar o prospecto estudado como uma ocorrência singe-nética de material carbonoso;
- 2) controle sedimentar, que possibilitou a acumulação de carbono orgânico em depressões da Sequência Marmeleiro;

- 3) controle metamórfico, que transformou o carbono biogênico em lamelas cripto- e microcristalinas de grafita, associadas a paragêneses da fácies xisto verde. Dados de DRX mostram que a distância interplanar d(002) da grafita varia de 3,35 a 3,37Å. Estes valores correspondem aos tipos d1 e d2 de grafita, os quais são variedades deste mineral com cristalinidade intermediária entre material carbonoso amorfo e grafita bem ordenada;
- 4) o teor de carbono total das rochas estudadas foi determinado em até 6 %, valor com mesma ordem de grandeza daquele registrado em áreas de minério grafitoso atualmente explotadas no hemisfério norte e em algumas ocorrências brasileiras.

Enfim, o potencial grafitoso da sequência supracrustal estudada merece uma atenção especial considerando as similaridades geológicas e genéticas com minérios grafitosos bem conhecidos. Neste sentido a caracterização tecnológica da grafita estudada auxiliará na delimitação dos usos deste material. A aplicação de tratamentos térmicos e químicos podem melhorar as propriedades deste material, de forma que o aproveitamento comercial do produto beneficiado possa ser maximizado.

Agradecimentos - Os autores externam sua gratidão ao químico Julio Zeitter por sua colaboração na preparação dos concentrados de grafita. A equipe mostra-se grata a Dr^a Maria do Carmo Lima e Cunha pela revisão e sugestões ao manuscrito. O primeiro autor também agradece a CAPES pela concessão de bolsa de mestrado no âmbito do Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Esta pesquisa foi financiada pelo programa PADCT-FINEP-FAPERGS (Proc. n° 01/15178) e PRONEX - FINEP - UFRGS (Proc. n° 76971/006-00).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acauan, R. B.; Pulz, G. M. & Duarte, L. C. 2002. Análise das inclusões fluidas nos veios de quartzo dos filonitos da região de Torquato Severo, Estado do Rio Grande do Sul. Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 54. [CD ROM], 2002, *Anais/resumos...*, Goiânia, SBPC/UFG.
- ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO.2001.Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/> Acesso em 20/outubro/2002.
- Cameron, E.M. & Garrels, R.M. 1980. Geochemical compositions of some precambrian shales from the canadian shield. **Chemical Geology**, 28:181-197.
- Cordani, U.G. 2000. The role of the earth sciences in a sustainable world. **Episodes**, 23(3):155-162.
- Erdosh, G. 1970. Geology of the Bogala Mine, Ceylon, and the origin of vein-type graphite. **Mineralium Deposita**, 5:375-382.
- Fambrini, G.L.; Martin, M.A.B.; McReath, I. & Fragoso, A.R.S.C. 1999. Subaqueous pyroclastic deposits of the Hilário Formation, RS. In: SIMPÓSIO SOBRE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 1., 1999, Gramado. **Boletim de Resumos**, p.34.
- Faria, L.F. 1997. Controle e tipologia de mineralizações de grafita flake do nordeste de Minas Gerais e sul da Bahia: uma abordagem regional. 108p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais.
- Faure, G. 1986. **Principles of isotope geology**. New York, John Wiley & Sons, 2.ed 589p.
- Feitosa, A.J.; Marcelo S.B. & Menezes Jr, C.A. 1972. Ocorrências e beneficiamento de grafita em Pernambuco. **Mineração e Metalurgia**, 55(328):120-123.

- Fernandes, L.A.D.; Menegat, R.; Costa, A.F.U.; Koester, E.; Porcher, C.C.; Tommasi, A.; Kraemer, G.; Ramgrab, G.E. & Camozzato, E. 1995. Evolução tectônica do Cinturão Dom Feliciano no Escudo Sul-rio-grandense: parte I - uma contribuição a partir do registro geológico. **Revista Brasileira de Geociências**, 25(4):351-374.
- Formoso, M.L.L. & Willig, C.D. 1966. A discordância Palermo-Santa Tecla. **Notas e Estudos. Escola de Geologia, UFRGS**, 1(2):83-88.
- Gastal, M.C.P. & Lafon, J.M. 1998. Gênese e evolução dos granitóides metaluminosos de afinidade alcalina da porção oeste do escudo sul-riograndense: geoquímica e isótopos de Rb-Sr e Pb-Pb. **Revista Brasileira de Geociências**, 28:11-28.
- Grew, E.S. 1974. Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New England and other areas. **Journal of Geology**, 82:50-73.
- Hoefs, J. & Frey, M. 1976. The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 40:945-951.
- Hoefs, J. 1987. **Stable isotope geochemistry**. New York, Springer Verlag, 3.ed. 208p.
- Issler, R. S. 1983. Evolução curstal da Faixa Arco-Fossa Tijucas e faixa magmática Pedras Grandes: Cráton Dom Feliciano. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 1., 1983, Porto Alegre. **Atas...** Porto Alegre, 1983, SBG. v.1, p.19-36.
- Itaya, T. 1981. Carbonaceous material in pelitic shists of the Sanbagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan. **Lithos**, 14:215-224.
- Jost, H. & Hartmann, L.A. 1984. A Província Mantiqueira: setor meridional. In: Almeida, F.F.M. & Hasui, Y. (eds.). **Pré-Cambriano do Brasil**. São Paulo, Edgard Blücher. p.345-368.
- Katz, M.B. 1971. The Precambrian metamorphic rocks of Ceylon. **Geologische Rundschau**, 60: 1523-1549.
- Kelly, B. T. 1981. **Physics of graphite**. London, Applied Science. 477p.
- Kerrich, R. 1990. Mesothermal gold deposits: a critique of genetic hypotheses. In: Robert, F.; Sheahan, P.A.; Green, S.B. (eds). **Grenstone gold and crustal evolution**. Quebec, Geological Association of Canada. Mineral Deposits Division. p.13-31.
- Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; Grayson, M. & Eckroth, D. 1978. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. New York, John Wiley & Sons. 3.ed., p.556-710.
- Kovalevski, V.V.; Buseck, R.P. & Cowley, M.J. 2001. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study. **Carbon**, 39:243-256.
- Kretz, R. 1983. Symbols for rock-forming minerals. **American Mineralogist**, 68:277-279.
- Landis, C.A. 1971. Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, 30:34-45.
- Leite, J.A.D.; Menaughton, H.J. & Chemale Jr., F. 1998. SHRIMP U/Pb zircon geochronology of Neoproterozoic juvenile and crustal-reworked terranes in Southernmost Brazil. **International Geology Review**, 40: 688-705.
- Luque, F.J.; Rodas, M. & Galán, E. 1992. Graphite vein mineralization in the ultramafic rocks of southern Spain: mineralogy and genetic relationships. **Mineralium Deposita**, 27:226-233.
- Minioli, B. & Kawashita, K. 1971. Contribuição à estratigrafia do Eopaleozóico do "Escudo Sulrio-grandense". In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25., 1971, São Paulo. **Anais...** São Paulo, SBG. v.1, p.193-198.
- Nardi, L. V. S. & Bonin, B. 1991. Post-orogenic and non-orogenic alkaline associations: the Saibro Intrusive Suite, southern Brazil - A case study. **Chemical Geology**, 92(1/3):197-211.
- Nardi, L. V. S. & Lima, E. F. 1985. A Associação Shoshonítica de Lavras do Sul, RS. **Revista Brasileira de Geociências**, 15 (2):139-146.
- Oehler, D.Z. & Smith, J.W. 1977. Isotopic composition of reduced and oxidized carbon in early Archean rocks from Isua, Greenland. **Precambrian Research**, 5:221-228.
- Ohmoto, H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. **Reviews in Mineralogy**, 16: 491-560.
- Paim, P.S.G.; Chemale Jr., F. & Lopes, R.C. 2001. A Bacia do Camaquã. In: Holz, M. & De Ros, L.F. (eds). **Geologia do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre, Edição revisada, Centro de Investigação do Gowdwana, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p.119-131.
- Pierson, H. O. 1993. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications. Noyes Publications, New Jersey, 399p.
- Ribeiro, M. & Fantinel, L. M. 1978. Associações petrotectônicas do Escudo Sul-rio-grandense: I - Tabulação e distribuição das associações petrotectônicas do Escudo do Rio Grande do Sul. **Lheringia**, 5:19-54.
- Ribeiro, M. & Lichtenberg, E. 1978. Síntese da geologia do escudo do Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30., 1978, Recife. **Anais...** Recife, SBG. v.6, p.2451 - 2463.
- Robertson, J.F. 1966. Revisão estratigráfica e nomenclatura das unidades litológicas na área de Caçapava-Lavras, estado do Rio Grande do Sul - Brasil. **Notas e Estudos. Escola de Geologia, UFRGS**, 1(2):41-44.
- Santos, E.L., Maciel, L.A.C. & Zir Filho, J.A. 1998. **Distritos Mineiros do Estado do Rio Grande do Sul**. Queiroz, E.T. & Schobbenhaus, C. (coord.). Porto Alegre, DNPM, 35p.
- Santos, R. V.; Fernandes, S.; Menezes, M.G. & Oliveira, C.G. 1995. Geoquímica de isótopos estáveis de carbono de rochas carbonosas do quadrilátero ferrífero, Minas Gerais. **Revista Brasileira de Geociências**, 25(2):85-91.
- Schidlowski, M. 2001. Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of earth history: evolution of a concept. **Precambrian Research**, 106:117-134.
- Schidlowski, M.; Eichmann, R. & Junge, C.E. 1975. Precambrian sedimentary carbonates: carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget. **Precambrian Research**, 2:1-69.
- Schoell, M. & Wellmer, F.W. 1981. Anomalous ¹³C depletion in early Precambrian graphites from Superior Province, Canada. **Nature**, 290:696-699.
- Simandi, G.J. & Kenan, W.M. 1997. Crystalline flake graphite. In: Geological Fieldwork, British Columbia Ministry of Employment and Investment, paper 1998-1. Disponível em :<<http://www.em.gov.bc.ca/Mining/GeolSurv/EconomicGeology/metallicminerals/mdp/profiles/p04.htm>>. Acesso em: 26 ago. 2002.
- Siviero, R. S. 2001. **Petrografia e geoquímica aplicada ao aproveitamento industrial do mármore da região do Arroio Marmeleiro, Torquato Severo, RS**. Porto Alegre. 131p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Soman, K.; Lozova, R.V. & Sivasdas, K.M. 1986. Geology, genetic types, and origin of graphite in south Kerala, India. **Economic Geology**, 81:997-1002.
- Springer, J.S. 1985. Carbon in Archean rocks of the Abitibi Belt (Ontario, Quebec) and its relation to gold distribution. **Canadian Journal Earth Science**, 22:1945-1951.
- UFRGS, 1967. **Mapeamento Geológico Quadrícula Coxilha do Tabuleiro**. Trabalho de Graduação, Escola de Geologia, Curso de Geologia, Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1967. 13v., 588p. (inédito).
- Vine, J. D. & Tourtelot, E.B. 1970. Geochemistry of black shale deposits - A Summary Report. **Economic Geology**, 65:253-272.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 59 (7): 1217-1232, 1995.
- Weis, P.L.; Friedman, I. & Gleason, J.P. 1981. The origin of epigenetic graphite: evidence from isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 45:2325-2332.
- Wernick, E. & Corso, C. R. 1968. Sobre a ocorrência de mineração de grafite no município de Peixe, Estado de Goiás. **Mineração e Metalurgia**, 36(332):14-15.
- Wildner, W. 1999. **Associação Vulcano-Plutônica Taquarombó: magmatismo alcalino básico - ácido Cambriano do Escudo Sul-rio-grandense**. Porto Alegre. 175p. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Wintsch, R.P.; O'Connell, A.F.; Ransom, B.L. & Wiechmann, M.J. 1981. Evidence for the influence of fCH₄ on the crystallinity of disseminated carbon in greenschist facies rocks, Rhode Island, USA. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, 77:207-213.