UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

MAGNESITA DO DEPÓSITO DE CAMPO DE
DENTRO, SERRA DAS ÉGUAS, BAHIA:
GEOQUÍMICA E GÊNESE

Teodoro Isnard Ribeiro de Almeida

Orientador: Prof. Dr. Reinholt Ellert

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO EXAMINADORA

	nome
Presidente:	Dr. Reinholt Ellert
Examinadores:	Dr. Joel Quéméneur
	Prof. Paulo Tibana
	Dr. Henrique Bergamin Filho
	Dr. Koji Kawashita

ass.

São Paulo

1989

DEDALUS - Acervo - IGC

30900004461

A Lena, Juju e Guilhermão, parceiros na vida

A Clóvis Scipilliti, avô desta tese.

AGRADECIMENTOS

Queremos deixar expressos nossos agradecimentos às diversas pessoas e entidades que, das formas mais variadas, auxiliaram na elaboração deste trabalho. A todos, pessoas e entidades, agradecemos alegremente. É certo, entretanto, que os nominalmente citados não esgotam o conjunto: aos injustiçados, pedimos desculpas antecipadas.

Ao Prof. Dr. Reinholt Ellert, orientador deste trabalho, pela confiança depositada, pela liberdade de ação e pelas inúmeras horas gastas em minuciosa leitura dos manuscritos;

ao Dr. Clóvis Scripilliti, Diretor do Grupo Votorantim, que com amizade e respeito profissional incentivou e apoiou esta pesquisa, viabilizando-a;

à Profa. Dra. Maria Helena Leite Hunziker, pelo incentivo, sugestões e, principalmente, pelo companheirismo em todas as fases difíceis;

aos pesquisadores e técnicos do Departamento de Radioquímica e Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP, principalmente aos Professores Dr. Henrique Bergamim Filho, que co-orientou a pesquisa nos aspectos químicos, e Dra. Maria Fernanda R. Giné, por sua orientação nos procedimentos analíticos;

aos pesquisadores e técnicos do Departamento de Hidrologia e Isótopos Estáveis do CENA/USP, em particular ao Prof. Dr. Eichi Matsui e ao Prof. Marcelo Z. Moreira, pelo empenho na solução dos problemas analíticos e pelas proveitosas discussões;

ao Prof. Dr. João Moreschi, tanto pelo incentivo e troca de idéias desde o início da pesquisa como pela leitura crítica de manuscritos e sugestões;

ao Prof. Dr. Jorge S. Bittencourt, pela leitura crítica de manuscritos e pelas sugestões que daí surgiram, em particular no referente aos isótopos do oxigênio e carbono;

ao Prof. Dr. e compadre Alvaro Penteado Crósta, que lá de Londres facilitou contatos com pesquisadores europeus afeitos ao problema genético da magnesita;

aos Profs. Drs. Koji Kawashita e Colombo Tassinari, pelo apoio na obtenção das composições isotópicas do estrôncio e pelas discussões e sugestões na interpretação destes dados;

aos Irmãos Patrícia e Clemente Ribeiro de Almeida, pela amizade e apoio nas horas complicadas, bem como pelos cerca de 540 almoços filados, onde além da excelente comida encontrava companhia de igual teor;

à Lena, Juliana e Guilherme, companheira e filhotes, porque são ótimos;

aos companheiros Leonardo van Halsema e Maria Cristina Ferrari Waligora, da Adusp, pela força na impressão;

aos funcionários do IGc-USP, particularmente às secretárias do DGE, Niza de Assis Valarelli e Vera Lúcia Tardelli, e ao pessoal da gráfica, pelo companheirismo demonstrado.

Em relação às entidades que auxiliaram na elaboração deste trabalho, queremos agradecer especialmente à Ibar Nordeste S.A. (Grupo Votorantim), sem o apoio da qual seria impossível a realização deste trabalho.

E queremos agradecer também:

ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), pelo financiamento integral das análises isotópicas (carbono e oxigênio) e parcial das análises químicas;

ao Centro de Pesquisas Geocronológicas do IGc-USP pelo financiamento das análises isotópicas do estrôncio;

ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo 140245/87-1) pela Bolsa de Doutorado;

à British Petroleum Mineração S.A., pelo apoio nas dosagens de fluor.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iv
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
 CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	 1
1. Área de Estudo	3
Localização e acessos	3
Relevo, clima, vegetação e solos	3
CAPÍTULO 2 - CONTEXTO GEOLÓGICO	5
1. Geologia Regional	5
1.1 Introdução	5
1.2 Lito-estratigrafia	5
Embasamento Arqueano	6
Complexo de Brumado	6
Grupo Serra das Éguas	9
Sequência dolomítica	10
Quartzitos	11
Rochas magmáticas	12
2. Geologia Local	13
 CAPÍTULO 3 - TIPOS DE DEPÓSITOS DE MAGNESITA E A ORIGEM DOS DEPÓSITOS DO TIPO VEITSCH	 19
1. Tipos de depósitos de magnesita	19
Tipo Kraubath	19
Tipo Veitsch	21
2. Evolução histórica e discussão das hipóteses genéticas dos magnesititos do tipo Veitsch	25
3. Parâmetros físico-químicos relacionados à formação de carbonatos hipermagnesianos e sua evolução geológica	34
4. Ambientes sedimentares marinhos atuais e sub-atuais formadores de magnesita	40
Sistema lagunar-lacustre do Coorong	40
Ambientes de sabkha	46
Sabkha El Melah de Zarzis	46
Sabkhas do Golfo Pérsico	47
5. Ambientes sedimentares antigos portadores de depósitos de magnesita do tipo Veitsch	50
6. Conclusões	52

CAPÍTULO 4 - COMPOSIÇÃO EM ELEMENTOS MAIORES, MENORES

E TRAÇOS	53
1. Introdução	53
2. Trabalhos anteriores	55
3. Metodologia	57
3.1 Amostragem	57
3.2 Procedimentos Analíticos	57
3.3 Princípios do Método	58
Do ataque apenas da fração carbonática	58
Da necessidade de amostras numerosas	59
Da definição de classes de amostras	59
Da escolha dos elementos a serem analisados	61
Da resistência de carbonatos hipermagnesianos às trocas iônicas	62
3.4 Princípios químicos aplicados ao estudo	62
Coprecipitação	63
Maturação do precipitado	65
4. Resultados obtidos	67
5. Discussão dos resultados	69
5.1 Generalidades	69
5.2 Resíduo insolúvel e Granulação	70
Resíduo insolúvel	70
Granulação	70
5.3 Comportamento dos elementos frente à razão Mg/Ca	73
Alumínio	73
Boro	73
Bário	76
Estrôncio	76
Ferro, manganês e níquel	79
Zinco	84
Fluor e potássio	84
Vanádio	88
Cobre	88
Fósforo	91
Cálcio e magnésio	93
6. Conclusões	96

CAPÍTULO 5 - COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO

1. Introdução	97
Composição isotópica do carbono	98
Composição isotópica do oxigênio	101
2. Métodos	106
Amostragem	106
Preparação e ataque das amostras	106
3. Resultados obtidos	110
4. Discussão dos resultados	112

5. Conclusões	123
Apêndice	125
CAPÍTULO 6 - COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO ESTRÔNCIO	132
1. Introdução	132
2. Metodologia	137
Amostragem	137
Dosagem semi-quantitativa de rubídio e estrôncio	137
Determinação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	138
3. Resultados obtidos	139
4. Discussão dos resultados	140
5. Conclusões	141
CAPÍTULO 7 - DISCUSSÃO FINAL	142
BIBLIOGRAFIA	145

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1- Mapa de localização da cidade de Brumado	3
--	---

CAPÍTULO 2

Figura 2.1- Mapa Geológico simplificado da região de Brumado com localização da área de estudo	7
Figura 2.2- Distribuição geográfica do Complexo de Brumado	8
Figura 2.3- Coluna estratigráfica esquemática da Sequência Serra das Éguas	10
Figura 2.4- Perfil geológico esquemático da Mina de Campo de Dentro e arredores	13
Figura 2.5- Fotomicrografia 1	17
Figura 2.6- Fotomicrografia 2	18

CAPÍTULO 3

Figura 3.1- Modelo de depósito de magnesita do tipo Kraubath	21
Figura 3.2- Modelo de depósito de magnesita do tipo Veitsch	24
Figura 3.3- Diagrama de equilíbrio calcita-dolomita-magnesita em função da temperatura e de Mg/Ca	34
Figura 3.4- Diagrama de fase do sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ em função de $\log \text{Mg/Ca}$ e P.CO_2	35
Figura 3.5- Diagrama de estabilidade de MgCO_3 em função do pH e P.CO_2	36
Figura 3.6- Variação de importância de alguns sedimentos ao longo do tempo geológico	38
Figura 3.7- Distribuição cronológica dos depósitos mundiais de magnesita e sua correlação com os teores em Mg nas rochas carbonáticas da Plataforma Russa	39
Figura 3.8- Variação da razão CaO/MgO em argilas,.....areias e rochas carbonáticas ao longo do tempo	39
Figura 3.9- Mineralogia de carbonatos precipitados em diferentes ambientes	40

Figura 3.10- O Sistema Coorong	41
Figura 3.11- Seção esquemática da região do Coorong	42
Figura 3.12- Seção geológica da parte oriental do sabkha El Melah	47
Figura 3.13- Perfil esquemático de um sabkha do Golfo Pérsico	48

CAPÍTULO 4

Figura 4.1- Diagramas $MgO \times SiO_2$ (A) e $MgO \times Al_2O_3$ (B) de rochas carbonáticas de depósitos de magnesita da Eslováquia	55
Figura 4.2- Distribuição em elementos menores e traços e mineralogia associada - Jazida de Larrau	56
Figura 4.3- Esquematização do fenômeno da coprecipitação	64
Figura 4.4- Diagramas de $Mg/Ca \times$ Resíduo Insolúvel	71
Figura 4.5- Diagramas de $Mg/Ca \times$ Granulação	72
Figura 4.6- Diagramas de $Mg/Ca \times$ Alumínio	74
Figura 4.7- Diagramas de $Mg/Ca \times$ Boro	75
Figura 4.8- Diagramas de $Mg/Ca \times$ Bário	77
Figura 4.9- Diagramas de $Mg/Ca \times$ Estrôncio	78
Figura 4.10- Diagramas de $Mg/Ca \times$ Ferro	81
Figura 4.11- Diagramas de $Mg/Ca \times$ Manganês	82
Figura 4.12- Diagramas de $Mg/Ca \times$ Níquel	83
Figura 4.13- Diagramas de $Mg/Ca \times$ Zinco	85
Figura 4.14- Diagramas de $Mg/Ca \times$ Fluor	86
Figura 4.15- Diagramas de $Mg/Ca \times$ Potássio	87
Figura 4.16- Diagramas de $Mg/Ca \times$ Vanádio	89

Figura 4.17- Diagramas de Mg/Ca x Cobre	90
Figura 4.18- Diagramas de Mg/Ca x Fósforo	92
Figura 4.19- Diagramas de Mg/Ca x Cálcio (A) e Magnésio (B)	94

CAPÍTULO 5

Figura 5.1- Histograma de $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) para vários grupos de idade	101
Figura 5.2- Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) x salinidade da água superficial do Oceano Atlântico Norte	102
Figura 5.3- Histograma de $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) para vários grupos de idade	105
Figura 5.4- Linha de purificação e extração de CO_2 para análise isotópica	107
Figura 5.5- Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) x $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) do conjunto de dados relativos a calcitas	113
Figura 5.6- Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) x $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) com delimitação de campos por ambiente e com resultados desta pesquisa	114
Figura 5.7- Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) x $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) de magnesitas cristalinas (literatura) e resultados desta pesquisa.....	115
Figura 5.8- Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) x $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) demagnesitas do tipo Kraubath (literatura) e resultados desta pesquisa	116
Figura 5.9- Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) x $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) de dolomitas	119
Figura 5.10- diagrama $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) x $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) de magnesitas	120

CAPÍTULO 6

Figura 6.1- Diagrama de homogeneização isotópica do estrôncio com metamorfismo termal	134
---	-----

CAPÍTULO 7

Figura 7.1- Proposta de modelo de ambiente formador de magnesititos antigos	144
---	-----

RESUMO

A área de pesquisa situa-se na Serra das Éguas, Brumado, Bahia, na Mina de magnesita de Campo de Dentro e arredores. A jazida, de morfologia lenticular, encaixa-se em rochas dolomíticas localmente evaporíticas e estas em calciossilicáticas. Estas rochas foram interpretadas como metassedimentos químicos e pelíticos de águas rasas, deformados e metamorfisados no fácies anfibolito, com intercalações de anfibolitos, prováveis metavulcânicas básicas. A sequência rochosa pertence ao Grupo Serra das Éguas, unidade superior do Complexo de Brumado. Embora os dados geocronológicos sejam escassos, pode-se supor idade proterozóica inferior.

A metodologia da pesquisa baseou-se no quimismo da fração carbonática das rochas e na composição isotópica do carbono, oxigênio e estrôncio. A amostragem procurou abranger o espectro de variações químicas e físicas das rochas dolomíticas e magnesíticas, tendo sido feita prioritariamente em testemunhos de sondagem rotativa, anteriormente descritos e analisados para os elementos maiores. Assim, de um total de 306 amostras apenas 11 foram coletadas em afloramentos.

A composição química das rochas foi estudada de forma particular, de acordo com as peculiaridades genéticas dos magnesititos. Fez-se ataque ácido controlado, solubilizando-se apenas a fração carbonática das amostras. Com este procedimento evitou-se a introdução de teores devidos a metapelitos, de presença provável em sedimentos químicos de águas rasas. Foram encaminhados para dosagem em Espectrômetro de Emissão Atômica em Plasma Induzido os elementos Al, B, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V e Zn e, por espectrometria de absorção atômica, K e Na. Destes elementos Co, Pb e Ti não puderam ser dosados por apresentarem teores abaixo do limite de detecção e Ga, Na e U por problemas técnicos. Foi ainda dosado F, pelo método do íon seletivo. O resíduo insolúvel foi calculado estequiometricamente e, objetivando-se verificar correlações, foram atribuídos valores para a granulação, a partir de uma escala arbitrária.

Este conjunto de dados foi comparado à razão Mg/Ca, em diagramas binários, não demonstrando correlações na maior parte dos casos. Já com o agrupamento de amostras segundo intervalos de razão Mg/Ca foi possível visualizar tendências para todos os elementos, com exceção de B e Cu, bem como para a granulação e resíduo insolúvel. Verificou-se diminuírem os teores destas variáveis com o aumento da razão Mg/Ca, o que foi interpretado como reflexo da diminuição da disponibilidade dos vários íons na água-

mãe, tanto por precipitação prévia como por diluição da solução, bem como uma crescente eficiência do processo de maturação de precipitado. Para o P deu-se o contrário, indicando sua permanência em solução nos sub-ambientes precipitadores de carbonatos mais ricos em cálcio e precipitação nas bacias magnesíticas, devido ao maior pH e à maior atividade biológica. O conjunto dos dados indicou ainda maior homogeneidade e especificidade de condições na formação dos magnesititos que na dos dolomitos encaixantes.

Para a análise dos isótopos do carbono e oxigênio, foram selecionadas 16 amostras, representativas do espectro de variação da razão Mg/Ca e da granulação. Foi feita uma abertura sequencial por fase mineral (1º calcita, 2º dolomita e 3º magnesita), variando-se os parâmetros tempo e temperatura de reação com H_3PO_4 a 100%. Os resultados indicaram composições isotópicas típicas de carbonatos precipitados em ambiente marinho restrito, metamorfizados e de idade proterozóica, enquadrando-se também na faixa admitida para magnesititos do tipo Veitsch. Indicaram ainda maior homogeneidade nas bacias formadoras de carbonatos hipermagnesianos, com contribuição de água doce e presença de fermentação anaeróbica de matéria orgânica e/ou maiores pHs. O comportamento isotópico diferenciado entre dolomititas e magnesititas coexistentes indicou tanto diferentes equilíbrios isotópicos em sua formação como ausência de completa homogeneização isotópica.

Foram encaminhadas 10 amostras, selecionadas como anteriormente descrito, para a obtenção da razão inicial do estrôncio. Os resultados mostraram-se extremamente variados e alterados frente à razão inicial esperada, não permitindo interpretações paleo-ambientais e indicando ação de fluidos hidrotermais ricos em ^{87}Sr radiogênico. A inexistência de correlação entre as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ e Mg/Ca indicou independência entre os processos concentradores de Mg^{2+} e ^{87}Sr . A ampla variação das razões isotópicas sugeriu uma ação localizada dos fluidos hidrotermais, ocasionando homogeneização isotópica pontual deste elemento, para o que devem ter contribuído os baixos teores em que se apresenta.

O conjunto dos dados obtidos e a análise da literatura permitiu a proposição de um modelo genético esquemático para os magnesititos estudados, onde se prevê precipitação prévia de carbonatos menos magnesianos em ambiente marinho e marinho restrito, localmente evaporítico, seguindo-se a formação de magnesititos em bacias ainda mais restritas, supra-tidais e com influência de água doce continental, por precipitação e enriquecimento em Mg^{2+} no ambiente sedimentar, por maturação de precipitado.

ABSTRACT

The study area comprises the Campo de Dentro magnesite mine and its surroundings, located at Serra das Éguas, near the town of Brumado, Bahia. The deposit has a lens-shaped morphology, hosted by dolomitic and calc-silicate rocks. These sequences were interpreted as chemical and pelitic meta-sediments of shallow waters, deformed and metamorphosed under amphibolite facies, with amphibolite intercalations, probably representing basic meta-volcanics. They belong to the Serra das Éguas Group, representing the upper unit of the Brumado Complex. Although geochronological data are scarce, a Lower Proterozoic age is accepted.

The methodology of this research was based on the chemical characteristics of the carbonate fraction of the rocks and on the isotopic composition of carbon, oxygen and strontium. Sampling comprised chemical and physical variations of dolomite and magnesite rocks, carried out in drilling cores, after description and analysis for major elements. Only 11 samples came from outcrops, from a total of 306 samples.

The chemical composition of rocks was studied according to genetic characteristics of the magnesites. A controlled acidic attack was done, solubilizing only the carbonate fraction of the samples. Chemical contaminations due to pelites was therefore avoided. The elements Al, B, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V and Zn were analyzed by ICP and K and Na by AAS. From these elements, Co, Pb and Ti could not be analysed due to amounts below to the detection limit and Ga, Na and U due to technical problems. F was analysed using the method of selective ion. The insoluble residue was calculated stoichiometrically and values were attributed to the granulation, from an arbitrary scale, to verify possible correlations.

This data set was compared with the ratio Mg/Ca, using binary diagrams, with no correlation in most of the cases. Using samples clustered according to ranges of the Mg/Ca ratio, trends for all the elements were established, except for B and Cu, as well as for the granulation and the insoluble residue. The amounts of these variables was seen to decrease with an increase in the Mg/Ca ratio, what was interpreted as the result of the decrease in the availability of several ions in the parent-water, due to previous precipitation and to dilution in the solution, together with a greater efficiency in the maturation process of the precipitate. For P an inverse situation occurred, showing that it remained in solution

whereas Ca-rich carbonates precipitates. In Mg-rich basins P precipitates due to a greater pH and biological activity. The data set also showed greater homogeneity and specificity of conditions in the formation of magnesites, rather than in the formation of the dolomitic country rocks.

Sixteen samples were selected for carbon and oxygen isotopic analysis, representing the variation range for the Mg/Ca ratio and the granulation. A sequential attack was carried out, according to the mineral phase (1st-calcite, 2nd-dolomite and 3rd-magnesite), changing time and temperature of the reaction with H₃PO₄ at 100%. The results revealed isotopic compositions typical of carbonates precipitated in a restrict marine environment, metamorphosed and of Proterozoic age. The magnesites can be included in the range proposed for Veitsch-type magnesites. A greater homogeneity in the hyper-magnesian carbonate basins was also indicated by the results, with fresh water contribution and the occurrence of anaerobic fermentation of organic matter and/or greater pHs. Comparison of the isotopic characteristics of co-existing dolomites and magnesites revealed different isotopic equilibrium and absence of isotopic homogeneity.

Ten samples were analysed for establishing the initial Sr ratio. The results reflected the action of radiogenic ⁸⁷Sr-rich hydrothermal fluids, being therefore not appropriate for paleo-environmental interpretation. The inexistence of correlation between the ratios ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and Mg/Ca showed independence between the Mg²⁺ and ⁸⁷Sr concentration processes. The wide variation of isotopic ratios is suggestive of a localized action of hydrothermal fluids, causing punctual homogeneization of this element, towards which its low concentration may have contributed.

The results allowed the proposition of a genetic model for the studied magnesite. The model comprises an early phase of precipitation of calcitic and dolomitic carbonates, in a marine and restricted marine environments, locally evaporitic. This phase is followed by the formation of magnesites in even more restricted basins, supra-tidal and with the influence of continental fresh water. The formation of these magnesites occurred by precipitation and enrichment in Mg²⁺ in the sedimentary environment due to maturation of the precipitated.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A origem dos depósitos de magnesita encaixados em sedimentos vem suscitando discussões há mais de um século (Pohl & Siegl, 1986), iniciadas pouco depois da descoberta dos primeiros depósitos na região de Veitsch, Austria, e de sua aplicação na indústria de refratários (Veitscher Magnesitwerck, 1966). Estas discussões evoluíram, em alguns casos, para polêmicas apaixonadas, como entre Niinomy (1925, 26) e Nishihara (1926, 28) e na revisão feita por Llarena (1965).

As causas para uma polêmica tão longa estão na originalidade genética deste tipo de mineralização: embora havendo um claro controle por ambientes sedimentares específicos, as feições de substituição de dolomita por magnesita são também comuns. Ao considerarem duas hipóteses excludentes (sin-sedimentar e epigenética-hidrotermal) os pesquisadores constataram que, com a evolução dos conhecimentos, acumulavam-se dados que suportavam ora uma ora outra hipótese. Apenas nos últimos anos (Siegl, 1984 apud Pohl & Siegl, 1986; Pohl & Siegl, 1986; Velasco et al., 1987; Pohl, 1989; Schulz & Vavtar, 1989 e Frimmel & Niedermayr, 1990) firmou-se uma terceira hipótese (sin-sedimentar/diagenética precoce), que procura explicar os dados que suportam as duas hipóteses atrás referidas.

A evolução da abordagem metodológica do problema permite uma divisão em três fases: inicialmente as discussões davam-se basicamente a nível de afloramento, passando a nível de bacia com Nishihara (1928) e, nas últimas duas décadas, utilizando técnicas de laboratório mais elaboradas, bem como informações obtidas em ambientes sedimentares atuais e pré-atuais formadores de magnesita.

Nos estudos recentes sobre depósitos de magnesita vem se utilizando intensivamente os isótopos estáveis do carbono e oxigênio (Velasco et al., 1987; Aharon, 1988; Zhang, 1988 e Kralik et al, 1989) e, mais raramente, do estrôncio (Frimmel, 1988; Kralik, 1989 e Frimmel & Niedermayr, 1990).

A composição em elementos-traço não tem sido abordada, podendo-se citar apenas Quéméneur (1974), e ainda assim com resultados desencorajadores. Pohl (1989) entretanto, sugere que sua aplicação a nível de distrito ou depósito mineral deveria ser melhor explorada.

A escolha dos métodos utilizados nesta pesquisa fundamentou-se na literatura específica moderna (isótopos estáveis do carbono, oxigênio e estrôncio) e numa abordagem particular da composição em elementos maiores, menores e traços, baseada em princípios de química analítica. A aplicação do trabalho de Schulz & Vavtar (1989) não foi possível pelas características do depósito estudado (Mina de Campo de Dentro), menos preservado que o de Weissenstein, a partir do qual foi elaborado o trabalho daqueles autores. Dada a independência e a diversidade das metodologias utilizadas, o trabalho foi estruturado em capítulos autônomos, onde se discute desde a essência do método e trabalhos anteriores até os resultados obtidos e sua interpretação.

Apesar do País ser um importante produtor deste bem mineral e serem conhecidos grandes depósitos nas regiões de Orós (Estado do Ceará), Sento Sé e Brumado (Estado da Bahia), não tem sido publicados trabalhos a respeito.

Em sua essência o trabalho visa atingir os seguintes objetivos:

- Definir o tipo de depósito de magnesita em que se classificam os depósitos da Serra das Éguas, tema ainda não abordado na literatura.
- Aprimorar o conhecimento dos processos formadores do magnesitito de Campo de Dentro através do estudo de seu quimismo e propor um modelo genético.
- Aprimorar a abordagem metodológica específica a estudos genéticos de magnesititos, utilizando instrumental disponível na Universidade de São Paulo.

1. ÁREA DE ESTUDO

Localização e acessos

A área de estudo, Mina de Campo de Dentro, localiza-se a $14^{\circ} 12'$ Sul e $41^{\circ} 42'$ Oeste, na porção nordeste da Serra das Éguas e próxima à cidade de Brumado, Estado da Bahia (figura 1.1).

A Mina estudada situa-se a cerca de 10 km a norte da cidade de Brumado e o acesso é feito pela rodovia estadual Ba 148 e por estradas de terra em bom estado de conservação. Brumado é ligada a Vitória da Conquista pela rodovia Ba 048, onde há entroncamento com a rodovia federal BR116.

Figura 1.1- Localização da cidade de Brumado. Modificado de Inda e Barbosa (1978).

Relevo, clima, vegetação e solos

A Serra das Éguas possui um relevo de "Serras Altas" (Moraes et al., 1980), caracterizado por elevações alinhadas, de topos aplainados (900-1100 metros de altitude) e escarpas abruptas, enquanto os terrenos em torno compõem um relevo colinoso, pobremente a não orientado, com altitudes variando entre 500 e 700 metros.

O clima da região de Brumado, de acordo com o Atlas Climatológico do Estado (SEPLANTEC, 1978 apud Moraes et al., 1980), é semi-árido pela classificação de Koppen e Thornwaite e, pela de Gaussen, caracteriza uma região Xeroquimênica-Termoxeroquimênica, com período de seca de 5 a 6 meses, no inverno. As temperaturas são altas e as precipitações anuais inferiores a 700mm.

A vegetação é do tipo caatinga, condicionada pelo clima semi-árido, da mesma forma que os solos, que tem seu perfil pobremente desenvolvido e refletem, geralmente, as litologias subjacentes.

CAPÍTULO 2

CONTEXTO GEOLÓGICO

1. GEOLOGIA REGIONAL

1.1- Introdução

Os depósitos de magnesita da Serra das Éguas foram objeto de estudos descritivos por parte de Moraes Rêgo (1932 apud Bodenlos, 1954), Barbosa (1943) e Mello Jr. (1943). Bodenlos (1954) foi o primeiro a estudar sistematicamente a sequência aflorante na Serra das Éguas, sem, entretanto, dedicar atenção às litologias da parte basal da sequência e tão pouco a seu embasamento.

Posteriormente a região foi abordada em estudos regionais por vários autores, como Mascarenhas et al. (1975), Pedreira et al. (1975), Mascarenhas et al. (1976), Moraes et al. (1980), Sabaté & Marinho (1982), Lima et al. (1984), Mascarenhas et al. (1984) e Cordani et al. (1985).

O conhecimento geológico é ainda incompleto, refletindo a complexidade de sequências arqueanas e proterozóicas, submetidas a eventos metamórficos superpostos.

1.2- Lito-estratigrafia

A região situa-se no Cráton de São Francisco, sobre o qual desenvolveram-se coberturas do Arqueano/Proterozóico Inferior (Complexos de Brumado e Licínio de Almeida), do Proterozóico Inferior (Complexo Contendas-Mirante), do Proterozóico Inferior/Médio (Unidade Bate-Pé) e Médio/Superior (Supergrupo Espinhaço), bem como intrusões proterozóicas diversas e sedimentos detríticos do Terciário-Quaternário (Inda & Barbosa, 1978 e Cordani et al., 1985).

Cordani et al. (1985), retomando basicamente o empilhamento proposto por Inda & Barbosa (1978) e apresentando um importante conjunto de informações geocronológicas, propõem para a região a estratigrafia apresentada junto ao esboço geológico da Figura 2.1.

Tendo em vista o caráter desta pesquisa, extremamente limitada em termos geográficos, não serão abordadas as unidades que não tenham relação direta com a sequência estudada. Assim, o embasamento arqueano é apresentado em suas características gerais brevemente apresentadas e o Complexo de Brumado, particularmente na sequência aflorante na Serra das Éguas, é discutido com maior ênfase.

Embasamento Arqueano

O embasamento do Complexo de Brumado compreende litologias do fácies Anfibolito e Granulito, dadas por diatexitos, metatexitos, quartzitos, gnaisses e intrusivas diversas (Inda & Barbosa, 1978). Estes terrenos, ainda em sua maior parte indivisos, podem ser agrupados, segundo Cordani et al. (1985), em gnaisses de alto grau e granulitos do Complexo Jequié, em gnaisses de médio grau e em rochas graníticas e granitóides.

Na área de ocorrência do Complexo de Brumado o embasamento é dado por gnaisses de médio grau e migmatitos, de idade suposta arqueana, com a geocronologia indicando dois eventos metamórficos presentes. Assim, as idades Rb/Sr de 1810 ± 61 Ma são provavelmente devidas a processos associados à orogenia transmazônica, enquanto as idades K/Ar indicam para a região uma completa perda de argônio durante o Brasiliano, com o resfriamento se dando em torno de 0,6 Ma (Cordani et al., 1985).

Para o embasamento da Sequência Contendas-Mirante, possivelmente correlacionável ao do Complexo de Brumado, os dados geocronológicos são mais numerosos. Cordani et al. (1985), utilizando dois diferentes sistemas isotópicos (Rb/Sr e Pb/Pb) obtiveram idade de 3,43 G.a. para o tonalito de Boa Vista, onde posteriormente Sato (1986) obteve uma idade modelo Sm/Nd de 3,76 G.a., confirmando a antiguidade das rochas.

Complexo de Brumado

O Complexo de Brumado recebeu diversas denominações pelos autores que aí trabalharam, os quais também lhe conferiram diferentes abrangências. Entre as denominações sugeridas, pode-se citar Complexo de Brumado (Pedreira et al., 1975), Complexo Ibitira-Brumado (Inda & Barbosa, 1978), Complexo Metamórfico de Brumado

LEGENDA

Sedimentos Cenozóicos.	Proterozóico Inferior. Complexo Contendas-Mirante.
Proterozóico Superior. Grupo Una.	Proterozóico Inferior/Arqueano. Supracrustais. A-Umburanas; B-Brumado; C-Guajeru
Proterozóico Médio / Superior. Supergrupo Espinhaço.	Arqueano. Rochas graníticas e granitóides.
Proterozóico Médio(?). Supracrustais Bate pé.	Arqueano. Gnaisses e migmatitos de médio grau.
Proterozóico Inferior. Granitos intrusivos.	Arqueano. Gnaisses e granulitos de alto grau. Complexo Jequié.

Figura 2.1- Mapa Geológico simplificado da região, com localização da área de estudo (modificado de Cordani et al. 1985)

(Marinho et al., 1980) e Complexo Brumado-Urandi (Moraes et al., 1980). Optou-se pela denominação "Complexo de Brumado" pelo critério de antiguidade e porque esta localidade contém a seção tipo.

O Complexo de Brumado compreende quartzitos, xistos, filitos, calcários, dolomitos, magnesitas, itabiritos, anfibolitos e gnaisses. Tendo sido estudada a nível de reconhecimento, esta unidade não dispõe de arranjo litoestratigráfico estabelecido. Assim, Moraes et al. (1980) agruparam litologias de ocorrência geográfica variada, não havendo critério estratigráfico.

A distribuição geográfica do Complexo de Brumado está apresentada na figura 2.2.

Figura 2.2- Distribuição geográfica do Complexo de Brumado. Extraído de Inda & Barbosa (1978).

Silveira et al. (1979 apud Marinho et al., 1980) dividiram o Complexo de Brumado, na região de Umburanas, em duas unidades informais, com a Inferior sendo representada

por serpentinitos e xistos ultramáficos e a Superior por xistos, calciossilicáticas, marmores, metavulcânicas ácidas a intermediárias, metabasitos, formações ferríferas bandadas e quartzitos. Já Mascarenhas et al. (1984) consideraram a sequência aflorante na Serra das Éguas como uma unidade superior do Complexo de Brumado, denominando-a de **Grupo Serra das Éguas**.

Pedreira et al. (1975) encontraram, nas proximidades da localidade de Esperança, relações de contato que mostram estar o complexo em questão situado estratigraficamente entre o "Complexo Metamórfico-Migmatítico" (Arqueano?) e os metassedimentos de Supergrupo Espinhaço (Proterozóico Médio a Superior). As informações geocronológicas resumem-se a uma idade Rb/Sr de 2350 Ma (Marinho et al., 1979) em rochas riolíticas e de 2185 Ma, pelo método Rb/Sr, em xistos do Complexo Umburanas, considerado de igual idade (Cordani et al., 1985).

Grupo Serra das Éguas

Este grupo é representado por uma sequência metassedimentar com dolomitos, magnesititos, calciossilicáticas, quartzitos formações ferrífera e intercalações de anfibolit, prováveis metavulcânicas. Apesar da grande importância dos depósitos de magnesita, as informações geológicas são muito escassas, resumindo-se, na sua essência, ao trabalho de Bodenlos (1954) e pequenos acréscimos de Moraes et al (1980).

De acordo com Bodenlos (1954), as rochas do Grupo Serra das Éguas, na serra homônima, estão dobradas em uma grande sinforma com direção geral N 20 E, com o eixo mergulhando fracamente para Sul na porção norte e para Norte na porção sul, numa estrutura tipo canôa (braqui-sinforma).

O reconhecimento de estruturas menores é frequentemente dificultado pela ausência de acamamento visível nas rochas carbonáticas. Quando as litologias o permitem, entretanto, verificam-se dobramentos fechados. Os mergulhos são geralmente de alto ângulo.

COLUNA ESTRATIGRÁFICA		LITOLOGIAS	IDADES	
COMPLEXO DE BRUMADO	GRUPO SERRA DAS ÉGUAS		Quartzitos ferruginosos, itabiritos, xistos	?
		Quartzitos ferruginosos escuros
		Quartzitos finos, brancos a cinza-azul
		Dolomitos, lentes de magnesita (ma) e quartzito, calciossilicáticas, anfibolitos e talco	
INDIFERENCIADO		Dolomitos, xistos, calciossilicáticas, formações ferríferas bandadas e anfibolitos	- 2,35 Ga
	Gnaisses, quartzitos, filitos, xistos, mármore, itabiritos, anfibolitos, calciossilicáticas, metavulcânicas ácidas a intermediárias, metabasitos e formações ferríferas bandadas		
EMBASAMENTO ARQUEANO		Metatextos e diatextos indiferenciados	3,4 Ga	

Figura 2.3- Coluna Estratigráfica esquemática do Grupo Serra das Éguas, aflorante na serra homônima, da unidade basal do Complexo de Brumado e do embasamento arqueano. (Bodenlos, 1954; Moraes et al., 1980 e dados desta pesquisa).

- Sequência dolomítica

A sequência inicia-se com uma sub-unidade basal, representada por xistos, formação ferrífera, mármore dolomítico e calcítico impuro, calciossilicáticas e anfibolitos. Na subunidade superior ocorrem mármore dolomítico e dolomítico magnesianos, com lentes

de magnesititos e lentes e bolsões de talco, bem como calciossilicáticas, quartzitos, anfibolitos e veios e lentes de tremolita.

Em geral os dolomitos são sacaróides e de coloração cinza-claro, embora as cores rosa e creme sejam também comuns. A granulação varia de 0,2 a 1,5mm e os grãos são anhedrais.

Leitos de quartzitos, de rochas calciossilicáticas e de rochas carbonáticas impuras são os únicos remanescentes do acamamento. Localmente há ocorrência de delgados leitos de tremolita-actinolita, que também podem representar o acamamento.

De acordo com Bodenlos (1954), a espessura real da unidade dolomítica é difícil de ser calculada, mas, na localidade do Vale do Coité estimou um mínimo de 450 metros. Em outros locais, devido à repetição de camadas, a espessura aparente pode chegar a 4.000 metros, como nos vales do Bate-Pé e Pirajá.

Moraes et al. (1980) citam que estas rochas, além da fração carbonática dominante, portam anfibólios da série tremolita-actinolita e, mais raramente, diopsídio e clorita, enquanto que opacos, quartzo, biotita, epidoto, flogopita, moscovita, olivina e feldspatos podem ocorrer subordinadamente. Estes autores afirmam que estas rochas estão intimamente associadas a metaultrabásicas e metabásicas, aventando a hipótese de serem, em grande parte, originadas pela carbonatação progressiva de piroxênios calco-magnesianos.

As lentes de magnesitito apresentam a mesma dificuldade para a determinação das espessuras reais. A partir de dados de afloramentos isolados Bodenlos (1954) calculou espessuras aparentes desde 20 metros na ocorrência de Fábrica a 810 metros na de Pirajá e comprimentos desde várias centenas a poucos milhares de metros. Dados mais recentes (Radambrasil, 1981) citam 150 metros como espessura máxima das lentes.

Bodenlos (1954) não discute os contatos dos magnesititos com suas encaixantes dolomíticas mas cita que não há, no geral, diferenças importantes tanto na cor como na granulação. O mesmo ocorre com lentes dolomíticas encaixadas em magnesititos.

- Quartzitos

A unidade superior do Grupo Serra das Éguas consiste basicamente de quartzitos, passíveis de subdivisão em 3 unidades menores. A porção basal possui uma espessura de 20

metros, compondo-se de leitos maciços de 0,5 a 2 metros de espessura, com granulação muito fina e coloração branca ou cinza, mais raramente, rosa e amarelo e, localmente, cinza-aço.

Recobrando os quartzitos da base, ocorrem quartzitos mais escuros, com várias centenas de metros de espessura, compostos por leitos individualizáveis de 5 a 15 centímetros de espessura. Os quartzitos superiores, encimando a sequência, contém itabiritos, com bandas de quartzo e hematita de espessura individual entre 1 e 5 centímetros, bem como intercalações de finos leitos de quartzo-biotita xisto e quartzo-clorita xisto. O conjunto destas três unidades é considerado por Moraes et al. (1980) como epimetamórfica e estes autores aventam a possibilidade de haver uma discontinuidade com a sequência inferior, dada a diferença de grau metamórfico.

-Rochas magmáticas

Sempre de acordo com Bodenlos (1954), as únicas rochas intrusivas são diques de anfibolito verde, embora também ocorram raros e pequenos diques de riolito. Os corpos de anfibolito possuem de 0,5 a 20 metros de espessura e comprimentos variando de poucas dezenas a 500 metros. Prioritariamente estão encaixados em dolomitos, embora sejam também frequentes em magnesititos.

Os anfibolitos compõem-se de hornblenda verde, algum oligoclásio e quantidades menores de albita, ortoclásio e microclínio e, como acessórios, berilo (esmeralda) e zircão. Embora a maior parte destas rochas sejam maciças, localmente ocorrem com estrutura gnáissica. Moraes et al. (1980) se referem a anfibolitos com textura blastodiabásica, constituídos principalmente por plagioclásio andesínico e hornblenda.

No geral não há evidências de metamorfismo de contato, mas na localidade de Pirajá ocorre uma auréola de biotita com 10 centímetros de espessura em contato de anfibolito com dolomitos encaixantes (Bodenlos, 1954).

2. GEOLOGIA LOCAL

A área de estudo situa-se na borda nordeste da Serra das Éguas, englobando a Mina de Campo de Dentro e arredores. Afloram, como embasamento, gnaisses e anfibolitos do Complexo de Brumado (unidade basal), bem como parte da sequência sotoposta do Grupo Serra das Éguas.

As informações que se seguem foram obtidas em relatórios internos da Ibar Nordeste S/A, complementados pelo autor e pelas descrições e interpretações petrográficas de Coutinho (1985). As espessuras citadas no texto foram medidas em planta, sendo relativamente próximas da real, uma vez que os mergulhos são invariavelmente de grande ângulo.

A figura 2.4 mostra um perfil geológico esquemático da área estudada, obtido a partir do Esboço Geológico (elaborado pela equipe técnica da Ibar Nordeste S.A. com participação do autor e presente no Anexo 1) e de informações complementares de sondagens. A descrição das litologias será sempre referenciada a esta figura, para melhor visualização.

Figura 2.4- Perfil geológico esquemático da Mina de Campo de Dentro e arredores. 1- gnaisses; 2- xistos; 3- rochas carbonáticas impuras; 4- calciossilicáticas (formação ferrífera bandada); 5- rochas carbonáticas impuras; 6- magnesitito; 7- rochas carbonáticas impuras; 8- calciossilicáticas e rochas carbonáticas impuras; 9- rochas carbonáticas talcosas. AF- anfibolito; ESC- escapolita.

O contato dos gnaisses e anfibolitos do embasamento com as rochas do Grupo Serra das Águas parece ser tectônico, como indicam evidências de campo. Em lâminas delgadas observaram-se fenômenos de cataclase e milonitização. Os xistos da unidade 2, com cerca de 45 metros de espessura, contém intercalações ricas em magnetita e outras mais maciças de sillimanita-fels e biotita-granada-estaurolita-fels.

Coutinho (1985) sugere serem estes xistos rochas metassedimentares de material argiloso com contribuição de chert. Não há evidências de migmatização e o pacote se mostra concordante com a sequência sotoposta.

Sobre os xistos há um corpo concordante de anfibolito de quase 5 m. de espessura e continuidade lateral observada por mais de 100 metros, recoberto por uma sequência de rochas carbonáticas impuras, heterogêneas, bandadas a laminadas, com espessura entre 50 e 70 metros. O bandamento ou laminação é dado pela alternância milimétrica a centimétrica de carbonatos predominantemente calcíticos com lâminas silicosas. Coutinho (1985) sugere uma origem por precipitação química alternada de chert e minerais carbonáticos, em águas rasas. Ocorrem, ainda, numerosas intercalações de anfibolito, geralmente delgadas e não mapeáveis na escala do trabalho, com composição química indicando uma origem magmática, sugerindo comporem vulcano-clásticas (Tabela 2.1).

PF	=	1,29	SiO ₂	=	38,13
Fe ₂ O ₃	=	13,58	Al ₂ O ₃	=	19,15
MgO	=	18,94	CaO	=	5,61
K ₂ O	=	0,33	TiO ₂	=	2,17
CoO	=	0,08	NiO	=	0,08
Cr ₂ O ₃	=	0,16	MnO	=	0,20

Tabela 2.1- Análise química de anfibolitos da Mina de Campo de Dentro, fornecida pelo laboratório da Níquel Tocantins S.A. (Grupo Votorantim).

A sequência seguinte é constituída de rochas calciossilicáticas com espessura de 50 metros, finamente laminadas e com intercalação de um corpo de anfibolito com 20 metros de espessura (unidade 4). Estas rochas laminadas assemelham-se a formações ferríferas bandadas, com camadas quase monominerálicas de quartzo granoblástico intercaladas com bandas compostas por quartzo, microclínio, hornblenda, turmalina, epídoto e opacos (possivelmente magnetita). Coutinho (1985) interpretou esta rocha como originada de sedimentos químicos mistos e impuros, alternando-se a deposição de chert + carbonatos e fração argilosa.

A sequência seguinte é de caráter predominantemente carbonático mas heterogênea tanto na relação Mg/Ca como na contribuição da fração silicática (unidade 5).

Inicia-se com uma sequência de 120 metros de espessura, de rochas dolomíticas bandadas e impuras, com alternância de bandas silicáticas com carbonáticas. A fração carbonática é predominantemente dolomítica, sendo mais calcítica na base e magnesiânica no topo. Esta unidade deve ter sido originada em águas rasas, sujeitas a alterações ambientais, como indicam o bandamento e heterogeneidade composicional. Sugere-se ter ocorrido a precipitação de carbonatos em fases de pHs elevados, com a sílica permanecendo em solução e se precipitando com a queda no pH. Há presença de anfíbolitos intercalados.

Nos últimos metros da unidade as rochas carbonáticas magnesianas são ricas em talco, raro ou ausente no restante desta sequência. Imediatamente abaixo deste horizonte talcoso há uma camada de escapolita com tulita subordinada, com 30 a 40cm de espessura e continuidade lateral observada por dezenas de metros. A escapolita sugere ambiente marinho evaporítico, sendo formada a partir do metamorfismo de argilas halíticas (Hietanen, 1963)

Recobrando a unidade anterior está o **magnesitito**, com espessura aproximada de 90 metros e constituído basicamente de magnesita-mármore (unidade 6). Estes possuem coloração cinza-claro a branca, localmente acinzentada e amarelada. Sua granulação varia desde 20u a 5mm, predominando 250u (conforme estudos tecnológicos feitos em Koln, pela Humboldt Wedag).

Os magnesititos são normalmente maciços e raramente variações na coloração tem continuidade lateral ou vertical. Ocorrem, entretanto, intercalações de minério cinzento com espessura métrica que podem ser acompanhadas por dezenas a poucas centenas de metros, sugerindo uma isoclinal apertada, com repetição das camadas. No geral os magnesita-mármore cinzentos são também mais impuros, com maior presença de silicatos e óxidos de ferro e, geralmente, menos magnesianos.

O mapeamento químico (Ca, Mg, Fe, Si, Mn, Al) sistemático das frentes de lavra mostra zonas delgadas e alongadas de teores semelhantes, dispostas concordantemente ao empilhamento litológico. Estas zonas, que individualizam diferentes tipos de minério (A, B e C, em ordem decrescente de qualidade), persistem por muitas dezenas a poucas centenas de metros (Anexo 2).

Os magnesita-mármoreos são monótonos petrograficamente, tendo como acessórios usuais talco, clorita, magnetita, pirita e, mais raramente, serpentina e olivina. Magnesititos impuros podem passar lateralmente a dolomita-mármoreos e a tremolita-dolomita mármoreos, com calcita, coríndon e clorita, e a quartzito calciossilicático, com diopsídio, escapolita, calcita, plagioclásio, turmalina, apatita e titanita.

O magnesitito é intercalado por um corpo tabular concordante de anfibolito, com espessura variando de 2 a 3 metros e continuidade de poucas centenas de metros, sem evidências de metamorfismo de contato.

O fato do magnesitito mostrar-se maciço sugere ter sido precipitado num ambiente homogêneo, em águas menos rasas que as sequências dolomíticas vizinhas. Os magnesititos impuros gradam para rochas menos magnesianas e carbonáticas, com presença de escapolita, sugerindo fácies sedimentares semelhantes às formadoras da unidade anterior, com águas mais rasas e ambiente localmente evaporítico sugerido pela presença de escapolita.

Em seções polidas de magnesititos elaboradas pela Humboldt Wedag, em Koln, na Alemanha Federal e tratadas com $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ pode se observar calcita secundária. A fotomicrografia 1 mostra calcita secundária preenchendo fraturas, e na fotomicrografia 2 cimentando grãos fraturados de magnesita. Observe-se que na fotomicrografia 1 a calcita está disposta em faces de clivagem da magnesita. A impossibilidade de identificar os indivíduos cristalinos que compõem a massa de magnesita deve-se ao tratamento utilizado nas seções.

No contato superior do magnesitito está um corpo concordante de anfibolito, com 4 metros de espessura. Recobrindo este anfibolito há uma sequência dolomítica impura, silicosa, frequentemente bandada, de coloração cinzenta e granulação predominantemente fina (unidade 7). Localmente concentrações de magnetita conferem orientação à rocha. Esta sequência aflora por cerca de 60 metros e tem em seu contato superior um espesso corpo de anfibolito negro (25 a 40 metros).

Recobrindo este anfibolito ocorrem rochas verdes silicosas bandadas, com fração carbonática variável, representadas por quartzitos calciossilicáticos e tremolita-dolomita mármoreos (unidade 8). Esta unidade, à semelhança da unidade 5, deve ter sua origem em sedimentos de águas rasas.

Segue-se nova sequência dolomítica com porções magnesianas mais puras e calcíticas mais silicáticas, bem como intercalações de anfibolito (unidade 9). Apresenta ainda importante contribuição de talco associado aos carbonatos.

A presença de vulcanismo básico, indicada pelos anfibolitos, possivelmente exerce influência na gênese das rochas carbonáticas. Esta influência, entretanto, não parece dar-se diretamente no aumento da razão Mg/Ca : há maior concentração de anfibolitos nas rochas dolomíticas. Uma ação indireta do vulcanismo, fornecendo Mg^{2+} e CO_2 ao sistema é provável e não deve ser descartada.

O talco deve ter se originado em dolomitos e magnesititos silicosos, uma vez que ocorre em bolsões e veios encaixados nestas rochas. Sua associação com anfibolitos, como sugerem Moraes et al. (1980), parece pouco provável, uma vez que não se encontrou qualquer associação de talco com aquela rocha.

Fotomicrografia 1- Seção polida de magnesitito da Mina de Campo de Dentro, tratada com $Al(NO_3)_3$. Calcita: cinza-médio; magnesita: cinza-claro, lisa.

Fotomicrografia 2- Seção polida de magnesitito da Mina de Campo de Dentro, tratada com $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Calcita: cinza-médio, com clivagem; magnesita: cinza-claro, lisa.

CAPÍTULO 3

TIPOS DE DEPÓSITOS DE MAGNESITA E A ORIGEM DOS DEPÓSITOS DO TIPO VEITSCH

1. TIPOS DE DEPOSITOS DE MAGNESITA

A magnesita é frequente como mineral acessório em rochas formadas nos mais variados ambientes geológicos. Assim, no ambiente sedimentar ocorre em evaporitos marinhos, lagos costeiros (com influência de água marinha) e sabkhas (extensas planícies costeiras, em regiões áridas, sujeitas à invasão de água do mar), bacias carboníferas, lagos salinos e "playas". Pode estar ainda presente em horizontes de solos evaporativos, em saprólitos sobre rochas ultrabásicas, em meteoritos, em rochas magmáticas (carbonatitos e sagvanditos), em auréolas de metamorfismo de contato, como ganga em depósitos hidrotermais e em rochas ultrabásicas carbonatizadas (Pohl & Siegl, 1986)

Contrastando com a frequência do mineral, são relativamente raros os depósitos de magnesita de grande porte e, exceto concentrações locais e de menor importância, há apenas dois tipos de depósitos conhecidos: Kraubath e Veitsch, respondendo este por mais de 90% das reservas mundiais (Pohl, 1989).

TIPO KRAUBATH

Pohl (1989) apresenta uma síntese sobre os depósitos deste tipo, que está resumida a seguir.

Os depósitos do tipo Kraubath (Redlich, 1909) compreendem veios, "stockworks" e corpos irregulares de magnesitito quase monomineralico (magnesita), encaixados em corpos ultramáficos (figura 3.1). Geralmente fazem parte de suítes ofiolíticas, como na Califórnia e no sudeste da Europa, mas ocorrências similares são também conhecidas em intrusões básicas estratificadas, como as do Complexo de Bushveld (África do Sul).

Nos veios a magnesita é criptocristalina e tem coloração branco-neve. São conhecidos corpos com espessura máxima de 45 metros e comprimento de até 4

quilômetros, com uma profundidade, na vertical, de até 300 metros. Normalmente a orientação dos veios segue o padrão de fraturamento regional. Nas paredes há sempre finas camadas de talco ou bandas de serpentina.

Os dados químicos disponíveis mostram baixos teores em cálcio e ferro, enquanto há variação considerável em SiO_2 . Os elementos-traço mostram teores elevados em Co e Cr, considerados como reliquias das rochas ultrabásicas originais. O conteúdo em Terras Raras é muito baixo, refletindo também a composição das rochas precursoras.

A composição isotópica do carbono e oxigênio é muito variada ($\delta^{13}\text{C}$ (PDB): -5 a -20‰ e $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW): 10 a 30‰), possivelmente devido à temperatura dos fluidos mineralizantes, uma vez que o fracionamento isotópico entre fluido e carbonato é fortemente dependente da temperatura.

Os modelos genéticos para a formação de magnesitas do tipo Kraubath são objeto de discussão quanto ao caráter supérgeno ou hipógeno/hidrotermal das soluções carbonatizantes. Ambas as hipóteses, entretanto, admitem serem as ultrabásicas a fonte do magnésio.

Atualmente é mais aceita uma origem hipógena/hidrotermal, onde soluções aquosas de temperatura moderada e baixa salinidade, ricas em CO_2 , alteram as rochas ultrabásicas por reações de hidratação e carbonatização (figura 3.1).

Os depósitos do tipo Kraubath estão concentrados principalmente no Mesozóico da Iugoslávia, Grécia e Turquia, mas outras ocorrências são conhecidas em complexos ultramáficos de várias idades, como por exemplo: Arqueano (Coolgardie, Austrália), Proterozóico (Arábia), Paleozóico (Kraubath, Áustria e Queensland, Austrália) e no Mesozóico (Califórnia).

Figura 3.1- Modelo de depósito de magnesita do tipo Kraubath, segundo um sistema epitermal raso (Pohl, 1989).

TIPO VEITSCH

De acordo com Pohl & Siegl (1986), os magnesititos do Tipo Veitsch foram definidos por Redlich em 1909, e compreendem longas e delgadas lentes estratiformes ou "stratabound" de magnesitito, encaixadas em sedimentos carbonático-clásticos de plataformas marinhas rasas (dolomitos, calcários, folhelhos negros e cinzas, arenitos e conglomerados). Não raramente há presença de vulcanismo básico.

O ambiente sedimentar caracteriza-se por grandes planícies de maré ou mares epicontinentais, com baías, bancos e áreas mais profundas, evidenciado pelas estruturas

sedimentares nos magnesititos e em suas encaixantes dolomíticas, como referido por Zhang (1988): estratificações plano-paralela, cruzada e oblíqua, marcas de onda, erosão intraformacional e gretas de contração. O clima associado é, provavelmente, semi-árido, com uma estação seca bem marcada, quando a evaporação desenvolve um importante papel.

Os magnesititos passam lateralmente a dolomititos, hospedados em sedimentos clásticos. Dentro do corpo carbonático, particularmente nas porções dolomíticas, é comum a presença de lentes de sedimentos clásticos. Nos dolomititos são frequentes estruturas estromatolíticas, como citam Valdiya (1968), Shevelev (1977), Pohl & Siegl (1986) e Zhang (1988).

Os minerais formadores de rocha são, usualmente, magnesita, dolomita, silicatos (talco, clorita), chert ou quartzo autógeno e matéria orgânica.

Os magnesititos possuem coloração variada: branca, cinza, negra, amarelada, avermelhada ou castanha. Embora predomine granulação grossa (que induziu diversos autores a utilizarem a denominação "magnesita cristalina"), podem ser muito finos, como no caso das magnesitas de Barton Farm, Zimbábue (Perry & Tan, 1972) e Weissenstein, Austria (Schulz & Vavtar, 1989).

O metamorfismo varia desde um grau muito tênue, inferior a xisto-verde, como em Eugui, na Espanha (Llarena, 1962) ao fácies anfibolito e até granulito, como em Snarum, Noruega (Pohl & Siegl, 1986).

A distribuição dos elementos maiores e menores entre os magnesititos e dolomititos adjacentes não mostra um padrão, exceção feita, evidentemente, ao cálcio e magnésio. Abonyi & Abonyiova (1981 apud Pohl & Siegl, 1986) encontraram, entretanto, padrões definidos para o Al e Si em depósitos eslovacos, da mesma forma que Guillou (1980) para o Fe.

Os magnesititos são muito pobres em elementos-traço, se comparados aos dolomititos encaixantes e de distribuição regional. Quéméneur (1974), em um estudo sistemático sobre os magnesititos dos Pirineus, concluiu que os elementos-traço aparecem como que diluídos nos magnesititos em relação aos dolomititos regionais. O Sr^{2+} , entretanto, ocorre em teores particularmente baixos. O espectro de variação dos teores em elementos-traço é muito grande entre os diferentes depósitos, impedindo generalizações a respeito (Pohl & Siegl, 1986).

Os padrões de Terras Raras de magnesititos e dolomititos são similares e característicos de sedimentos marinhos, sugerindo também ambientes de baixo Eh (Morteani et al., 1982, 1983).

Os dados de isótopos estáveis do carbono e oxigênio são compatíveis com uma origem marinha/marina restrita, com dolomititos e magnesititos estando em desequilíbrio isotópico (Kralik et al., 1989). Observa-se ainda um empobrecimento anômalo em $\delta^{18}\text{O}$ nos magnesititos em relação aos dolomititos encaixantes.

A maior parte dos dados sobre os isótopos do estrôncio expostos na literatura indica uma composição isotópica compatível com águas marinhas modificadas por águas meteóricas ou continentais ou como resultado de recristalizações metamórficas afetadas por fluidos associados a rochas continentais ricas em ^{87}Sr radiogênico (Frimmel, 1988, Kralik, 1989 e Frimmel & Niedermayr, 1990). Há ainda indicações de que a formação dos magnesititos e dolomititos realizou-se em diferentes equilíbrios isotópicos. Já os dados de Perry & Tan (1972) são compatíveis com a água marinha à época da formação do depósito de Barton Farm (Zimbabwe).

O fato de haver importantes similaridades entre os ambientes sedimentares formadores de magnesititos (lagunas, mares epicontinentais de águas rasas) sugere fortemente uma origem sedimentar, mas existe também a possibilidade de uma origem metassomática, por substituição de dolomititos por magnesita.

As reservas de magnesita deste tipo variam de poucos milhões a 50 milhões de toneladas, excepcionalmente de várias centenas de milhões de toneladas (Pohl & Siegl, 1986), podendo chegar a cerca de um bilhão de toneladas, como em Liaodong, China (Zhang, 1988).

Depósitos de magnesita do tipo Veitsch não são conhecidos na América do Norte e África e sua distribuição no tempo é bastante ampla, predominando do Arqueano ao Paleozóico.

Na literatura são poucos os modelos propostos de ambientes sedimentares formadores de magnesititos. Expõe-se a seguir (Figura 3.2) o modelo adotado por Pohl (1989), que se mostra adequado a diversos depósitos, particularmente do Paleozóico e Mesozóico, que possuem características mais evaporíticas.

Figura 3.2- Modelo de depósito de magnesita do tipo Veitsch, em ambiente evaporítico marinho de águas rasas, conforme Pohl (1989).

2-EVOLUÇÃO HISTÓRICA E DISCUSSÃO DAS HIPÓTESES GENÉTICAS DOS MAGNESITITOS DO TIPO VEITSCH

A controvérsia entre as hipóteses epigenética e singenética é antiga. Assim, Rumpf (1873) propôs uma origem parcialmente sedimentar para as magnesitas austríacas então conhecidas, sendo questionado por Koch (1893), que as considerava epigenéticas (Pohl & Siegl, 1986).

Os argumentos usados pelos seguidores de uma e outra hipótese genética baseavam-se, inicialmente, em dados de afloramentos, como sugere Guillou (1980) e pode ser exemplificado na polêmica acerca da origem das magnesitas da Manchúria entre Niinomy (1925,26) e Nishihara (1926). Nishihara (1928) procura estender a discussão para o nível de bacia. Este último autor, em seu trabalho de 1956, propõe um ambiente sedimentar formador dos magnesititos, baseando-se em dados de campo e de laboratório, fazendo correlações com lagunas norte-americanas atuais e com ocorrências de magnesititos espanhois. Neste modelo admite uma precipitação de magnesita em lagunas parcialmente isoladas, em um clima quente mas não necessariamente árido.

Ao longo dos últimos cem anos, numerosos trabalhos, particularmente europeus, vem apresentando dados e interpretações que suportam ora uma ora outra hipótese. Uma origem puramente sedimentar vem sendo descartada em função de numerosas evidências de processos de substituição, mesmo em depósitos onde o ambiente sedimentar foi notoriamente essencial na geração dos magnesititos.

A evolução da hipótese sedimentar para a sedimentar/diagenética precoce (sin-diagenética) não apresentou propriamente uma ruptura, mas uma adequação paulatina aos novos dados. Assim, a título de ilustração, pode-se mencionar o pesquisador espanhol Joaquim Gomez de Llarena, que de 1950 a 1972 publicou mais de uma dezena de trabalhos sobre as magnesitas pirenaicas, acumulando evidências a favor de uma origem sedimentar e nos seus últimos trabalhos reconheceu a existência de processos diagenéticos modificando os magnesititos.

O sistema Coorong (Austrália) começou a ser estudado na década de 1960 (Alderman & von der Borch, 1960, 61), onde foi possível observar a precipitação fracionada de carbonatos. Com a precipitação prévia de carbonatos ricos em cálcio, a

solução se torna progressivamente mais magnesiana em direção ao fundo do sistema deposicional. Posteriormente a comparação da associação de variações físico-químicas sazonais com a mineralogia do precipitado (von der Borch, 1965a) permitiu a introdução do conceito de que carbonatos coexistentes não são necessariamente cogenéticos.

O conceito de precipitação fracionada facilitou a compreensão de processos associados à gênese dos magnesititos e a elaboração de modelos adequados às informações geológicas de depósitos antigos, como fizeram Llarena (1962) para as magnesitas de Asturreta, Valdiya (1968) para as magnesitas do Himalaia da Índia e Doval et al. (1877) para as magnesitas espanholas de Lugo.

O estudo dos ambientes de sabkha, como os do Golfo Pérsico e, principalmente, o do sabkha tunisiano de El Melah de Zarzis, auxiliaram na elaboração de modelos para os magnesititos do País Basco espanhol por Quéméneur (1974).

Com o uso de dados isotópicos de carbono e oxigênio e, secundariamente, estrôncio, surgiu uma nova e importante fonte de informações para o estudo genético. Perry & Tan (1972) pela primeira vez utilizaram a metodologia para este fim no estudo das magnesitas arqueanas de Barton Farm (Zimbábue), concluindo serem formadas em ambiente evaporítico marinho.

Kralik & Hoefs (1978), baseados na composição isotópica do carbono, sugeriram um ambiente evaporítico para as magnesitas paleozóicas de Eugui, Espanha. Estes mesmos autores, ao encontrarem uma composição isotópica do oxigênio excessivamente leve, passível de explicação por ação de fluidos metamórficos, concluíram ter aquele magnesitito uma origem parcialmente epigenética. Nestes últimos três anos pesquisadores de diversas partes tem usado dados destes isótopos no estudo da problemática das magnesitas, tais como Velasco et al. (1987), Aharon (1988), Frimmel (1988), Zhang (1988), Kralik (1989) e Kralik et al. (1989).

Aharon (1988) conclui que as magnesitas proterozóicas de Rum Jungle (Austrália) tem uma origem epigenética, através da ação de águas conatas bacinais por ocasião de um evento metamórfico. Este autor encontrou, nas dolomitas e magnesitas de ocorrência nos magnesititos, composições isotópicas mais leves de carbono e oxigênio, se comparadas às das mesmas fases minerais em dolomitos. Além disso, constatou serem as magnesitas isotópicamente mais leves que as dolomitas coexistentes.

Já Zhang (1988), a partir de evidências geológicas diversas, particularmente estruturas sedimentares e fossilíferas, assume uma origem singenética e localmente diagenética para as magnesitas de Liaodong (antiga Manchúria). Considera ainda que as composições isotópicas do carbono e oxigênio encontradas, semelhantes às de Rum Jungle, são adequadas à idade, ambiente e grau de metamorfismo dos depósitos.

Kralik et al. (1989) apresentando novos dados isotópicos do carbono e oxigênio e uma revisão dos dados disponíveis sobre magnesitas de todos os tipos, concluíram que o carbono indica processos evaporativos para as magnesitas do tipo Veitsch. Para dados isotópicos do oxigênio dão pouca validade e os consideram fortemente controlados pelo grau do metamorfismo. Nos dados apresentados por estes autores nota-se que existem diferentes composições isotópicas para uma mesma fase mineral de amostras do mesmo depósito, por exemplo magnesitas em magnesititos versus magnesitas em dolomititos, o que sugere claramente controles outros que não o grau metamórfico.

Frimmel (1988) apresenta evidências de uma origem sin-diagenética para as magnesitas do Leste dos Alpes, dadas pelas composições isotópicas do estrôncio. Kralik (1989), utilizando a mesma metodologia, exclui a possibilidade de uma origem a partir de soluções não modificadas de fontes ultrabásicas, bem como uma origem puramente marinha.

Schulz & Vavtar (1989) apresentam um estudo petrográfico das magnesitas finas de Weissenstein, Áustria, sem utilizar dados isotópicos. Neste pequeno depósito a existência de magnesititos de granulação fina permitiu identificar diversas fases de magnesitas, desde as muito finas (fração lutítica), consideradas puramente sedimentares, até as secundárias, compostas por grãos mais grossos. A presença de leitos concordantes destas granulações indica controle deposicional mesmo para magnesitas consideradas secundárias. Há ainda porções em que tal variação é discordante, sugerindo uma cristalização mais tardia, ainda que pré-tectônica. Concluem que, independentemente do tipo de ambiente sedimentar, o magnesitito teve uma origem sinsedimentar, com as alterações diagenéticas não destruindo completamente as características originais.

Um aspecto de extrema importância para a compreensão dos processos genéticos de magnesitas em ambiente sedimentar é dado pelas evidências contrárias à hipersalinidade nos ambientes especificamente associados aos magnesititos. Llerena (1952) apresenta a existência de fósseis de crinóides de tamanho normal em magnesititos, observando que tais organismos são stenohalinos, ou seja, sobrevivem com suas características normais em uma pequena faixa de salinidade. Diversas outras evidências

surgiram posteriormente, sempre indicando características mais evaporíticas nas rochas encaixantes dolomíticas que nos magnesititos, tais como minerais típicos e gretas de contração. Tendo em vista que o ambiente como um todo é fortemente afetado por processos evaporativos, torna-se clara a necessidade de aporte de água hiposalina para as bacias formadoras de magnesititos, ainda mais que estas provavelmente se situam ao fundo de sistemas deposicionais, como no Coorong.

A esse respeito, é importante ressaltar que na última década surgiram diversos trabalhos sobre a importância da água subterrânea continental em processos formadores de carbonatos magnesianos e hipermagnesianos. O Coorong forneceu dados a respeito, como em von der Borch (1965a e 1976), Muir et al. (1980) e Rosen et al. (1988).

A presença de água continental diluindo as salmouras implica numa tendência de cristalização mais lenta e perfeita e em cristais mais puros, num fenômeno bem conhecido e descrito na química analítica. A partir desta constatação as composições isotópicas até então consideradas anômalas podem ser explicadas, da mesma forma que a pobreza em elementos-traço, a monotonia mineralógica, a maior granulação e, em certos casos, a cristalização em várias fases das magnesitas do tipo Veitsch.

A seguir é apresentado, de forma resumida, o desenvolvimento histórico das hipóteses genéticas dos magnesititos do tipo Veitsch. As informações foram compiladas por Pohl & Siegl (1986) e estão transcritas, com os acréscimos de Guillou (1970), Doval et al. (1977) e de trabalhos posteriores à elaboração daquela revisão.

Rumpf (1873)- hidrotermal/sedimentar em mares rasos

Koch (1883)- substituição metassomática de calcários e dolomitos

Redlich (1904)- Substituição aproximadamente singenética de carbonatos por fontes hidrotermais associadas com vulcânicas básicas.

Redlich (1911)- substituição epigenética de carbonatos por soluções possivelmente associadas a vulcanismo básico.

Leitmeir (1917 a,b)- precipitação direta de carbonatos magnesianos hidratados a partir da água do mar e possível substituição diagenética.

- Jenkins (1918)- substituição epigenética próxima a diques básicos.
- Bain (1924)- substituição epigenética de carbonatos a partir de soluções associadas a granitos.
- Mohr (1925)- perda de Ca^{2+} pela ação de soluções hidrotermais sobre dolomitos, durante o metamorfismo.
- Rosza (1925)- reação de $\text{CaCO}_3 + \text{MgCl}_2 = \text{MgCO}_3 + \text{CaCl}_2$ em ambientes evaporíticos marinhos.
- Niinomy (1925)- substituição epigenética de carbonatos a partir de soluções associadas a granitos.
- Petrascheck (1932)- substituição epigenética de carbonatos a partir de soluções ricas em MgCl_2 e associadas a magmatismo andesítico.
- Angel (1939)- substituição de carbonatos a partir da mobilização metamórfica por soluções magnesianas.
- Faust (1949)- de-dolomitização e dolomitização: soluções magnesianas derivadas de dolomitos afetados por metamorfismo de contato.
- Llarena (1950)- precipitação em lagunas salinas.
- Friedrich (1951)- magnesitização epigenética hidrotermal.
- Leitmeier (1953)- deposição direta de $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em lagunas evaporíticas; perda posterior de água, com alguma mobilização.
- Bodenlos (1954)- epigenética-hidrotermal, por soluções associadas a granodioritos.
- Leitmeier & Siegl (1954)- formação em lagunas salinas rasas, localmente remobilizadas durante metamorfismo posterior.
- Nishihara (1956)- precipitação em lagunas salinas rasas.
- Guitard (1958)- substituição epigenética hidrotermal de carbonatos.

- Rosenberg & Wills (1966)- soluções dolomíticas aquecidas por intrusões magnesitizando dolomitos.
- Valdiya (1968)- formação relativamente singenética em lagunas salinas.
- Guillou (1970)- precipitação em bacias marinhas restritas, rasas, antecedida de pré-concentração em magnésio.
- Mostler (1973)- magnesitização metamórfica; as soluções magnesianas com origem nos carbonatos regionais.
- Quéméneur (1974)- concentração singenética em ambientes evaporíticos.
- Doval et al. (1977)- origem sedimentar (como hidromagnesita) em lagunas ou lagos marginais, com possível participação de algas azuis na concentração de Mg^{2+} .
- Kralik & Hoefs (1978)- origem mista sedimentar-metamórfica, em ambientes evaporíticos.
- Haditsch & Mostler (1979)- magnesitização por soluções metamórficas clorídricas aquecidas acima de 350°C.
- Anfimov et al. (1980)- águas conatas formacionais metassomatizando dolomitos durante a catagênese, por perda de CO_2 próximo à superfície.
- Abonyi & Abonyiova (1981)- substituição metassomática em carbonatos pré-existentes.
- Morteani et al. (1982)- magnesitização metamórfica (a partir de dados de terras raras).
- Siegl (1984)- formação sedimentar diagenética em plataformas marinhas rasas com alta evaporação.

Velasco et al. (1987)- formação sedimentar/diagenética em lagunas salinas com alta evaporação; pouca alteração durante a deformação e metamorfismo regionais.

Aharon (1988)- substituição epigenética por águas conatas durante metamorfismo.

Pohl (1989)- formação sedimentar diagenética em evaporitos marinhos do tipo clorêto.

Schulz & Vavtar (1989)- precipitação e enriquecimento sin-sedimentar na lama carbonática; pouca alteração com o metamorfismo.

As hipóteses para uma origem epigenética de magnesititos apresentam questões gerais repetidas seguidamente na literatura e de difícil resposta:

- a origem do magnésio necessário para formar depósitos de grande porte, com centenas de milhões a mais de um bilhão de toneladas de magnesitito, como o caso de Liaodong, China.
- O destino do cálcio removido dos calcários e dolomitos pré-existentes, em quantidades também gigantescas.
- a redução do volume devido à substituição magnésio x cálcio, que é de 24% numa substituição total de calcita por magnesita. Tal redução volumétrica implicaria em claro registro, não observado em depósitos bem preservados, que apresentam delicadas estruturas sedimentares.
- o jamais descrito caminho percorrido pelas soluções magnesitizantes.
- a não identificação de elementos-traço discriminativos de tais soluções.
- a disposição concordante dos magnesititos e suas encaixantes e às intercalações de outras litologias.
- a similaridade de ambientes sedimentares associados a magnesititos de variadas idades, encontrados em quase todos os continentes.

A estas questões podem-se acrescentar outras específicas, como a presença de fósseis e/ou estruturas sedimentares bem preservados na jazida paleozóica de Navarra (Espanha), descritos, entre outros, por diversos trabalhos de Llarena e por Doval et al. (1977), o mesmo ocorrendo nos depósitos proterozóicos de Liaodong, China (Zhang, 1988) e Rum Jungle, Australia (Aharon, 1988).

Os argumentos que sugerem uma origem por metassomatismo são também frequentemente referidos na literatura, tais como:

- evidências de substituição de dolomita por magnesita.
- ocorrência de depósitos geograficamente próximos e em diferentes níveis estratigráficos, como nos Pirineus e no Paleozóico da Áustria.
- comportamento isotópico anômalo, particularmente do $\delta^{18}\text{O}$ dos magnesititos e da magnesita em particular, que é mais baixo que o esperado, considerando-se o fracionamento isotópico das fases minerais, desde que formadas em equilíbrio isotópico.
- inexistência de modelos sedimentares atuais capazes de gerar magnesititos singenéticos de dimensões comparáveis às dos depósitos antigos.
- granulação habitualmente mais grossa dos magnesititos em relação às rochas carbonáticas encaixantes.
- dificuldades na precipitação de MgCO_3 em condições habituais em ambientes sedimentares.

Na opinião do autor, estes argumentos são, de uma forma geral, passíveis de discussão:

- a substituição de dolomita por magnesita pode dar-se em escala local, não sendo raros os exemplos de substituição inversa, podendo ser explicados pela digestão do carbonato menos presente pelo dominante. Há mesmo exemplos de substituição de magnesita de origem sedimentar por epigenética por ação de metamorfismo (Zhang, 1988).
- ocorrências de magnesititos geograficamente próximas não são um argumento consistente. Afora o caso do Paleozóico Inferior da Áustria, em que os paleo-ambientes

não se mostram claramente definidos, o critério de semelhanças geológicas pesa muito mais que a simples proximidade geográfica.

- o comportamento anômalo dos isótopos do carbono e oxigênio é passível de ser explicado, como será feito na Capítulo 5.

- a granulação mais grossa que comumente se associa aos magnesititos pode ser explicada por uma cristalização mais lenta, conforme já sugerido diversas vezes na literatura e também pelos dados deste trabalho.

- a inexistência de ambientes sedimentares atuais capazes de formar magnesititos é também um argumento frágil, tendo em vista algumas das modificações porque passou o planeta.

- a dificuldade de se precipitar magnesita em larga escala, sob condições reinantes na superfície terrestre, é relativa e não impeditiva.

3- PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS RELACIONADOS À FORMAÇÃO DE CARBONATOS HIPERMAGNESIANOS E SUA EVOLUÇÃO GEOLÓGICA

Os parâmetros que potencialmente se relacionam à formação, em ambientes sedimentares, de carbonatos hipermagnesianos são o pH, Eh, pressão parcial de CO_2 ($P.\text{CO}_2$), reatividade do Mg^{2+} , razão Mg/Ca e a temperatura (Pohl & Siegl, 1986).

Embora Quéméneur (1974), Guillou (1980) e Pohl & Siegl (1986) tenderem a considerar apenas a razão Mg/Ca como essencial, parece claro que os fatores acima mencionados exercem uma razoável importância, exceto a temperatura, cujo papel é nulo na faixa admitida em ambientes sedimentares (Quéméneur, 1974). A figura 3.3 indica ser a temperatura também um parâmetro determinante, mas o diagrama deverá ser usado com cautela, uma vez que não há dados para razões Mg/Ca elevadas e que a extrapolação feita indica ser impossível a precipitação de magnesita em ambiente sedimentar, o que não se verifica.

Figura 3.3- Diagrama de equilíbrio calcita-dolomita-magnesita em função da temperatura e da razão Mg/Ca, segundo Johannes (1970 in Pohl & Siegl, 1986).

A razão Mg/Ca é sem dúvida o principal parâmetro, mas a $P.\text{CO}_2$ sabidamente controla o caráter magnesiano/cálcico de um precipitado carbonático para uma dada concentração salina, como pode se observar na figura 3.4.

Figura 3.4- Diagrama de fase do sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ em função do logaritmo da razão Mg/Ca e da P_{CO_2} , conforme Lippmann (1973).

Já o pH é um parâmetro menos utilizado, mas que se reflete claramente na reatividade do Mg^{2+} e na estabilidade do MgCO_3 , conforme se observa na figura 3.5. A esse respeito, observe-se que o pH dos lagos precipitadores de magnesita no Coorong (Austrália) é extremamente elevado (Alderman & von der Borch, 1965) bem como no sistema lagunar de Balkash, URSS (Llarena, 1962), o que é explicado por ser a menor reatividade do Mg^{2+} compensada pela saturação em CO_3^{2-} , que se apresenta em altos pHs.

O Eh pode ter uma importância indireta, uma vez que em ambientes euxínicos a ação de bactérias anaeróbicas sulforedutoras pode levar à substituição de gipso, $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, por huntita, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, como verificado no sabkha El Melah de Zarzis, na Tunísia (Pherthuisot, 1975 apud Guillou, 1980).

De acordo com Folk & Land (1975), a concentração e composição iônica da solução influenciam não só a mineralogia como o tamanho dos cristais e as fases estáveis e meta-estáveis. Em ambientes hipersalinos a precipitação de dolomita ordenada é dificultada tanto pela rapidez deste processo como pela alta concentração de íons estranhos, ao passo que, em salinidades reduzidas, é possível a nucleação e precipitação de dolomita mesmo em razões Mg/Ca próximas de 1. Concluem aqueles autores haver maior facilidade na formação de dolomita sedimentar em ambientes que alternem condições de hipersalinidade, ocasião em que a precipitação de compostos insolúveis de Ca^{2+} aumenta a

Figura 3.5- Diagrama de estabilidade do MgCO_3 em função do pH e do logaritmo da P.CO_2 ($T=25^\circ\text{C}$, concentração 3 molar NaClO_4), conforme Horn (1969 in Pohl & Siegl, 1986).

razão Mg/Ca , com condições de hiposalinidade, sem alteração daquela razão pela diluição.

A salinidade total também exerce influência na reatividade do Mg^{2+} , havendo tendência deste cátion formar compostos hidratados em soluções hiposalinas (Quéméneur, 1974). Em elevadas razões Mg/Ca e altos pHs, por outro lado, este efeito é minimizado, o que permite a precipitação de magnesita. Uma vez que carbonatos hidratados de magnésio passam a magnesita na diagênese, este aspecto tem pouca importância.

A questão da mineralogia dos precipitados de carbonato de magnésio mereceu estudos experimentais por parte de Kazarov et al. (1957 apud Hsu, 1967) e de Garrels et al. (1960, apud Hsu, 1967). O primeiro trabalho conclui ser a nesquehonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a fase estável de MgCO_3 à temperatura ambiente e pressão atmosférica normal, enquanto o segundo considera ser a magnesita. Na natureza, ao contrário do que afirmam estes autores, ocorre tanto magnesita como hidromagnesita ($\text{Mg}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nesqueonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e huntita ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) em sedimentos não litificados (Coorong).

Assim, os parâmetros com importância na formação de magnesita em ambiente sedimentar são a relação Mg/Ca , a $P.CO_2$, o pH, a salinidade total e, eventualmente, o Eh.

Ao longo do tempo geológico a pressão parcial de CO_2 , a composição salina e, possivelmente, a relação Mg^{2+}/Ca^{2+} da água do mar, sofreram alterações que controlaram a distribuição de magnésitos ao longo do tempo e que são discutidas a seguir.

- $P.CO_2$: o aparecimento de organismos de conchas calcárias no Cambriano, associada à invasão das terras emersas por vegetação superior no Devoniano, implicaram na fixação em larga escala do dióxido de carbono atmosférico e do dissolvido na água do mar (Guillou, 1980). Como reflexo desta alteração tornou-se mais difícil a precipitação química de carbonatos em ambientes sedimentares (figura 3.6), havendo também um deslocamento para o polo cálcico (figura 3.8). A evolução no tempo da composição das rochas carbonáticas da Plataforma Russa em direção ao pólo cálcico é talvez causada pelo aumento da pressão parcial de oxigênio, uma vez que o quimismo da água do mar parece ter sofrido menos alterações que a composição atmosférica (Holland, 1972).

-a salinidade das águas marinhas: a precipitação química de carbonatos pode ter sido favorecida antes do Cambriano pelo déficit em cloretos e sulfatos na água do mar, já que a presença destes ânions favorece o aparecimento precoce de sais por eles formados, em detrimento de carbonatos (Guillou, 1980). O aumento de cloretos e sulfatos foi inferido pelo aumento crescente no tempo de sua presença em sedimentos, em tendência inversa à dos carbonatos químicos (figura 3.6). Observe-se a concordância do surgimento de depósitos de calcários organogênicos e das séries salinas, em contraposição com o declínio da importância e virtual desaparecimento dos carbonatos "químicos".

-razão Mg/Ca na água do mar: embora Holland (1972) considere que o quimismo da água do mar tenha se mantido constante ao longo do tempo, há dados que indicam o contrário, como os teores em magnésio fixados nos carbonatos (Shevelev, 1977) e nas argilas (Guillou, 1980) da Plataforma Russa. Na figura 3.7 está apresentada a distribuição cronológica dos depósitos de magnesita e sua correlação com os teores em magnésio das rochas carbonáticas da Plataforma Russa. Observe-se que, embora a distribuição seja irregular e agrupada em três faixas do tempo geológico, há um claro declínio dos depósitos de magnesita e da relação Mg/Ca com o tempo. Já na figura 3.8, observa-se, em várias litologias das Plataformas Russa e Americana, que realmente houve uma variação da relação MgO/CaO ao longo do tempo geológico.

Figura 3.6- Variação de importância de alguns sedimentos ao longo do tempo geológico (simplificado de Guillou, 1980).

A atividade biológica parece estar associada à formação dos depósitos de magnesita, tanto a nível bacteriano como algal, uma vez que estas últimas, além de elevar o pH das águas, podem concentrar magnésio, como sugere Doval et al. (1977). A esse respeito Gebelein & Hoffman (1973) mostram que a alga azul atual *Schizotrix calcicola* pode quadruplicar em seus tecidos a razão Mg/Ca das águas em que vivem. Embora se trate de um organismo atual, justifica-se a observação porque as algas azuis não apresentaram evolução morfológica marcante desde o Proterozóico.

Figura 3.7- Distribuição cronológica dos depósitos mundiais de magnesita (a) e a evolução dos teores médios em magnésio das rochas carbonáticas da Plataforma Russa (b) (modificado de Shevelev, 1977).

Figura 3.8- Variação da razão CaO/MgO em argilas, areias e rochas carbonáticas ao longo do tempo, segundo Ronov (1964 in Fairbridge et al., 1967).

4- AMBIENTES SEDIMENTARES MARINHOS ATUAIS E SUB-ATUAIS FORMADORES DE MAGNESITA

Muller et al. (1972 apud Doval et al., 1977), a partir do estudo de sedimentos carbonáticos atuais em mais de 80 bacias, propõem um esquema geral para a formação de carbonatos de cálcio e magnésio tanto em meios lacustres como marinhos. Na figura 3.9, referente apenas a ambientes marinhos e marinhos restritos, observa-se que a formação de magnesita está associada a ambientes lagunares, a lagos marginais ou a sabkhas.

Figura 3.9- Comparação da mineralogia de carbonatos de diferentes ambientes (simplificado de Muller et al., 1972 in Doval et al., 1977)

Nos exemplos atuais e sub-atuais destes ambientes destaca-se, por sua importância, o Sistema lagunar-lacustre do Coorong (Australia), que parece fornecer maior número de parâmetros aplicáveis a magnesititos do tipo Veitsch, justificando a maior ênfase em sua abordagem. Para os ambientes de sabkha (El Melah e do Golfo Pérsico) está apenas sintetizada a revisão feita por Quéméneur (1974).

SISTEMA LAGUNAR-LACUSTRE DO COORONG

Na costa sul da Austrália, na Província South Australia, situa-se o sistema Coorong (figura 3.10), que se compõe de uma laguna perene, com cerca de 70 quilômetros de

comprimento, de uma laguna efêmera e de um conjunto de lagos efêmeros, distribuídos numa faixa de 40 quilômetros de comprimento, paralela à costa (von der Borch, 1965a)

Figura 3.10- O Sistema lagunar-lacustre do Coorong (Borch, 1965a)

A região do Coorong é dominada por um conjunto de dunas pleistocênicas, relativamente consolidadas, que avança pelo continente por dezenas de quilômetros. Apresenta-se em suave soerguimento há 70.000 anos. Com a regressão marinha formou-se o sistema de lagos, situados nos baixios inter-dunas, pouco acima do nível do mar atual (von der Borch & Lock, 1979).

A precipitação de carbonatos faz-se de forma ordenada, desde o pólo cálcico (aragonita) até o magnesiano (magnesita). Von der Borch (1965a) observou aragonita, calcita magnesiana, dolomita cálcica, dolomita (não ordenada e ordenada), huntita, nesqueonita, hidromagnesita e magnesita, dispostas nas seguintes paragêneses principais e sub-ambientes:

(1)-	Coorong permanente Coorong efêmero	calcita magnesiana aragonita
(2)-	Sul do sistema lacustre margens do Coorong efêmero	calcita magnesiana
(3)-	Lagos inferiores	calcita magnesiana dolomita cálcica
(4)-	Lagos superiores (geral)	dolomita ordenada
(5)-	Lagos superiores específicos 1	hidromagnesita aragonita
(6)-	Lagos superiores específicos 2	magnesita dolomita

A figura 3.11 apresenta uma seção esquemática dos vários sub-ambientes do Coorong.

Figura 3.11- Seção esquemática da região do Coorong, mostrando os vários sub-ambientes, sua relação com o nível do mar e a mineralogia dos precipitados (modificado de Quéméneur, 1974).

Independentemente da posição topográfica dos lagos inferiores e superiores, a sequência basal dos sedimentos químicos é sempre mais cálcica, passando a magnesianos nos horizontes superiores. Esta constatação, feita inicialmente por Alderman e von der

Borch (1961) e confirmada por trabalhos posteriores, foi interpretada como evidência de um caráter instável da magnesita e dolomita precipitadas, como por exemplo em Guillou (1980). Posteriormente foi verificado que estas variações mineralógicas devem-se ao caráter regressivo da região, que provocou uma evolução faciológica na vertical (von der Borch, 1976).

Em todo o sistema Coorong as águas são rasas, em torno de 1,8 metros na laguna e, no máximo, 0,5 a 1,0 metros nos lagos efêmeros, que permanecem secos alguns meses por ano (von der Borch, 1965a, 1976). O fundo dos lagos inferiores está no nível médio do mar e nos superiores até 1,5 metros acima. Nestes ocorre precipitação de magnesita (Botz & von der Borch, 1984).

O clima é tropical a mediterrâneo, com duas estações bem marcadas: verão quente (até 35°C) e semi-árido e um inverno temperado (até 0°C) e úmido. A pluviosidade varia entre 500 e 700mm/ano (von der Borch, 1976).

O regime hidrológico dos lagos efêmeros é complexo. A água pluvial drena de Sul para Norte. A água subterrânea migra de Leste para Oeste e está presente em dois aquíferos: um superior, livre e com fluxo muito lento, em calcários e areias calcárias de idade terciária e quaternária. O aquífero inferior é confinado e sob pressão, tendo no topo um aquíclode argiloso. Este último aquífero tem em sua zona de recarga rochas vulcânicas básicas e dolomitos e alimenta o superior através de fendas no aquíclode (von der Borch & Lock, 1979).

A cunha de água salina, de origem marinha e mais densa que a água doce continental, mistura-se com esta numa zona difusa, ao longo da costa, nas vizinhanças dos lagos. Na época da seca há um avanço da cunha salina e uma diminuição do ângulo da interface água marinha/continental. O processo de bombeamento gerado pela alta taxa de evaporação no verão provoca uma salinização dos aquíferos, gerando as salmouras que se formam no inverno subsequente (von der Borch & Lock, 1979).

No aquífero superior há uma importante variação das características hidrogeoquímicas, tanto no decorrer do ano como com a localização geográfica. Em termos regionais apresenta uma salinidade máxima equivalente à da água do mar e a mínima a 10% deste valor, do mesmo modo que a relação Mg/Ca, que tem seu máximo equivalente a da água marinha e seu mínimo 1/30 deste valor (von der Borch & Lock, 1979). Na região dos lagos, entretanto, a relação Mg/Ca das águas superficiais varia de 1 a

20 no decorrer do ano, devendo ser, nesse particular, similar com a das águas do aquífero superior, como demonstra von der Borch (1965b).

Apenas 4 lagos próximos ao Coorong efêmero e menores que os demais precipitam magnesita. Estão de 0,5 a 1,5 metros acima do nível do mar (Botz & von der Borch, 1984) e foram os primeiros a serem isolados pela regressão marinha (von der Borch, 1965a). Do Coorong efêmero herda a elevada relação Mg/Ca e dos demais lagos a influência da água doce continental. Alderman & von der Borch (1961) encontraram menores salinidades associadas à precipitação de magnesita, da mesma forma que Rosen et al. (1988), que mostram a associação de carbonatos mais magnesianos com menores salinidades, implicando em precipitação de hidromagnesita. Por outro lado, Botz & von der Borch (1984) encontraram clara correlação positiva entre as relações Sr/Ca e Mg/Ca, bem como com $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$, sugerindo maiores salinidades.

Botz & von der Borch (1984) definiram dois tipos de dolomita: um isotópicamente leve, precipitado sob influência de água continental modificada por evaporação, e outro pesado e contendo excesso de Mg^{2+} em sua estrutura (bem como presença de magnesita), que é possivelmente formado por dolomitização de aragonita, mineral que concentra os isótopos pesados do carbono e oxigênio. Também em dolomitos do Kwait foi encontrada a associação de dolomita pobre em cálcio com aragonita, sugerindo substituição diagenética (Gunatilaka et al., 1987).

Os lagos que precipitam magnesita assemelham-se aos que precipitam hidromagnesita e aragonita, distinguindo-se por possuírem intensa cobertura vegetal aquática. Estes vegetais, em particular a *Ruppia maritima* Linnaeus, através da fotossíntese, aumentam notavelmente o pH, que chega a 10,2 na época de maior crescimento das plantas (Alderman, 1965). Este autor não observou relações entre a variação do Eh e a mineralogia do precipitado, mas Rosen et al. (1988) aventam a possibilidade de bactérias anaeróbicas sulforedutoras reduzirem gipso para dolomita.

A precipitação dos carbonatos faz-se por contração do gel de $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ e MgCO_3 em agregados esféricos de 0,5 a 1,0 μ , que se precipitam como lamas carbonáticas com presença de matéria orgânica e forte cheiro de H_2S . Sílica também se precipita químicamente (von der Borch & Lock, 1979).

A ausência de minerais evaporíticos nos sedimentos destes lagos efêmeros é explicada por:

a) A lama carbonática exposta ao sol forma placas extremamente rígidas, enquanto que a halita, a última a se precipitar, mantém-se como um pó fino que é carregado pelos ventos.

b) A salinidade não é demasiado alta, como em evaporitos típicos e os teores em cálcio são baixos, uma vez que este cátion foi em grande parte precipitado no Coorong permanente e efêmero.

c) A ação de bactérias sulforedutoras pode reduzir o gipso a dolomita, liberando H_2S .

Em resumo, os aspectos mais importantes do Sistema Coorong são:

1) Formação de uma série de carbonatos, com mineralogia dependente das condições físico-químicas no momento da precipitação e da maturação do precipitado. Os carbonatos assim formados são coexistentes porém não cogenéticos.

2) A formação de magnesita está associada com soluções de alta relação Mg/Ca e alto pH.

3) Há influência da água doce na precipitação de carbonatos hipermagnesianos.

4) A composição isotópica sugere a existência de dois mecanismos formadores de dolomita, um pela dolomitização de aragonita e outro por precipitação direta.

A estes parâmetros, aparentemente simples, está contraposta toda uma complexidade fisiográfica, geoquímica, climática, hidrológica e biológica que, em associação específica, fazem precipitar carbonatos hipermagnesianos.

A aplicabilidade do modelo Coorong em complexos dolomíticos do Proterozóico vem sendo feita, como por von der Borch & Lock (1979) e Muir et al. (1980), que mostram similaridades ambientais e mineralógicas, concluindo não haver necessidade de climas áridos para a precipitação de dolomita. Da mesma forma diversos autores aplicam aspectos do Coorong em seus estudos sobre magnesititos antigos. Deve, entretanto, ser ressaltada a impossibilidade daquele ambiente gerar depósitos de magnesita de grande porte.

AMBIENTES DE SABKHA

SABKHA EL MELAH DE ZARZIS (Quéméneur, 1974)

O sabkha El Melah de Zarzis localiza-se na zona de lagunas que bordeja o Golfo de Gabes, no sul da Tunísia, ocupando uma planície de 150 km². A região é temporariamente inundada no inverno e não mais possui ligação em superfície com o mar.

Os sedimentos do sabkha compreendem duas sequências carbonáticas (Wurm e Flandrien), separadas por um delgado pacote flúvio-lacustre. No topo da sequência há sedimentos evaporíticos. Os dois horizontes carbonáticos não estão litificados, encontrando-se sob a forma de vasa (lama), podendo ser caracterizados por suas paragéneses:

	magnesita, huntita, gipso
Flandrien	aragonita, calcita, calcita magnesiana, dolomita calcita, dolomita, gipso
Wurm	aragonita, calcita calcita, dolomita, gipso

A sequência mais antiga (Wurm) é de ocorrência muito restrita, não tendo maior interesse. Os sedimentos do Flandrien tem uma espessura de 15 a 25m. e os carbonatos hipermagnesianos estão sob os evaporitos, no topo da sequência carbonática (figura 3.12). Esta camada hipermagnesianas é irregular, com 1 a 3m. de espessura, sendo constituída por lama negra e fétida ao centro da bacia e clara, quase branca, nas bordas. O lodo negro é composto por magnesita e o claro por huntita.

A origem dos carbonatos hipermagnesianos é principalmente sedimentar, como mostram os contatos nítidos e bruscos e a variação faciológica do centro para as bordas da bacia. Não é descartado enriquecimento pós-sedimentar em Mg, por ação de soluções de razão Mg/Ca extremamente elevada (de 25 a 120).

Figura 3.12- Seção geológica da parte oriental do sabkha El Melah, segundo Perthuisot (1973 in Quéméneur, 1974).

SABKHAS DO GOLFO PERSICO (Quéméneur, 1974)

Estão situados no sul do Golfo Pérsico, estendendo-se por 150 quilômetros, entre Qatar e Abu Dabi, numa costa muito plana, de contornos pouco definidos e bordejada de lagunas separadas do mar aberto por alto-fundos e ilhas chatas.

O fundo das lagunas se prolonga, do lado do continente e sobre certas ilhas, em uma zona mista, inundável e não mais de um metro acima do nível das grandes marés. Aí é o sabkha típico, conforme esquematizado na figura 3.13.

Figura 3.13- Perfil esquemático de um sabkha do Golfo Pérsico, modificado de Quéméneur (1974).

O clima é árido (34mm/ano) e quente (23-30°C no inverno e 27-50°C no verão). A evaporação é muito elevada e a salinidade pode atingir valores extremamente elevados.

O episódio de sedimentação mais recente iniciou-se a 8.000 anos, aí ocorrendo carbonatos hipermagnesianos. Estes sedimentos depositam-se discordantemente sobre lamas dolomíticas e areias. São típicos de borda de laguna e podem ser divididos em tres unidades:

1 -unidade superior, composta de diferentes fácies segundo a disposição em relação à antiga linha de costa: na própria linha de costa, areia com coquina, passando, após um a dois quilômetros, a uma zona rica em algas, com lama arenosa e termina nas bordas da laguna, com lama carbonática.

2 -areia + lama carbonática

3 -areia carbonática

Os minerais dominantes na lama carbonática da unidade superior são aragonita, calcita magnesiana, dolomita e, irregular e esparsamente, magnesita. A ocorrência de magnesita é limitada à porção superior, imediatamente atrás do tapete algal, muitas vezes associada com gipso e anidrita.

As salmouras intersticiais, por seu caráter altamente magnesiano, tendem a deslocar os carbonatos já precipitados para o polo magnesiano.

5- AMBIENTES SEDIMENTARES ANTIGOS PORTADORES DE DEPÓSITOS DE MAGNESITA DO TIPO VETSCH

Embora a atmosfera, a hidrosfera e a biosfera possam ter sofrido mudanças globais que afetem a gênese da magnesita, existe um padrão das ambiências sedimentares e da geometria dos depósitos de magnesita do tipo Veitsch formados ao longo do tempo geológico.

Os corpos de magnesita são sempre lenticulares, encaixados em sequências de sedimentos marinhos plataformais a restritos, como calcários, dolomitos, folhelhos, arenitos, conglomerados e, não raramente, vulcânicas básicas (Pohl & Siegl, 1986).

As encaixantes propriamente ditas são dolomitos bandados a laminados, de águas rasas, em geral ricos em fósseis. É também aceito como ambiente de deposição para magnesititos o marinho restrito, num fácies proximal, com presença de processos evaporativos de intensidade variável e em climas não necessariamente áridos mas pelo menos sazonalmente secos.

O depósito de Liaodong, China, merece destaque pelas bem preservadas estruturas sedimentares e por ser o maior depósito conhecido de magnesita, estimando-se reservas totais da ordem de 2,5 bilhões de toneladas (Zhang, 1988). Este autor, estudando a sequência do Proterozóico Inferior que contem os magnesititos, reconheceu nos dolomitos encaixantes dos magnesititos diversos estromatólitos, bem como gretas de contração e marcas de gotas de chuva. Nos magnesititos, que se dispõem concordantemente e de forma lenticular, aquele autor observou marcas de onda, estratificação plano-paralela e cruzada e estromatólitos diversos, não encontrando feições de dessecação.

Embora sem a riqueza de feições sedimentares indicativas dos paleo-ambientes relatadas por Zhang (1988), diversos outros depósitos permitem inferências paleo-ambientais semelhantes. Estão exemplificadas a seguir, a título de ilustração, as características gerais de diversos depósitos

de idade e localização geográfica variadas.

DEPÓSITO LOCALIZAÇÃO	IDADE METAMORFISMO	AMBIENTE ENCAIXANTES	REFERÊNCIAS
Barton Farm Zimbabue	Arqueano Baixo Grau	evaporítico marinho dolomitos, pelitos	Perry & Tan (1972)
Rum Jungle Austrália	Prot. Inf. Baixo/Médio Grau	marinho raso, contr.água doc dolomitos	Bone (1983) Aharon (1988)
Liaodong China	Prot. Inf. Médio Grau	lagunar, sub-evaporítico nos dolomitos dolomitos	Nishihara (1956) Zhang (1988)
Main Creek Tasmânia	Prot. Inf. Médio Grau	marinho raso dolomitos	Frost (1982)
Stevens County EUA	Proterozóico Médio Grau	marinho/cont. raso dolomitos	Campbell & Loofbourow (1962)
Montner França	Cambriano Médio Grau	águas rasas (?) dolomitos	Pohl & Siegl (1986)
Diversos URSS	Proterozóico a Cambriano	recifal dolomitos	Shevelev (1977)
Snarum Noruega	Prot. Sup. Alto Grau	(?) mármore,clásticas	Pohl & Siegl (1986)
Pacios Espanha	Cambriano Baixo Grau	marinho/cont. raso	Guillou (1980)
Pittoraghar Índia	Ordoviciano Siluriano (?)	lagunar/lacustre dolomitos	Valdiya (1968)
Breitenau Áustria	Siluriano/Devoniano Baixo Grau	mar.preofundo, influência cont. dolomitos	Pohl & Siegl (1986)
Diversos Áustria	Carbonífero Baixo Grau	lagunar sub-evaporítico dolomitos	Pohl & Siegl (1986)
Eugui Espanha	Carbonífero Baixo Grau	lagunar/sabkha dolomitos	Quéméneur (1974)
Diversos Espanha País Basco	Triássico Baixo Grau	sabkha dolomitos/evaporitos	Quéméneur (1974)

6- CONCLUSÕES

1- A controvérsia entre as hipóteses genéticas para os magnesititos do tipo Veitsch prossegue, mas parece ao autor que os dados obtidos nos últimos anos favorecem a hipótese sin-diagenética, explicando muitos dos argumentos epigenéticos.

2- A literatura associa magnesititos com ambientes sedimentares específicos numa clara indicação genética. O estudo de ambientes sedimentares modernos capazes de precipitar magnesita, em particular o do Coorong, permite o entendimento de processos aplicáveis aos magnesititos antigos.

3- Aspectos da evolução global podem explicar modificações nas características de magnesititos formados em diferentes intervalos do tempo geológico. A literatura, entretanto, mostra que as características gerais dos magnesititos e suas encaixantes mantiveram-se semelhantes, como exposto a seguir:

- paleo-geografia: lagunas ou mares epicontinentais muito rasos, com bafas, suaves depressões e bancos, com importante atividade orgânica.

- feições de dessecação presentes nos dolomititos encaixantes e aparentemente ausentes dos magnesititos sugerem climas secos, não áridos, bem como a formação de magnesita em corpos d'água perenes.

- pH elevado

- relações Mg/Ca extremamente elevadas, sugerindo uma precipitação prévia de carbonatos calcínicos e dolomíticos

- monotonia mineralógica e pobreza em elementos-traço dos magnesititos.

- cristais mais desenvolvidos nos magnesititos que nos dolomititos, mesmo em depósitos praticamente sem metamorfismo.

CAPÍTULO 4

COMPOSIÇÃO EM ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇOS

1.INTRODUÇÃO

A composição química de rochas sedimentares vem sendo utilizada há décadas na elucidação de paleoambientes, podendo indicar, em muitos casos, o caráter marinho ou continental de sequências sedimentares, bem como salinidade, tipo de rocha-fonte e até mesmo se o tipo de alteração predominante nas áreas-fonte foi química ou física.

A aplicação dos dados do quimismo de rochas sedimentares pode ser feita tanto em rochas detríticas como químicas, ainda que através de enfoques diferentes.

A composição química de rochas detríticas pode refletir a composição das rochas das áreas-fonte e os processos de alteração química e física que aí atuaram. O ambiente de sedimentação pode ser caracterizado através dos elementos-traço cujos teores devam-se apenas à salinidade do meio, sob a forma de elementos estranhos adsorvidos em argilo-minerais (Potter et al., 1963).

Em sedimentos químicos, a composição do precipitado reflete as características do meio aquoso que lhe deu origem.

Autores como Potter et al. (1963) consideram os elementos-traço dos carbonatos pouco adequados na identificação do ambiente sedimentar pela possibilidade destes sofrerem alterações diagenéticas, adulterando a composição original a ponto de comprometer as interpretações.

No entanto, os dados paleoambientais descritos por numerosos autores, como Kinsman (1969), Land & Hoops (1973), Bettencourt & Landim (1974), Veizer & Demovic (1974), Bettencourt & Wernick (1976) e Veizer et al. (1978) mostram que os carbonatos tem capacidade de manter registro dos ambientes sedimentares.

A peculiaridade genética dos magnesititos exige uma interpretação peculiar do quimismo dos carbonatos. Na literatura é reconhecida a importância de processos de enriquecimento em magnésio no ambiente sedimentar (diagênese precoce) ou em processos hidrotermais (epigenéticos, após a litificação).

2. TRABALHOS ANTERIORES

A literatura específica sobre o quimismo da magnesita magnesita é extremamente pobre, podendo-se citar apenas os trabalhos de Abonyi & Abonyiova (1981, apud Pohl & Siegl, 1986) e Quéméneur (1974).

Os dados de Abonyi & Abonyiova, referentes a elementos maiores e menores em magnesititos da Tchecoslováquia, mostram que os teores em SiO_2 e Al_2O_3 decrescem com o aumento de Mg, enquanto o Fe_2O_3 não indica uma tendência clara (Figura 4.1).

Figura 4.1- Diagramas $\text{MgO} \times \text{SiO}_2$ (A) e $\text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ (B) em rochas carbonáticas de depósitos de magnesita da Eslováquia, segundo Abonyi & Abonyiova (1981 in Pohl & Siegl, 1986).

Quéméneur (1974) em estudo sistemático, dosou 18 elementos menores e traços em dolomititos e magnesititos devonianos e carboníferos do País Basco espanhol, representados parcialmente na figura 4.2. Este autor conclui que os magnesititos são extremamente pobres em microcomponentes, como que diluídos em relação às encaixantes dolomíticas, excessão feita ao Mn. Destaca também os extremamente baixos teores em Sr nos magnesititos, em clara associação com o Ca.

Figura 4.2- Distribuição em elementos menores e traços e mineralogia associada - jazida de Larrau, Espanha, segundo Quéméneur (1974).

3.METODOLOGIA

3.1- Amostragem

Foram coletadas, para análise química, 306 amostras de rochas carbonáticas, das quais 294 em testemunhos de sondagem rotativa e 11 em afloramentos de rochas dolomíticas.

A amostragem em testemunhos de sondagem permitiu uma melhor seleção das amostras, uma vez que havia possibilidade de acompanhamento contínuo da sequência e conhecimento prévio da composição química para Mg, Ca, Fe, Mn, Al e Si, obtida nos laboratórios da Ibar Nordeste S.A.

Os critérios para a seleção das amostras foram quimismo, aspecto físico (granulação, cor, estruturação) e pureza (fração carbonática x silicática). Procurou-se abranger todas as variações existentes, de modo a compor um quadro representativo.

Os perfis geológicos com os respectivos furos de sondagem e pontos amostrados encontram-se no Anexo 3.

3.2-Procedimentos Analíticos

As amostras foram moídas a 150# nos laboratórios da British Petroleum Mineração S.A., com intercalação de brancos para controlar contaminação e encaminhadas ao Departamento de Radioquímica e Química Analítica do Centro de Energia Nuclear para a Agricultura (CENA-USP). Desde a pesagem das alíquotas foram feitas duplicatas de todas as amostras e, a cada 25 amostras, foi feita uma triplicata para melhor controle.

Para a definição dos procedimentos de abertura por ataque ácido e de diluições pré-análise, foram feitos ensaios numa série de 9 amostras, variando-se a temperatura e tempo de reação com HCl 1+1. Optou-se pelo ataque de 500mg de amostra por 50ml de HCl 1+1, durante duas horas e a 70°C (placa quente, em capela).

Após o ataque ácido, foram feitas diluições com água tri-destilada a 1:100, encaminhando-se as soluções para o Espectrômetro de Emissão Atômica em Plasma Induzido (ICP-AES) para a dosagem dos elementos Al, B, Ba, Co, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, P,

Pb, Sr, Ti, V, U e Zn. As mesmas soluções foram dosadas para Na e K por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).

Obtidas as leituras e verificada sua exatidão pela comparação com brancos (água tri-distilada, acidulada por HCl 5N) e padrões intercalados, foi feita nova diluição a 1:500, para dosagem no ICP-AES de Ca e Mg.

Para minimizar os problemas decorrentes de interferências espectrais (falsas leituras de elementos ditos "interferidos" pela presença de elementos interferentes) utilizou-se um corretor de background do tipo dupla leitura, conforme definido em Figueiredo et al. (1985).

Todas as amostras foram também analisadas para fluor, pelo método do eletrodo de íon seletivo, nos laboratórios da B.P. Mineração S.A.

Para a determinação do resíduo insolúvel (R.I.) foi feita a filtragem, secagem e pesagem do resíduo em uma série de 20 amostras. Comparados os resultados com os obtidos estequiometricamente, verificaram-se valores próximos, com desvios máximos de até 5%. Adotou-se assim, para o conjunto das amostras, o cálculo de R.I. por estequiometria.

Para verificar a associação da granulação das amostras com a razão Mg/Ca, foi estabelecida a seguinte escala arbitrária:

afanítica	0,5	média	3
muito fina	1	média/grossa	3,5
fina	2	grossa	4
fina/média	2,5	muito grossa	4,5

Esta classificação visual baseou-se na experiência adquirida na descrição de quase dois mil metros de testemunhos, onde um dos quesitos era a granulação.

3.3- Princípios do Método

-Do ataque apenas da fração carbonática

O ataque utilizado visou abrir apenas a fração carbonática, sem contaminar a solução resultante por teores devidos a meta-pelitos, em geral presentes em sequência precipitadas em águas rasas.

Esta contaminação se daria em intensidades extremamente variadas, tendo em vista sua participação diferenciada nos dolomitos, em sí heterogêneos, e magnesititos. Nestes últimos, relativamente pobres em minerais não carbonáticos, os teores em elementos-traço devidos aos carbonatos seriam provavelmente obliterados por completo.

Com a abertura utilizada, a mineralogia das amostras fica reduzida aos carbonatos e pode ser inferida pela razão Mg/Ca. A possibilidade de impurezas coprecipitadas ou precipitadas conjuntamente com os carbonatos comporem hoje silicatos ou óxidos foi assumida como um inevitável risco a se correr.

-Da necessidade de amostras numerosas

Metassedimentos químicos formados em águas rasas, sujeitos a variações sazonais, implicam em ampla variação da composição química, levando a alta dispersão dos resultados. A superposição de eventos metamórficos implica num aumento do grau de desordem já existente. As tendências só poderiam surgir a partir de teores médios em classes de amostras definidas como populações afins, como se verificou.

-Da definição das classes de amostras

O agrupamento das amostras em classes foi feito a partir da razão Mg/Ca, partindo-se de pressupostos simples:

- como cátions majoritários, Ca e Mg foram condicionados pelos ambientes/processos formadores das rochas e, ao mesmo tempo, menos afetados por trocas iônicas no metamorfismo.

- os cátions menos presentes (maiores, menores ou traços), desde que tendo uma origem comum, devem apresentar algum tipo de correlação com os ambientes/processos formadores das rochas.

O significado geológico destas classes, em que amostras de diferentes pontos da sequência estão agrupadas, vem do fato de se trabalhar em uma área geograficamente restrita, o que torna inevitável a associação de faixas de razão Mg/Ca com ambientes sedimentares/processos genéticos relativamente afins. A aplicação do mesmo método em áreas geograficamente extensas poderia não ser defensável, pela maior possibilidade de outras variáveis geológicas.

Para a definição dos intervalos de razão Mg/Ca em que seriam agrupadas as amostras usou-se, inicialmente, a classificação química de carbonatos de Frolova (1959 apud Bissel & Chilingar, 1967). Classificando-se as amostras segundo os 12 intervalos de razão Mg/Ca propostos por aquele autor, verificou-se uma distribuição irregular: classes muito numerosas se contrapunham a outras de pequena população.

A definição de classes a partir de intervalos sistemáticos de razão Mg/Ca, obedecendo bases reconhecidas na estatística, apresentou o mesmo problema da classificação de Frolova (op. cit.). Concluiu-se que uma distribuição numericamente equitativa de amostras por classes, ainda que arbitrariamente definidas, implicaria em maior representatividade dos teores médios relativos a cada uma das populações. Testadas correlações em gráficos do tipo xy, verificaram-se padrões definidos de comportamento, indicando um agrupamento de populações afins. O fato dos intervalos variarem consideravelmente implica em diferentes graus de resolução ao longo do eixo do x dos diagramas e, para minimizar este problema, são também apresentados diagramas com variação sistemática naquele eixo ("diagramas de tendência geral"). A maior resolução nas baixas razões Mg/Ca permitiu a visualização de tendências que de outra maneira passariam despercebidas.

Foram definidas onze classes, conforme a tabela 4.1.

Classe	Intervalo Mg/Ca	Nº de análises
1	< 0,5	48
2	0,50 - 0,56	51
3	0,57 - 0,99	53
4	1,0 - 10	51
5	10 - 30	56
6	30 - 45	47
7	45 - 55	52
8	55 - 70	56
9	70 - 90	55
10	90 - 115	51
11	> 115	57

Tabela 4.1- Classes em que foram agrupadas as análises, a partir de intervalos de razão Mg/Ca.

-Da escolha dos elementos a serem analisados

Para a escolha dos elementos a serem analisados, partiu-se da composição da água do mar, pois a partir desta, ainda que modificada, deu-se a precipitação dos carbonatos. Para a água do mar Horn (1969) apresenta a seguinte composição:

ELEMENTO	ABUNDÂNCIA (mg/l)	PRINCIPAIS ESPÉCIES
Li	0,17	Li^+
Be	0,0000006	-
B	4,6	B(OH)_3 , B(OH)_4
C	28	HCO_3^- , H_2CO_3 , CO_3^{2-} compostos orgânicos
O	857	H_2O
F	1,3	F^-
Na	10,5	Na^+
Mg	1350	Mg^{2+} , MgSO_4
Al	0,01	-
Si	3	Si(OH)_4 , Si(OH)_3^-
P	0,07	HPO_4^- , H_2PO_4^- , PO_4^{3-} , H_3PO_4
K	380	K^+
Ca	480	Ca^{2+} , CaSO_4
Ti	0,001	-
V	0,002	$\text{VO}_2(\text{OH})_3^{2-}$
Mn	0,002	Mn^{2+} , MnSO_4
Fe	0,01	Fe(OH)_3
Co	0,0005	Co^{2+} , CoSO_4
Ni	0,002	Ni^{2+} , NiSO_4
Cu	0,003	Cu^{2+} , CuSO_4
Zn	0,01	Zn^{2+} , ZnSO_4
Sr	8	Sr^{2+} , SrSO_4
Ag	0,00004	AgCl_2^- , AgCl_3^{2-}
Ba	0,03	Ba^{2+} , BaSO_4
Pb	0,00003	PbCl_2 , Pb(OH)_2

Por razões técnicas, Li, Be, Ag e Si não foram analisados, bem como o O e C, que não teriam interesse na pesquisa. O Si está grosseiramente representado no resíduo insolúvel.

-Da resistência de carbonatos hipermagnesianos às trocas iônicas

Tratando-se de rochas que foram submetidas a metamorfismo em fácies Anfibolito poder-se-ia inferir a existência de importantes trocas iônicas pós-diagenéticas. No entanto particularidades dos carbonatos hipermagnesianos minimizam este problema, como exposto a seguir.

A resistência dos carbonatos às deformações tectônicas e recristalização cresce com o aumento do teor em Mg^{2+} . Este fenômeno pode ser observado na passagem de calcários para dolomitos (Spry, 1969 e Michard, 1969 apud Guillou, 1980) e de dolomitos para magnesititos (Guillou, 1980). A causa está, provavelmente, na cristalografia, como sugere este último autor, pois há um aumento da força das ligações iônicas no sentido do pólo magnésítico, havendo ainda uma variação do coeficiente de dissolução sob pressão, que se torna negativo na magnesita.

Como o Ca^{2+} possui um grande raio iônico se comparado com o do Mg^{2+} , há uma redução do volume da célula unitária do $CaCO_3$ ($367,96 \times 10^{-24}$ cm) para o $MgCa(CO_3)_2$ ($320,50 \times 10^{-24}$ cm) e para o $MgCO_3$ ($297,13 \times 10^{-24}$ cm). Nesta mesma ordem, há um reforço das ligações iônicas e da energia superficial, bem como da anisotropia desta energia (Guillou, 1980). Este mesmo autor expõe os dados de Zen (1956), que constata, para a magnesita, ser o volume molar do sal dissolvido maior que o do cristalizado, implicando em um coeficiente negativo de dissolução sob pressão. Desta forma, as texturas dos magnesititos, adquiridas durante a diagênese, resistem bem às deformações no estado sólido e às por dissolução sob esforços (Guillou, 1980).

Estas informações sugerem haver uma resistência às trocas iônicas, crescente com o caráter magnésiano dos carbonatos que, quando muito ricos em magnésio, devem compor rochas extremamente refratárias aos efeitos de deformações no estado sólido e à dissolução sob pressão. É esperado, portanto, que haja uma relativa preservação das características originais dos magnesititos, em que pesem os processos metamórficos e tectônicos a que tenham sido submetidos.

3.4- Princípios químicos aplicados ao estudo

Os fatores e processos que determinam a composição elemental dos carbonatos são relativamente numerosos e podem ser agrupados, segundo Wolf et al. (1967) em fatores físico-químicos, influências orgânicas e processos inorgânicos. Nos ambientes sedimentares formadores das rochas estudadas, estes aspectos estiveram presentes e atuaram de forma

diferenciada. Além destes fatores a **diagênese precoce** exerceu papel fundamental, promovendo trocas iônicas que provavelmente obliteraram, ao menos em parte, os demais fatores e processos.

Já foi feita menção no capítulo anterior que há evidências de importante contribuição de água doce nas bacias formadoras dos magnesititos, diluindo a salmoura de origem marinha, que anteriormente teria precipitado os carbonatos mais ricos em Ca. Os processos diretamente ligados a essas bacias hipermagnesianas, sendo notadamente diferentes daqueles formadores de rochas dolomíticas, são passíveis de identificação pelas características químicas que imprimiram às rochas.

A diluição da salmoura implica em alteração no comportamento dos fenômenos de **coprecipitação e maturação do precipitado**, essenciais na fundamentação deste capítulo.

-Coprecipitação

A coprecipitação é o fenômeno químico que permite a presença de impurezas em precipitados, podendo ser dada tanto pela adsorção superficial de um composto por outro ou de um elemento por um composto, como também por sua oclusão e pela formação de uma solução sólida do microcomponente na estrutura hospedeira (Walton, 1967).

Catani et al. (1970), descrevendo os tipos de coprecipitação, mencionam como mais importantes a adsorção superficial e a oclusão.

A adsorção de um elemento ou composto na superfície de um precipitado iônico é causada pelas **valências residuais** das faces, arestas e vértices das redes cristalinas. Na rede cristalina, cada íon, por exemplo com número de coordenação 6, é cercado por seis outros, de carga oposta. Na superfície do precipitado, porém, um íon qualquer só tem cinco íons de carga contrária a rodea-lo, ocasionando a existência de valências residuais livres. Desta forma os íons de carga contrária da solução são atraídos para a superfície do cristal, acarretando seu crescimento.

Preferencialmente são atraídos íons iguais áqueles que formam a rede cristalina do precipitado, devido à maior concentração, bem como tamanho, carga e polaridade ideais. Entretanto, havendo disponibilidade de outros íons em solução, pode dar-se a coprecipitação. Este fenômeno é muito comum na natureza e depósitos de sedimentos químicos sempre contém íons estranhos coprecipitados com a fase hospedeira (Walton, 1967).

Num precipitado a coprecipitação permite a presença de compostos normalmente solúveis naquelas condições. A regra de Paneth, Fajans e Hahan, entretanto, afirma que "um íon é mais adsorvido à superfície de um cristal quando forma um composto insolúvel ou pouco solúvel com o íon de carga oposta a sua e pertencente à rede" (Kolthof et al., 1989).

A coprecipitação por oclusão é a evolução da adsorção superficial, ocorrendo quando um íon estranho é ocluído no interior da rede cristalina. Assim, se os cristais estão crescendo rapidamente, não haverá tempo para a troca dos íons estranhos, adsorvidos superficialmente, pelos dominantes na solução e pertencentes à rede do precipitado. Estes íons estranhos serão englobados, permanecendo como impurezas no interior da rede cristalina do precipitado.

Por exemplo, se a precipitação do Ba^{2+} é provocada pelo íon SO_4^{2-} , em excesso de BaCl_2 , o crescimento do cristal de BaSO_4 se dará pela adsorção alternada de Ba^{2+} e SO_4^{2-} na superfície do germen. No momento em que íons Ba^{2+} estiverem à superfície, esta estará carregada positivamente, podendo arrastar íons Cl^- . Com o rápido crescimento do cristal, não há tempo para a troca dos íons Cl^- presentes na camada difusa, implicando em sua oclusão. Este processo está esquematizado na figura 4.3.

Figura 4.3- Esquematização do fenômeno da coprecipitação. (1)- crescimento do cristal de sulfato de bário com a superfície do germen, carregada positivamente, atraindo os íons de carga negativa disponíveis (Cl^- e SO_4^{2-}) (2)- oclusão de Cl^- por rápido crescimento do cristal (formando BaCl_2). Modificado de Catani et al. (1970)

Um caso particular é dado por compostos com o mesmo tipo de fórmula e que cristalizam em formas geométricas similares, originando inclusões ou substituições isomórficas. Se a trama cristalina de dois compostos tiverem aproximadamente as mesmas dimensões, um composto pode substituir o outro, formando cristais mistos. Por exemplo, MgNH_4PO_4 e MgKPO_4 são compostos isomórficos e K^+ e NH_4^+ possuem virtualmente o mesmo raio iônico, formando assim cristais mistos de grande estabilidade (Fritz & Schenk, 1976).

Para carbonatos, Wolf et al. (1967) descrevem os seguintes casos em que é possível ocorrer uma completa substituição isomórfica a baixa temperatura:

CaCO_3	-	MnCO_3
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$
MgCO_3	-	FeCO_3
MnCO_3	-	FeCO_3
SrCO_3	-	BaCO_3

Maturação do precipitado

De acordo com Catani et al. (1970), quando a precipitação é feita em soluções diluídas e temperatura ambiente, a velocidade de formação de núcleos primários do precipitado é pequena, bem como seu crescimento. Este maior tempo de permanência do precipitado em contato com a água-mãe favorece a **maturação do precipitado**, que implica não só na formação de cristais maiores e mais bem formados como também mais puros, uma vez que íons estranhos, adsorvidos na superfície do sólido, são substituídos pelo íon dominante.

A maturação de precipitado é o fenômeno que ocorre na diagênese precoce, onde soluções não hipersalinas, porém com elevada razão Mg/Ca , promovem o enriquecimento em magnésio nos carbonatos em precipitação.

Existem algumas regras que regem ou afetam a coprecipitação e cuja descrição é pertinente. Foram compiladas de Walton (1967), de Catani et al. (1970), de Fritz & Schenk (1976) e Kolthof et al. (1989):

- em condições idênticas, a coprecipitação de íons estranhos será da mesma ordem de sua capacidade de adsorção na superfície do precipitado. Para isto concorrem tamanho iônico, polaridade, carga e habilidade para formar compostos com os elementos de carga contrária da superfície do precipitado hospedeiro.

- a quantidade de impurezas coprecipitadas diminui com o envelhecimento do precipitado.

- a coprecipitação aumenta com a velocidade de formação do precipitado. Como cristais formados rapidamente são menores e soluções diluídas implicam em precipitação mais lenta, originando cristais maiores, mais bem formados e puros, pode-se concluir:

- soluções de maior salinidade formam cristais menores e com maior teor em impurezas coprecipitadas

- soluções diluídas implicam em cristais maiores e com menores teores em microcomponentes coprecipitados.

4.RESULTADOS OBTIDOS

Do total de 305 amostras coletadas, 21 apresentaram problemas de contaminação durante os procedimentos analíticos e foram abandonadas. Assim 577 soluções, referentes a 284 amostras, foram analisadas.

Dos 18 elementos inicialmente selecionados para dosagem no ICP-AES, não foram obtido resultados para Ga e U por problemas técnicos. O Co, Pb e Ti apresentaram teores sistematicamente abaixo dos limites de detecção, impedindo dosagens confiáveis.

Dos dois elementos dosados por AAS, apenas o K pode ser utilizado, uma vez que o Na apresentou resultados analíticos não confiáveis. Assim 15 elementos foram dosados, sendo 13 pelo ICP-AES, um por AAS e um por eletrodo de íon seletivo.

A identificação das 21 amostras contaminadas durante o ataque ácido deveu-se à coloração amarelada das soluções, indicando a abertura de Fe_2O_3 e provavelmente de outros compostos. A contaminação foi confirmada, pois as análises destas amostras mostraram teores completamente anômalos.

A exatidão das leituras, no ICP-AES, para os elementos que apresentaram teores próximos ao limite de detecção foi variável. Em ensaios anteriormente feitos no CENA, verificou-se ser menor a acuracidade para o Cu e as melhores para o B, Ba, Sr, V e Z.

Eventuais variações elevadas nos teores em amostras repetidas, particularmente nos elementos pobremente representados, podem dever-se tanto a erros de leitura pelo equipamento como a heterogeneidades químicas entre as alíquotas das amostras. Não obstante, os resultados obtidos apresentam confiabilidade aceitável pelos padrões do CENA.

Os resultados apresentaram grande dispersão, não evidenciando, na maior parte dos casos, qualquer correlação entre os vários elementos e a razão Mg/Ca (Anexo 4).

Após o agrupamento das análises segundo os intervalos de razão Mg/Ca descritos na Tabela 4.1, pode-se observar tendências para quase todos os elementos analisados, numa indicação de que a razão Mg/Ca e o quimismo como um todo foram controlados pelos mesmos processos.

Os resultados analíticos do Anexo 4, agrupados segundo as classes anteriormente definidas, estão apresentados na Tabela 4.2, que mostra as médias dos resultados analíticos, de resíduo insolúvel e da granulação das amostras.

POPUL	No	Mg/Ca	Ca	Mg	Fe	Mn	Al	Cu	Ni	Zn	V	Ba	B	Sr	P	K	F	R.I.	GRAN.
1	48	.38	14.00	5.49	1.09	2192	371	1.65	11.30	12.90	18.50	5.67	3.81	8.10	5.21	297	650	43.20	1.23
2	51	.54	17.40	9.50	1.58	2986	104	3.02	5.57	6.10	18.10	1.75	1.96	10.50	3.53	28	157	19.90	1.21
3	53	.65	16.10	10.20	1.58	2547	407	.23	10.50	11.30	14.60	3.68	3.06	14.40	5.57	281	661	20.40	1.32
4	51	4.04	7.38	18.10	2.30	2205	621	5.80	25.80	9.94	18.90	1.55	6.27	13.90	65.90	92	108	13.40	1.57
5	56	19.60	1.29	22.90	1.95	1708	474	4.95	23.80	7.63	17.30	1.50	6.77	2.82	112.00	37	181	13.10	1.41
6	47	38.20	.62	23.40	1.30	1127	445	4.53	21.10	7.23	13.30	1.13	4.43	1.40	106.00	67	157	14.30	1.72
7	52	51.40	.48	24.70	.93	817	366	7.31	18.20	7.52	2.60	.88	5.81	1.54	99.00	36	120	11.10	1.77
8	56	62.10	.41	25.30	.68	609	229	3.82	11.50	3.82	0.00	.52	3.16	1.07	109.00	40	62	9.91	1.89
9	55	80.40	.31	24.90	.79	741	292	2.29	10.70	6.13	0.00	.82	3.33	.87	104.00	61	127	11.10	1.57
10	51	103.00	.25	25.30	.87	756	223	1.29	10.40	5.16	0.00	.65	2.92	.43	94.50	32	42	9.52	1.90
11	57	145.00	.18	25.20	.78	720	175	3.05	10.90	5.39	.35	.53	3.19	.30	118.00	29	48	10.30	1.69

Tabela 4.2- Média dos teores dos 15 elementos analisados, da razão Mg/Ca, do resíduo insolúvel (R.I.) e da granulação (GRAN.) segundo os intervalos de razão Mg/Ca definidos na Tabela 4.1. No se refere ao número de análise em cada classe.

5.DISSCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1- Generalidades

Os resultados da tabela 4.2 evidenciam dois grupos de classes de características claramente diferentes. As rochas de baixas razões Mg/Ca apresentam, para a maior parte dos elementos analisados, um comportamento irregular e sem padrão definido, ao contrário daquelas com razão elevada, que mostram tendências definidas para cada elemento, exceção feita ao cobre e ao boro.

As causas para este comportamento diferenciado devem estar prioritariamente associadas aos ambientes sedimentares formadores de um e outro grupo de rochas e, subordinadamente, na maior resistência às trocas iônicas dos carbonatos mais magnesianos durante a diagênese e metamorfismo.

Esta última hipótese pode ser aventada principalmente para os elementos presentes em baixos teores, uma vez que os dados isotópicos ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) indicam não ter o metamorfismo modificado substancialmente os teores de elementos presentes em maior concentração (Ca, Mg, O e C).

A primeira hipótese baseia-se na maior especificidade e homogeneidade sazonal dos sub-ambientes formadores de magnesititos, conforme indicam dados da literatura e, nesta pesquisa, os de geologia e isótopos do carbono e oxigênio. Este aspecto foi considerado da maior importância e será discutido neste e nos próximos capítulos.

Nos diagramas das figuras 4.4 a 4.19 estão apresentadas correlações entre as razões Mg/Ca e cada um dos elementos, bem como com a granulação e resíduo insolúvel.

Para cada variável são apresentados 3 diagramas. Os diagramas A e B representam os dados da Tabela 4.2, sendo que A mostra a curva de tendência geral e B os pontos lançados e a curva que os une. O diagrama C refere-se ao conjunto dos dados do Anexo 4 e serve para comparação entre a representação gráfica dos dados brutos e agrupados.

5.2-Resíduo Insolúvel e Granulação

-Resíduo Insolúvel

O resíduo insolúvel (R.I.) representa a porção não aberta pelo ataque ácido, composto basicamente de sílica, bem como de silicatos e óxidos, estes últimos presentes principalmente nas amostras dolomíticas.

Nos diagramas da figura 4.4 observa-se que as amostras mais ricas em Ca são também mais ricas em R.I. A análise do diagrama B sugere quatro diferentes agrupamentos de pontos:

- a) muito rico em insolúveis ($Mg/Ca < 0,5$, classe 1)
- b) rico em insolúveis (Mg/Ca entre 0,54 e 0,65, classes 2 e 3)
- c) pobre em insolúveis (Mg/Ca entre 4 e 40, classes 4 a 7)
- d) muito pobre em insolúveis ($Mg/Ca > 60$, classes 8 a 11)

A origem do resíduo insolúvel deveu-se preponderantemente aos processos sedimentares, uma vez que seria pouco provável a introdução pós-sedimentar diferenciada e condicionada pela razão Mg/Ca . Assim os dados de R.I. sugerem que os agrupamentos de pontos acima citados devam refletir diferentes condições de sedimentação.

- Granulação

Na literatura específica há referências frequentes quanto à maior granulação dos magnesititos em relação às suas encaixantes dolomíticas e segundo Pohl (1989) esta tendência tem origem pré-metamórfica.

No diagrama (B) da figura 4.5 verifica-se claramente esta tendência. A introdução de erros na avaliação visual da granulação, em amostras de mão, não pode ser descartada.

Figura 4.4- Diagramas de Mg/Ca x Resíduo Insolúvel. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

Figura 4.5- Diagramas de Mg/Ca x Granulação. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

5.3- Comportamento dos elementos frente à razão Mg/Ca

-Alumínio

Em estudos paleo-ambientais não há referências sobre o uso deste elemento, mas Coimbra (1983) o associou a material terrígeno argiloso. Não há qualquer correlação entre este elemento e R.I., indicando pequena ou nula contaminação por ataque parcial da fração não carbonática.

No diagrama (A) da figura 4.6 observa-se uma queda quase constante dos teores deste elemento com o aumento da razão Mg/Ca. No diagrama (B) verifica-se que tal tendência ocorre apenas nos magnesititos. Observe-se, por fim, que o Al não substitui Ca e Mg em carbonatos (Deer et al., 1962 apud Wolf et al., 1967).

- Boro

Este elemento associa-se preferencialmente a sedimentos marinhos e vem sendo usado como indicador de paleossalidade. Os diagramas da figura 4.7 não mostram tendências claras e a possibilidade de problemas analíticos não deve ser descartada, uma vez que é comum haver contaminação da tocha do ICP-AES neste elemento, alterando as leituras.

No diagrama de tendência geral nota-se uma queda irregular dos teores deste elemento com o aumento da razão Mg/Ca. O boro, tal como o alumínio, não substitui Ca e Mg em carbonatos.

Figura 4.6- Diagramas de Mg/Ca x Alumínio. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

Figura 4.7- Diagramas de Mg/Ca x Boro. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

- Bário

Segundo Quéméneur (1974) o Ba está associado sobretudo à fração detrítica e possui similaridade química com Sr e Ca. A sua similaridade com Ca e a capacidade de substituí-lo em calcitas e a Mg em dolomitas (Deer et al., 1962 apud Wolf et al., 1967) explicam sua presença em maiores teores nas amostras de alto R.I., uma vez que tais amostras são também mais ricas em Ca.

A tendência de queda brusca com o aumento da razão Mg/Ca, observada claramente nos diagramas (A) e (B) da figura 4.8, também o é nos diagramas relativos a Sr e Ca, sugerindo um efetivo controle mineralógico, particularmente nas baixas razões Mg/Ca.

- Estrôncio

Há numerosas referências na literatura sobre o uso do estrôncio, em carbonatos, como indicador de paleossalinidade. Sua aplicação em rochas carbonáticas que apresentem ampla variação da razão Mg/Ca é, entretanto, prejudicada pelo importante controle mineralógico nos teores deste elemento. Independentemente das características do ambiente, os teores em Sr são decrescentes na seguinte ordem: aragonita > calcita > dolomita > magnesita. Observe-se também que este elemento é muito suscetível a processos que envolvam trocas iônicas, como por exemplo na maturação de precipitados.

Por suas características iônicas, substitui facilmente Ca em carbonatos, não ocorrendo o mesmo com Mg (Deer et al., 1962 apud Wolf et al., 1967). Assim, em precipitados num sistema CaCO_3 - MgCO_3 , este elemento acompanha Ca, como se verifica em todos os diagramas da figura 4.9. Este quadro deixa claro a impossibilidade de se utilizar os dados desta pesquisa como indicadores de paleossalinidade.

A similaridade comportamental de Sr e Ca, observada até nos diagramas de dados não agrupados, indica um forte controle mineralógico.

A relativa independência entre as curvas relativas a Sr e à granulação sugere que a recristalização metamórfica, a qual implica em perda deste elemento, não seja integralmente responsável pelo tamanho dos cristais hoje presentes nas rochas estudadas.

Figura 4.8- Diagramas de Mg/Ca x Bário. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

Figura 4.9- Diagramas de Mg/Ca x Estrôncio. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

- Ferro, manganês e níquel

O Fe^{2+} pode substituir tanto Ca como Mg em carbonatos (Deer et al., 1962 apud Wolf et al., 1967), o que facilita sua permanência na rede cristalina dos carbonatos estudados. Isto pode explicar os teores relativamente elevados neste elemento mas não sua queda nas elevadas razões Mg/Ca. Este comportamento, bem caracterizado nos magnesititos (figura 4.10, diagramas A e B), pode ser explicado pelo processo de precipitação fracionada. Por ser mais solúvel que Ca, tenderia a se precipitar sob a forma de carbonato juntamente com o Mg, o que acarretaria uma diminuição de sua disponibilidade nas soluções mais evoluídas, responsáveis pela precipitação dos magnesititos mais puros. A relativa estabilidade a partir de razões Mg/Ca em torno de 60 sugere equilíbrio químico em um processo de precipitação.

O manganês, tal como o ferro, pode substituir Ca e Mg em carbonatos (Deer et al., 1962 apud Wolf et al., 1967) e possui afinidade química com aquele elemento.

Seu comportamento em relação à razão Mg/Ca, nos magnesititos, é muito semelhante ao do Fe e pode ser explicado pelas mesmas causas acima enunciadas (figura 4.11).

O níquel possui afinidade química com Fe e Mn e, de acordo com Deer et al. (1962 apud Wolf et al., 1967), pode substituir o Mg em magnesitas.

Seu comportamento, nos magnesititos, é semelhante ao do Fe e Mn, enquanto apresenta-se em baixos teores nas amostras mais ricas em Ca, conforme o esperado (figura 4.12).

A associação entre o aumento da razão Mg/Ca com uma crescente diluição das salmouras também pode explicar o comportamento do Fe, Mn e Ni nos magnesititos. Sabe-se que em soluções mais diluídas são mais efetivas as trocas iônicas pelo processo de maturação do precipitado e menos numerosos os núcleos primários de cristais. Pode-se assim inferir que a participação destes elementos, passíveis de se fixarem de forma estável na estrutura cristalina de magnesitas, decrescerá com a diminuição tanto da área superficial dos núcleos primários como da velocidade de precipitação. A faixa de estabilidade existente nos diagramas relativos ao Fe, Mn e Ni indicam uma situação de equilíbrio químico.

Nos magnesititos a similaridade de comportamento Fe, Mn e Ni sugere uma origem das rochas por lenta precipitação química com ausência de importantes trocas iônicas posteriores à formação do precipitado e sua maturação.

Estes elementos ocorrem em intervalos de teores muito diferentes com as médias de Fe variando entre 1,95 e 0,68%, Mn entre 2986 e 609 ppm e Ni entre 25,8 e 5,53 ppm. Isto implica em também diferentes susceptibilidades frente a alterações químicas pós-precipitação, de modo a ser Ni mais vulnerável que Mn e este que Fe.

Se houvesse, após a litificação, a introdução de Mg em larga escala, esta desorganizaria a correlação entre Fe, Mn e Ni de forma tão mais intensa quanto maior fosse a razão Mg/Ca. A ausência de correlação entre estes elementos nas amostras dolomíticas indica justamente o contrário.

A precipitação dos magnesititos deu-se em condições uniformes e constantes, ao contrário da precipitação dos dolomitos. Estes mostram, através do bandamento e heterogeneidades químicas e mineralógicas, que ocorreram variações ambientais durante sua deposição, o que explica o comportamento irregular do Fe, Mn e Ni nas baixas razões Mg/Ca.

Figura 4.10- Diagramas de Mg/Ca x Ferro. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

Figura 4.11- Diagramas de Mg/Ca x Manganês. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

Figura 4.12- Diagramas de Mg/Ca x Níquel. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

- Zinco

Este elemento pode substituir Ca em calcitas e Mg em carbonatos (Deer et al., 1962 apud Wolf et al., 1967). Seu comportamento (figura 4.13) frente à variação da razão Mg/Ca é semelhante ao da maioria dos elementos analisados, sendo irregular nas amostras dolomíticas e tendo seus teores lentamente decrescentes nos magnesititos, com o aumento do caráter magnesiano das amostras.

- Fluor e Potássio

O fluor pode indicar paleossalidade em pelitos, associando-se preferencialmente a ambientes marinhos, da mesma forma que o potássio (Keith & Degens, 1964 e Renard, 1975). Estes elementos não podem substituir Ca e Mg em carbonatos, sendo mais móveis que outros elementos como Fe, Mn, Ni e Zn, frente a processos que envolvam trocas iônicas.

Os diagramas das figuras 4.14 e 4.15 mostram comportamentos semelhantes em todas as faixas de razão Mg/Ca, em que pese não serem quimicamente afins.

Interpretar os teores em K e F como indicadores de paleossalidade não parece razoável, tanto pelos processos genéticos provavelmente ocorridos como pela enorme variação que apresentam nas amostras dolomíticas.

Figura 4.13- Diagramas de Mg/Ca x Zinco. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

Figura 4.14- Diagramas de Mg/Ca x Fluor. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

Figura 4.15- Diagramas de Mg/Ca x Potássio. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

- Vanádio

O vanádio associa-se usualmente à fração argilosa de rochas carbonáticas (Wolf et al., 1967) mas os dados obtidos (figura 4.16) não guardam qualquer relação com os relativos a R.I., onde poderiam estar presentes argilominerais, indicando a ausência de contaminação pela fração não carbonática.

Este elemento não substitui Ca e Mg em carbonatos e sua instabilidade na estrutura cristalina, frente ao processo de maturação de precipitado, fica evidenciada nas altas razões Mg/Ca, onde está praticamente ausente.

Sua presença em dolomitos e magnesititos impuros pode ser tentativamente explicada por duas hipóteses:

- substituição de Ca por V, não prevista em Wolf et al. (1967), mas talvez viável por suas estruturas eletrônicas: $3d^3 4s^2$ x $4s^2$ do Ca)
- fixação de V por precipitação mais rápida dos carbonatos menos magnesianos.

- Cobre

O cobre não substitui Ca e Mg em carbonatos e ocorre em baixos teores nas rochas estudadas. Comporta-se de forma independente em relação à razão Mg/Ca (figura 4.17), não se podendo extrair qualquer informação.

Figura 4.16- Diagramas de Mg/Ca x Vanádio. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

Figura 4.17- Diagramas de Mg/Ca x Cobre. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

- Fósforo

O fósforo é um importante elemento biogênico e evidentemente não substitui Ca e Mg em carbonatos. Destaca-se de todos os outros elementos analisados por seu comportamento, apresentando teores muito mais elevados nos magnesititos que nos dolomititos (figura 4.18).

Para explicar o comportamento deste elemento, foram aventadas duas hipóteses não excludentes, baseadas em aspectos paleoambientais documentados na literatura:

- a associação de intensa atividade biológica, algal e bacteriana, nas bacias geradoras de magnesititos.

- a alta alcalinidade destas bacias. Em pHs elevados, compostos ácidos de fósforo (comuns em águas marinhas) formariam compostos fosfatados insolúveis. Por exemplo, os fosfatos ácidos de cálcio, sendo muito mais solúveis que o CaCO_3 e $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, permaneceriam em solução com a precipitação destes, aumentando sua concentração na solução de forma paralela com a razão Mg/Ca. Com o alto pH das bacias magnesíticas, o fósforo se precipitaria como fosfato de magnésio, pouco solúvel, antes mesmo do MgCO_3 (Henrique Bergamim Filho, informação verbal).

Nos dados analíticos brutos do Anexo 4, observa-se que o P tem seus teores elevados a partir de razões $\text{Mg/Ca} > 1$, em apoio a nesta última hipótese. A relativa estabilidade dos teores deste elemento em razões Mg/Ca elevadas pode ser explicada com a limitação da disponibilidade de P na solução, pois todo o P seria precipitado como fosfato de magnésio.

Figura 4.18- Diagramas de Mg/Ca x Fósforo. (A)- Médias: curva de tendência geral; (B)- Médias: curva e pontos lançados; (C)- conjunto dos dados.

- Calcio e Magnésio

Exceção feita à comparação entre as classes 1 e 2 (Tabela 4.2), as demais classes mostram que o aumento no teor de um corresponde à diminuição no teor do outro (figura 4.19).

Estes diagramas sugerem a divisão do conjunto de populações da Tabela 4.2 em quatro grupos:

- a) calcítico, de $Mg/Ca < 1$ (populações 1 a 3)
- b) Magnesiano impuro, de Mg/Ca entre 1 e 30 (populações 4 e 5)
- c) hipermagnesiano 1, de Mg/Ca entre 30 e 55 (populações 6 e 7)
- d) hipermagnesiano 2, de $Mg/Ca > 55$ (populações 8 a 11).

Os diagramas apresentados, em sua maior parte, mostram uma clara tendência de empobrecimento em microcomponentes nos magnésitos, excessão feita ao fósforo, que tem um comportamento contrário.

Esta tendência deve-se, em parte, à cristalquímica, pois os minerais carbonáticos presentes tem diferentes capacidades de reter elementos estranhos em sua estrutura cristalina, quer adsorvidos, quer substituindo Ca e Mg. O tamanho da célula unitária da magnesita, menor que as da dolomita e calcita, justifica a tendência observada.

A análise do conjunto de diagramas apresentados neste capítulo, entretanto, não mostra um completo condicionamento mineralógico, já que os elementos analisados apresentam variações em seus teores não comparáveis àquelas apresentadas por Ca e Mg.

Entre as populações 7 e 11, por exemplo, os teores em Ca caem regularmente de 0,48 a 0,18% e os de Mg variam pouco, em torno de 25%. Os teores em Al, B, Ba, Cu, F, Fe, K, Mn, Ni, P e Zn variam menos que Ca, enquanto Sr e V variam de mais. Não há, enfim, uma correlação destes elementos com Ca que indique um controle apenas mineralógico, mostrando haver outros fatores, que não a cristalquímica, regendo a distribuição dos diversos elementos analisados.

Figura 4.19- Diagramas de Mg/Ca x Ca (A) e Mg/Ca x Mg (B), com pontos lançados.

A observação dos diagramas obtidos com os dados agrupados em classes de razão Mg/Ca deixa claro haver um mesmo controle químico/ambiental sobre os cátions dominantes (Ca e Mg) e a quase totalidade dos elementos analisados. Já os diagramas com todo o conjunto de dados mostram um quadro de difícil interpretação.

A distribuição do resíduo insolúvel nos diagramas indica diferentes ambientes sedimentares na formação dos dolomitos e magnesititos, uma vez que processos epigenéticos, como silicificação, dificilmente atuariam de forma tão diferenciada e condicionada pela razão Mg/Ca dos carbonatos presentes.

A distribuição de vários íons, principalmente Ca, Mg, P, V, Ni, Fe e Zn, sugere a possibilidade de reagrupamento de populações por semelhanças de comportamento e, por

decorrência, associações com diferentes sub- ambientes sedimentares. Assim, pode-se aventar a existência de 3 grupos de populações:

- a) populações 1 a 3 - domínio dolomítico
- b) populações 4 a 7 - magnesititos, com eventual influência de aspectos ambientais associados ao domínio dolomítico
- c) populações 8 a 11 - magnesititos mais puros, formados em ambientes sedimentares mais específicos e estáveis.

6.CONCLUSÕES

1- As correlações entre diferentes íons e com a razão Mg/Ca são compatíveis com uma origem por precipitação química em sub-ambientes de salinidade total variando de forma dependente da razão Mg/Ca.

2- A grande dispersão dos dados brutos possivelmente reflete a presença de diferentes carbonatos coexistentes mas não estritamente cogenéticos, refletindo variações, sazonais ou não, nos ambientes sedimentares. Caso fosse feita uma abertura sequencial das amostras - calcita-dolomita-magnesita - como feito para os isótopos do carbono e oxigênio, provavelmente não seria necessário um número tão grande de amostras.

3- Em razão da dispersão dos teores, apenas com o agrupamento em classes de Mg/Ca foi possível ressaltar as tendências dos diferentes íons, bem como da granulação e R.I.

4- Este agrupamento de análises foi essencial na interpretação dos dados obtidos, mostrando a adequação da técnica à pesquisa. A dependência de quase todos os elementos analisados à razão Mg/Ca indica haver significado geológico nas classes definidas na Tabela 4.2.

5- A distribuição dos microcomponentes sugere uma intervenção mais efetiva nos magnesititos do processo de diagênese precoce/maturação do precipitado e sua formação em soluções mais diluídas. Nos magnesititos as menores variações nos teores de microcomponentes indicam maior estabilidade nos ambientes sedimentares em que foram formados.

6- O comportamento do fósforo indica maior atividade biológica e/ou pHs mais elevados nas bacias geradoras de magnesititos.

CAPITULO 5

COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO

1. INTRODUÇÃO

Desde a década de 1950 composições isotópicas de carbono e oxigênio vem sendo utilizadas na identificação de ambientes geradores de rochas carbonáticas (Epstein & Mayeda, 1953 e Clayton & Degens, 1959).

No caso específico da magnesita, Perry & Tan (1972), Kralik & Hoefs (1978), Velasco et al. (1987), Aharon (1988), Zhang (1988) e Kralik et al. (1989) utilizaram a composição isotópica destes elementos em seus estudos na discussão da gênese daquele mineral.

Neste texto, a composição isotópica do carbono será sempre expressa em termos do padrão PDB (*Belemnite Americana*, Peedee Formation, conforme Craig, 1953, 1957). No caso do oxigênio, será seguido o padrão SMOW (Standard Mean Ocean Water, conforme Craig, 1961). O cálculo do $\delta^{18}\text{O}$ e do $\delta^{13}\text{C}$ é feito a partir da equação:

$$\delta = (R_{\text{amostra}} / R_{\text{padrão}} - 1) \times 1000$$

sendo:

$$R = \text{razão } ^{18}\text{O}/^{16}\text{O} \text{ ou } ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$$

padrão = SMOW (oxigênio) e PDB (carbono)

Tradicionalmente o padrão PDB foi utilizado para o oxigênio e Faure (1986) afirma que seu uso é habitual na literatura referente a rochas carbonáticas. A literatura mais recente, entretanto, vem utilizando apenas o padrão SMOW, o que justifica a sua

escolha. Dados da literatura em PDB e citados neste texto serão apresentados também em SMOW, para o que se utilizou a equação proposta por Maiza et al. (1982):

$$\delta^{18}\text{O SMOW} = 1,03086 \delta^{18}\text{O PDB} + 30,86$$

COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO CARBONO

A composição isotópica do carbono em carbonatos precipitados em soluções aquosas é controlada por diversos fatores, como:

- valor do $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 gasoso em equilíbrio com os íons carbonato e bicarbonato em solução;
- fracionamento dos isótopos do carbono entre CO_2 gasoso e os íons carbonato e bicarbonato em solução;
- temperatura do equilíbrio isotópico;
- pH e outras condições físico-químicas que afetem a abundância dos íons carbonato e bicarbonato;
- idade geológica do precipitado.

O valor do $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 gasoso é dependente da atividade biológica e dos processos evaporativos que sofre a solução.

A atividade biológica implica em importantes alterações na composição isotópica do carbono. Segundo Faure (1986), no curso da fotossíntese o carbono que é fixado no tecido das plantas é significativamente enriquecido em ^{12}C , em comparação à composição isotópica do CO_2 atmosférico. Este enriquecimento é mais efetivo nas plantas continentais que nas marinhas, tendo sido observado, a partir de um CO_2 atmosférico com $\delta^{13}\text{C}$ de -7‰ , um intervalo de -24 a -34‰ para as primeiras e de -6 a -19‰ para as últimas (Smith e Epstein, 1971). Este fato pode levar a baixos valores de $\delta^{13}\text{C}$ em sedimentos depositados na presença de restos vegetais, podendo auxiliar na identificação de ambientes marinhos e continentais. A literatura, entretanto, mostra com frequência casos de rochas sedimentares cujo alto $\delta^{13}\text{C}$ deve-se justamente à matéria orgânica.

De acordo com Reitsema (1980) tem sido citados quatro mecanismos responsáveis pela geração de carbonatos ricos em ^{13}C :

- redução de CO_2 a metano (CH_4), deixando o CO_2 remanescente isotópicamente mais pesado;
- últimos estágios de oxidação de material orgânico para CO_2 em sedimentos pobres em matéria orgânica;
- equilíbrio isotópico entre metano e dióxido de carbono;
- fermentação anaeróbica de matéria orgânica.
- processos evaporativos

Na maior parte destes mecanismos, a causa do enriquecimento em ^{13}C está associada à geração de metano, que é o composto do carbono mais pobre em ^{13}C (Faure, 1986). Este autor expõe que metano e dióxido de carbono de igual origem e em coexistência, apresentam diferenças de 60 a 70‰ em seus $\delta^{13}\text{C}$. Este autor afirma terem sido encontrados sedimentos carbonáticos com $\delta^{13}\text{C}$ típico de -25‰ passando, numa zona de fermentação, a +15‰. Da mesma forma, Kralik et al. (1989) citam que os carbonatos hipermagnesianos da Sérvia (Iugoslávia) possuem $\delta^{13}\text{C}$ acima de +10‰ devido ou ao equilíbrio CO_2/CH_4 ou à fermentação anaeróbica.

O efeito da evaporação na composição isotópica do CO_2 gasoso deve-se à maior facilidade de perda do dióxido de carbono leve (rico em ^{12}C) para a atmosfera (Faure, 1986). Esta característica pode permitir a identificação de ambientes evaporíticos a sub-evaporíticos, como fizeram Perry & Tan (1972) para as magnesitas arqueanas de Barton Farm (Zimbabwe), bem como Kralik & Hoefs (1978) para as magnesitas do Carbonífero de Eugui (Espanha) e Beauchamp et al. (1987) nos carbonatos da Bacia paleozóica de Sverdrup (Canadá). Este fato pode também ser observado em ambientes atuais e pré-atuais de sabkhas (Kralik et al., 1989).

Os fatores de fracionamento para os isótopos do carbono em um sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_3-\text{HCO}_3-\text{CaCO}_3$, segundo Emrich et al. (1970 apud Faure, 1986), implicam em enriquecimento em ^{12}C na presença do íon bicarbonato, o que demonstra a importância do pH da solução, uma vez que este é responsável pela abundância relativa dos íons HCO_3^- e CO_3^{2-} . Assim, para soluções ácidas há diminuição do $\delta^{13}\text{C}$, enquanto que para pHs alcalinos há notável aumento (Faure, 1986).

A temperatura também exerce um papel importante, com o $\delta^{13}\text{C}$ de CaCO_3 precipitado a 60°C sendo enriquecido em 10‰ em relação ao mesmo precipitado, em idênticas condições, a 20°C.

Com respeito à variação secular do $\delta^{13}\text{C}$, Veizer & Hoefs (1976) constataram um enriquecimento da ordem de 3‰ do PréCambriano ao Fanerozóico. Os dados de 170 amostras de rochas carbonáticas, utilizados por estes autores, não mostram uma tendência uniforme de enriquecimento, sendo o pico positivo ($>\delta^{13}\text{C}$) no Permiano e o negativo ($<\delta^{13}\text{C}$) no Ordoviciano. A figura 5.1 apresenta a variação do $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do tempo geológico.

A ação do metamorfismo sobre a composição isotópica do carbono em rochas carbonáticas é controvertida. Assim, Barker & Friedman (1969) encontraram enriquecimento em ^{13}C com o aumento do grau metamórfico, devido ao fracionamento termal do querogênio para metano. Já Deines & Gold (1969) encontraram o inverso para calcitas submetidas a metamorfismo de contato. Sheppard & Scharcz (1970) e Kralik et al. (1989) afirmam que o $\delta^{13}\text{C}$ não se modifica substancialmente com o metamorfismo.

A composição isotópica do carbono é particularmente útil na identificação dos ambientes geradores de sedimentos carbonáticos. Nos ambientes marinhos a composição isotópica deste elemento é consideravelmente mais pesada que nos continentais. Assim, Clayton & Degens (1959) encontraram uma diferença de 6‰ entre o $\delta^{13}\text{C}$ de rochas de origem marinha e de água doce.

Weber et al. (1964) propuseram que, para $\delta^{13}\text{C}$ maiores que -2,5‰, há uma clara indicação de ambiente marinho e marinho restrito, enquanto valores abaixo de -2,5‰ indicam água doce. Ainda segundo esses autores, o ambiente marinho restrito se associa ao intervalo de -2,5 a +1,0‰. Keith & Weber (1964) obtiveram $\delta^{13}\text{C}$ de +0,56 a +1,55‰ para 321 amostras de carbonatos marinhos e de -4,93 a +2,75‰ para 183 amostras de carbonatos de água doce. Finalmente, Borscthevsky et al. (1981 apud Zhang, 1988) apresentam os seguintes intervalos de $\delta^{13}\text{C}$ como definidores: -4,5 a +3,5‰, carbonatos marinhos; -3 a -17‰, carbonatos de água doce; -5 a +3‰, carbonatos marinhos metamorfisados, de idade préCambriana.

Figura 5.1- Histograma de $\delta^{13}C$ (PDB) ao longo do tempo geológico. Os histogramas superiores referem-se a calcários e os inferiores a dolomitos. (Modificado de Veizer & Hoefs, 1976).

COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO OXIGÊNIO

Há diversos parâmetros que concorrem para a composição isotópica do oxigênio em uma rocha carbonática de origem sedimentar. Uma parte destes parâmetros associa-se às condições físico-químicas do ambiente sedimentar, tais como salinidade, importância da evaporação, temperatura e composição mineralógica dos carbonatos, enquanto outros

devem-se à história pós-sedimentar dos carbonatos - diagênese, metamorfismo - e à sua idade.

O efeito da salinidade da água superficial no $\delta^{18}\text{O}$ foi inicialmente demonstrado por Epstein & Mayeda (1953) e posteriormente modificado por Craig & Gordon (1965 apud Faure, 1986). A figura 5.2 mostra o crescimento do $\delta^{18}\text{O}$ com a salinidade.

A importância dos processos evaporativos é muito clara, sendo explicada pela perda preferencial de H_2^{16}O na evaporação, deixando a solução remanescente mais rica em ^{18}O . Esta perda de ^{16}O deve-se ao fato que a pressão de vapor de moléculas de água com diferente composição isotópica é inversamente proporcional às suas massas (Faure, 1986)

O fracionamento isotópico do oxigênio entre carbonatos e a água é dependente da temperatura da solução, propriedade que é utilizada em estudos de paleotermometria dos oceanos.

Figura 5.2 - Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) versus salinidade da água superficial do Oceano Atlântico Norte. Modificado de Faure (1986)

A composição química dos carbonatos afeta suas propriedades isotópicas, mas este aspecto é ainda pouco conhecido em carbonatos hipermagnesianos. Tarutani et al. (1969), investigando o efeito da substituição de Ca por Mg em calcitas puras, consideraram-no

secundário, encontrando um enriquecimento de 0,06‰ de ^{18}O para cada mole % de MgCO_3 .

A ausência de dados experimentais para dolomita e magnesita implica em dificuldades na quantificação do fracionamento isotópico entre a solução e estes minerais. Extrapolações feitas por Aharon (1988) preveem, entretanto, uma composição mais rica em carbono pesado para a magnesita.

Quanto aos efeitos dos processos pós-sedimentares na composição isotópica do oxigênio, há na literatura uma opinião generalizada em que ocorre enriquecimento em ^{16}O tanto na diagênese como no metamorfismo.

Kralik et al. (1989) consideram de tal importância este efeito que sugerem ser o $\delta^{18}\text{O}$ de magnesitas cristalinas e de suas encaixantes um reflexo do grau de metamorfismo a que foram submetidas, pouco acrescentando aos estudos genéticos daquele mineral. Observe-se, porém, que os dados apresentados no Apêndice deste capítulo mostram importantes variações para amostras de um mesmo depósito, sugerindo controles outros que não o metamorfismo regional.

Há dados que sugerem maior conservacionismo isotópico em rochas carbonáticas. Assim, Sheppard & Schwarcz (1970), encontrando diferentes equilíbrios isotópicos em leitos carbonáticos metamorfizados, distantes apenas poucos centímetros, sugerem como causa a ausência de mobilidade de fluidos, exceto em casos de decarbonatação. Também Perry & Tan (1972) encontraram diferenças no $\delta^{18}\text{O}$ da ordem de 10‰ entre um veio de magnesita recristalizada e sua encaixante de granulação fina, em amostras distanciadas de 2 centímetros. Estes autores sugerem ser a magnesita um mineral particularmente resistente às trocas isotópicas.

A variação secular do $\delta^{18}\text{O}$ em rochas carbonáticas de origem marinha não é questionada, havendo um empobrecimento em ^{18}O com o aumento da idade, provavelmente em decorrência de efeitos pós-deposicionais (Fig. 5.3). Segundo alguns autores, entretanto, refletem uma mudança da composição isotópica da água do mar (Veizer & Hoefs, 1976).

A composição isotópica do oxigênio é também um importante instrumento na identificação do caráter marinho/continental das soluções precipitadoras de carbonatos.

A água do mar é muito mais rica em ^{18}O que a água doce e isto se reflete nos carbonatos precipitados em uma e outra solução. Murata et al. (1969 apud Coimbra, 1983) apresentam para carbonatos de origem marinha um intervalo de $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) de -3 a +4‰ (SMOW +27 a +35‰) e para água doce de -20 a -7‰ (SMOW +10 a +23‰). Já Giovanni et al. (1974) apresentam respectivamente, -5 a -2‰ PDB (SMOW +26 a +29‰) e -8 a -1‰ PDB (SMOW +23 a +30‰). Finalmente, Borscthevsky (1981 apud Zhang, 1988) definem os seguintes intervalos para $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW): carbonatos marinhos, de +26 a +34‰; carbonatos de água doce, de +9 a +22‰; carbonatos marinhos pré-cambrianos, metamorfisados, de +12 a +28‰.

Figura 5.3- Histograma de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ (‰) ao longo do tempo geológico. Os histogramas superiores são referentes a calcários e os inferiores a dolomitos. (Modificado de Veizer & Hoefs, 1976)

2. MÉTODOS

AMOSTRAGEM

A amostragem procurou abranger uma ampla variação tanto da razão Mg/Ca como da granulação. Utilizou-se ainda como critério a proximidade das amostras, dando-se preferência a pontos contíguos da sequência onde houvesse importante variação da razão Mg/Ca.

O primeiro critério foi estabelecido para se verificar a existência de correlações entre a composição isotópica e os ambientes sedimentares responsáveis pela precipitação de carbonatos de variada razão Mg/Ca.

O parâmetro granulação foi observado para se verificar a existência de alterações isotópicas associadas à cristalização.

A proximidade das amostras, por fim, visou excluir os possíveis efeitos de uma ação diferenciada de fenômenos epigenéticos.

PREPARAÇÃO E ATAQUE DAS AMOSTRAS

Foram encaminhadas 17 amostras de testemunhos de sondagem à Seção de Isótopos Estáveis e Hidrologia do CENA - Centro de Energia Nuclear na Agricultura - USP. As amostras foram moídas previamente a uma granulometria inferior a 100#, com intercalação de brancos para controlar a contaminação.

Os procedimentos analíticos adotados pela equipe do CENA para a extração do CO_2 de calcitas e dolomitas foram os normalmente utilizados naquele laboratório, conforme o método proposto por Mc Crea (1950). Para as magnesitas, utilizou-se o procedimento desenvolvido por Perry & Tan (1972). O ataque ácido para as tres fases minerais foi o usual, por H_3PO_4 a 100%.

Para a preparação do ácido, utilizou-se H_3PO_4 comercial, aquecido a 150°C durante dois dias para evaporação da água. Acrescentou-se posteriormente P_2O_5 para eliminar o restante da água ($\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$).

A uma temperatura controlada de 25°C , 50mg de amostra é atacada por 5ml de H_3PO_4 a 100%. Em casos de liberação de CO_2 em quantidades insuficientes para uma

dada fase mineral, aumentou-se a alíquota de amostra para 100mg e, na mesma proporção, o volume de ácido utilizado.

Após uma hora de reação é extraído o CO_2 referente à calcita em uma linha de vácuo. Este gás passa inicialmente por um "trap" (armadilha) criogênico de CO_2 líquido, que faz congelar o H_2O produzido na reação e, a seguir, passa por outra armadilha de nitrogênio líquido que congela o dióxido de carbono (figura 5.4). O gás é então analisado por um espectrômetro de massas, que fornece uma precisão de $0,1\text{‰}$ para os isótopos estudados. Outros erros poderão advir do preparo da amostra e purificação do CO_2 , em dependência do sistema e do operador.

Para a extração do CO_2 referente à dolomita, a reação prossegue por 72 horas, mantidas as mesmas condições e procedimentos.

Após o ataque da calcita e da dolomita, a amostra é levada a banho de areia a 50°C por 72 horas, conforme o procedimento proposto por Perry & Tan (1972). Este ataque libera apenas parcialmente o CO_2 da magnesita, mas a composição isotópica do gás obtido é representativa de seu total, conforme verificou Aharon (1988), que encontrou diferenças de no máximo $0,15\text{‰}$ tanto para o oxigênio como para o carbono entre extrações feitas a 48 e 96 horas.

Figura 5.4- Linha de purificação e extração de CO_2 para análise isotópica.

Foi reproduzida a experiência de Aharon (1988), para se verificar o tempo de reação adequado para a extração do CO_2 de dolomita e magnesita. Verificou-se que,

atacando-se a 25°C uma amostra de magnesitito, havia uma lenta variação nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$, atingindo-se uma relativa estabilidade na composição isotópica (relativa à dolomita) na extração de gás feita após 72 horas de reação.

Já a 50°C, após 96 horas é atingida uma estabilidade isotópica, referente à magnesita, que não se altera significativamente (0,05‰) após 169 horas.

Complementando-se a experiência, prosseguiu-se o ataque ácido, verificando-se que até o intervalo de 769 a 1174 horas havia liberação de CO_2 , ainda que numa velocidade muito lenta (57×10^{-6} umoles/hora).

Para o conjunto das amostras, o CO_2 produzido em cada uma das fases da reação - para calcita, dolomita e magnesita - foi separadamente analisado pelo espectrômetro de massa, permitindo obter dados isotópicos relativos a cada uma daquelas fases minerais, tanto em dolomitos como em magnesititos.

Este procedimento visou tanto reduzir a contaminação de uma fase por outra como também poder analisar o comportamento de mais de uma fase mineral coexistente, como é sugerido em Weber (1965 apud Veizer & Hoefs, 1976).

Foram utilizados os coeficientes de fracionamento isotópico originado na liberação de CO_2 pelo H_3PO_4 , de acordo com a temperatura de reação, o que implica em correções no $\delta^{18}\text{O}$. A medida de $\delta^{18}\text{O}$ é feita comparando-se as razões isotópicas ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) de CO_2 produzido pela reação da amostra com ácido fosfórico com aquele produzido pela reação do carbonato PDB (calcita) a 25°C. Este mineral apresenta, nestas condições, um fracionamento de 1,01025. A dolomita, nas mesmas condições, tem um fracionamento de 1,01108 e a magnesita, a 50°C, de 1,01153 (Friedman & O'Neil, 1982).

É portanto necessário subtrair 1,28 ‰ do $\delta^{18}\text{O}$ das magnesitas bem como 0,83‰ das dolomititas, de forma a corrigir o fracionamento cinético dependente do mineral e da temperatura, que ocorre na reação entre os carbonatos e o ácido fosfórico (Sharma & Clayton, 1965 apud Aharon, 1988).

Observe-se que Aharon (1988) fez um ataque ácido a 50°C para todos os carbonatos, o que justifica seu procedimento (subtração de 2,03 ‰ para as magnesitas).

Para a transformação de PDB para SMOW, utilizou-se a equação de Maiza et al. (1982) anteriormente citada.

Dado o pequeno número de amostras e a ausência de repetições em todo o conjunto, não se aplicaram estudos estatísticos, obtendo-se apenas a média e o desvio padrão para cada uma das fases minerais estudadas, agrupadas segundo a rocha de origem (dolomitos e magnesititos).

3. RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados obtidos foram considerados de boa confiabilidade, como demonstraram as repetições feitas para parte das amostras. A tabela 5.1 apresenta os resultados separados por fase mineral e por rocha de origem (magnesititos e dolomititos).

	AMOSTRA	Ca	Mg	Mg/Ca	calcita		dolomita		magnesita	
					$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
D O L O M I T O S	129	13.40	3.91	.29	-2.02	17.38	-1.39	15.65	-1.23	14.75
	203	15.50	6.03	.39	-.99	16.78	-.63	15.68	-.65	14.54
	308	20.40	11.00	.54	-1.01	19.41	-.43	17.63	-.35	16.32
	309	20.80	11.30	.54	.88	19.50	-.45	17.54	-.38	16.47
	200	11.80	7.90	.67	-3.24	16.13	-.78	12.70	-.75	10.79
	144	9.29	8.93	.96	5.53	18.66	-1.19	16.16	-.97	13.16
	288	6.79	20.30	3.00	4.17	18.61	-.63	12.57	-.91	11.09
M A G N E S I T I T O S	145	1.73	23.40	14.00			-.71	11.61	-.36	10.05
	201	1.42	22.70	16.00			-.66	12.23	-.30	10.85
	228	.73	22.90	31.00			-.57	12.08	-.29	10.65
	287	.46	24.40	53.00			-.86	12.42	-.62	11.09
	227	.23	26.00	113.00			-.90	12.53	-.23	10.40
	251	.21	26.20	125.00	-3.18	20.73	-.87	12.66	-.54	10.33
	250	.19	24.30	128.00			-1.41	11.56	-.54	10.22
	252	.12	26.70	223.00	-2.13	20.11	-.48	12.86	-.32	11.00

Tabela 5.1 - Composição isotópica do oxigênio (SMOW) e do carbono (PDB) por fase mineral e por amostra. A razão Mg/Ca está também relacionada.

Obteve-se a média e desvio padrão das composições isotópicas das amostras, separadas segundo fase mineral e tipo de rocha (dolomititos e magnesititos). Para o agrupamento em dolomititos e magnesititos utilizou-se a razão Mg/Ca: como dolomititos entenda-se rochas carbonáticas com tal relação menor ou igual a 3 e como magnesititos, maior que 3. Assim, como dolomititos encontram-se desde rochas bastante calcílicas mas mais magnesianas que calcários dolomíticos (no entender de Willians et al., 1970) até dolomititos ricos em magnésio. Estes dados estão expostos na Tabela 5.2.

	DOLOMITA		MAGNESITA	
	$\delta^{13}\text{C} \text{ (o/}_{\infty}\text{)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{ (o/}_{\infty}\text{)}$	$\delta^{13}\text{C} \text{ (o/}_{\infty}\text{)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{ (o/}_{\infty}\text{)}$
DOLOMITOS	$-0,79 \pm 0,34$	$15,42 \pm 1,91$	$-0,75 \pm 0,30$	$13,87 \pm 2,13$
MAGNESITITOS	$-0,81 \pm 0,27$	$12,24 \pm 0,44$	$-0,38 \pm 0,14$	$10,52 \pm 0,32$

Tabela 5.2- Média e desvio padrão das composições isotópicas do carbono (PDB) e do oxigênio (SMOW) de calcita, dolomita e magnesita de magnesititos e dolomititos.

4- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As análises isotópicas referentes a calcitas são quase que exclusivamente devidas a amostras dolomíticas. Tomando-se assim apenas os resultados das amostras dolomíticas, em que as tres fases minerais consideradas estão igualmente presentes, pode-se fazer algumas observações:

- o $\delta^{18}\text{O}$ da calcita é nítidamente superior às razões de dolomitas e magnesitas, tanto a nível de amostra como de média.

- o $\delta^{13}\text{C}$ da calcita mostra-se, na maior parte das amostras, muito mais negativo que nas demais fases minerais estudadas e sua variação é intensa. Desta forma, o fato do $\delta^{13}\text{C}$ médio das calcitas ser relativamente similar às de dolomitas e magnesitas nada representa. O diagrama apresentado na figura 5.5 mostra a dispersão dos resultados de $\delta^{13}\text{C}$ da calcita, bem como os elevados teores em ^{18}O (se comparados com as demais fases minerais).

A partir destas observações, pode-se afirmar que a calcita, no que se refere ao $\delta^{18}\text{O}$, apresenta uma composição isotópica claramente diferente das da dolomita e da magnesita. Quanto ao $\delta^{13}\text{C}$, se a grande dispersão dos resultados impossibilita uma análise global, observando-se amostra a amostra evidencia-se em todas um notável desequilíbrio isotópico com as demais fases minerais estudadas.

Este desequilíbrio isotópico vem confirmar o observado em seções polidas onde se observa calcita secundária preenchendo fraturas ou cimentando cristais de magnesita e/ou dolomita.

A presença de calcita secundária e a enorme dispersão do $\delta^{13}\text{C}$, implicaram em descartar os dados deste mineral na discussão dos resultados e consequentes interpretações.

Figura 5.5- Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) versus $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) do conjunto de resultados relativos a calcitas.

Os resultados das análises isotópicas do carbono e oxigênio relativas ao CO_2 extraído de dolomitas e magnesitas apresentam-se consistentes (o desvio padrão é aceitável) e o aparente desequilíbrio isotópico entre as fases minerais não é elevado sendo passível de explicação, como se verá adiante.

Comparando-se os dados da Tabela 5.2 com os da literatura, observa-se que os resultados referentes a dolomitos e a magnesitas de dolomitos enquadram-se na faixa definida para carbonatos pré-cambrianos metamorfisados de origem marinha, conforme apresentado na figura 5.6. Por outro lado, os dados de magnesitas de magnesititos apresentam-se levemente deslocados para a esquerda (demasiadamente pobres em ^{18}O).

Figura 5.6- Diagrama $\delta^{13}\text{C}(\text{‰ PDB})$ versus $\delta^{18}\text{O}(\text{‰ SMOW})$, com os resultados da tabela 4.2. (Modificado de Borscthevsky (1981 apud Zhang, 1988)

I - Carbonatos Marinhos; II - Carbonatos de Água Doce; III - Carbonatos Marinhos PréCambrianos Metamorfisados

△ Magnesita (magnesitito); ○ dolomita (magnesitito); ▲ magnesita (dolomito); ● dolomita (dolomito)

Comparando-se os dados da tabela 5.2 com os da literatura específica de magnesita, pode-se observar que se enquadram perfeitamente no campo definido por análises isotópicas de magnesitas do Tipo Veitsch (figura 5.7)

Figura 5.7- Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ (‰ - PDB) versus $\delta^{18}\text{O}$ (‰ - SMOW) com os dados de magnesita cristalina disponíveis na literatura e com a composição isotópica média das magnesitas (magnetitos). (Modificado de Kralik et al., 1989 e Pohl, 1989).

Como no trabalho mais recente sobre a Serra das Éguas, Moraes et al. (1980), aventa-se uma origem ígnea para diversas litologias daquela sequência, inclusive as precursoras das rochas carbonáticas hipermagnesianas, julgou-se importante comparar o comportamento isotópico de magnetitos do Tipo Kraubath comparado com os dados desta pesquisa.

Na figura 5.8 estão representadas as composições isotópicas do carbono e oxigênio de magnesitas de depósitos do Tipo Kraubath disponíveis na literatura (Pohl, 1989) bem como a composição isotópica média de magnesitas de magnetitos desta pesquisa. Observa-se que a composição média das magnesitas ora estudadas encontra-se fortemente deslocada no conjunto dos dados, ao passo que na figura 5.7 é verificada a coincidência da composição isotópica obtida com a dos depósitos do Tipo Veitsch.

Figura 5.8- Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ (‰ - PDB) versus $\delta^{18}\text{O}$ (‰ - SMOW) com os dados de magnesitas de depósitos do Tipo Kraubath (o) e com a composição isotópica média de magnesitas (magnesititos) desta pesquisa. (Modificado de Pohl, 1989).

A análise dos diagramas acima acrescenta mais uma evidência contra uma origem a partir de rochas ultrabásicas. Permite, por outro lado, classificar com razoável segurança o depósito da Serra das Éguas como do Tipo Veitsch (como já sugerido por Pohl, 1986). Recorde-se que a ambiência geológica, a coloração, a granulação e a composição química e mineralógica também concorrem neste sentido.

Quanto aos efeitos dos eventos metamórficos sobre a composição isotópica dos diferentes carbonatos existentes, pode-se aventar:

- a alteração isotópica afetou toda a sequência carbonática, que teria desde a diagênese uma composição química e isotópica diferenciada;
- os carbonatos hoje mais magnesianos são fruto de metassomatismo de magnésio por fluidos metamórficos (pobres em ^{18}O) sobre os sedimentos já litificados.

Os resultados obtidos mostram, invariavelmente, que a dolomita é mais rica em ^{18}O que a magnesita, quando o contrário seria esperado se estas fases minerais fossem cogenéticas. Diferentes carbonatos precipitados conjuntamente devem necessariamente estar em equilíbrio isotópico, obedecendo suas respectivas características de fracionamento isotópico. Embora os coeficientes de fracionamento isotópico da dolomita e da magnesita, em um sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_3^{2-}-\text{MgCO}_3-(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$, não tenham sido estabelecidos experimentalmente, todas as extrapolações de curvas experimentais, bem como a maior intensidade das forças iônicas envolvidas na molécula de MgCO_3 , (a molécula da magnesita é consideravelmente menor que a da dolomita) indicam a tendência de concentrar isótopos mais pesados.

Este aparente desequilíbrio isotópico é característico dos depósitos de magnesita e é frequentemente utilizado como evidência de uma origem epigenética daquele mineral.

Assim, Kralik & Hoefs (1978), estudando as magnesitas paleozóicas de Eugui (Espanha), as consideraram epigenéticas pela composição isotópica do oxigênio, da mesma forma que Aharon (1988) para as magnesitas de Rum Jungle (Austrália). O trabalho de Aharon (1988) apresenta apenas duas amostras em que foram analisadas as composições isotópicas de dolomitas e magnesitas coexistentes, encontrando resultados semelhantes aos ora obtidos.

Pelos dados apresentados pode-se aventar uma origem epigenética para os carbonatos estudados e, em particular, para os magnesititos. Embora dois diferentes carbonatos sejam coexistentes, não são necessariamente cogenéticos, podendo terem sido formados a partir de soluções com diferentes características físico-químicas como, por exemplo, por alternância de fases mais úmidas e mais secas (alterando a salinidade total), da ação da atividade algal (com reflexo no pH) etc. Assim, a formação de dolomitas e magnesitas coexistentes não é feita em equilíbrio isotópico, como já discutido por Northrop & Clayton (1966), O'Neil & Epstein (1966) e Botz & Von der Borch (1984).

Assim as diferenças isotópicas encontradas representam uma notável resistência dos carbonatos às trocas isotópicas, fato discutido por vários pesquisadores, como Spry (1969), Sheppard & Schwarcz (1970), Perry & Tan (1972) e Guillou (1980), que mostram que a homogeneização isotópica e iônica não vai além de poucos centímetros.

Também na área estudada verificaram-se diferenças de até mais de 4 ‰ no $\delta^{18}\text{O}$ em amostras contíguas (amostras 161 e 162). Assim é difícil admitir uma situação na qual

fluidos metamórficos, capazes de romper a resistência dos carbonatos litificados, alterassem um estrato e não modificassem o vizinho.

Os dados de Perry & Tan (op.cit.) sugerem que a ação dos fluidos metamórficos, por ausência de mobilidade, teriam pouco alcance além das fraturas. Já Sheppard & Schwarcz (1970) afirmam que as trocas isotópicas só se dão extensivamente em sistemas submetidos a decarbonatação. Recorde-se que não só os carbonatos tornam-se menos solúveis em altas temperaturas (Johannes, 1970 apud Velasco et al., 1987) como a magnesita possui um coeficiente negativo de dissolução sob pressão (Zen, 1956 apud Guillou, 1980).

A composição isotópica impossibilita a hipótese de origem cogenética para as fases minerais dos magnesititos e dolomititos, mas pode sustentar uma origem sedimentar-diagenética precoce, em ambientes mistos, com variações sazonais nas características hidrogeoquímicas das soluções se refletindo na mineralogia do precipitado, como ocorre no Sistema Coorong.

Mais importante que as diferenças isotópicas de estrato para estrato, são as diferenças entre dolomititas e magnesitas coexistentes, que refletem, ao menos parcialmente, os diferentes equilíbrios isotópicos em sua formação (Botz & von der Borch, 1984), tornando menos verossímil um metassomatismo magnesiano que atue a nível de grão.

Após a cristalização e litificação a resistência dos carbonatos magnesianos e hipermagnesianos a trocas iônicas e isotópicas é grande. Isto, entretanto, não ocorre durante e logo após a precipitação e na cristalização. A lama carbonática, em contato com uma solução de características físico-químicas e isotópicas variáveis, tende a ser por ela afetada. Estas trocas iônicas são particularmente efetivas em salinidades não muito altas, que induzem a uma cristalização lenta e ao enriquecimento do precipitado nos íons dominantes na solução, constituindo a diagênese precoce, ou maturação do precipitado, como discutido no Capítulo 4.

Neste estágio pré-litificação, as trocas isotópicas e iônicas são feitas mais facilmente, porque a solução não só apresenta mobilidade como pode entrar em contato com pequenos agrupamentos de moléculas de carbonatos, antes da formação dos grandes cristais de magnesita.

Independentemente do modelo genético, a composição isotópica do oxigênio caracteriza os dolomitos e magnesititos como rochas primariamente diferentes, como demonstram os dados referentes à mesma fase mineral em amostras de uma e outra rocha (Figuras 5.9 e 5.10).

Figura 5.9- Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) versus $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) de dolomitos (O magnesititos; ● dolomitos).

O modelo de ambiente sedimentar adotado admite tanto a precipitação de magnesita como a magnesitização sin-sedimentar de carbonatos já magnesianos, em lagunas perenes nas quais que a salmoura é diluída por água doce do lençol freático continental.

O fato de se encontrar valores mais baixos no $\delta^{18}\text{O}$ dos magnesititos que no dos dolomitos pode ser interpretado como reflexo da influência de água doce atrás referida. As diferenças isotópicas entre as composições de dolomitos e as magnesitas coexistentes, tanto nos dolomitos como nos magnesititos, podem ser explicadas pela precipitação direta de magnesita em soluções diluídas, ocasião em que também ocorreria substituição de Ca^{2+} por Mg^{2+} nos precipitados menos magnesianos.

Figura 5.10- Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) versus $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) de magnesitas (○ magnesititos; ● dolomititos).

Como a substituição iônica mais efetiva em soluções diluídas, fica claro que a magnesita "secundária" terá a tendência de se formar nestas condições e não naquelas em que ocorre a precipitação de dolomita.

As dolomitas, tendo sido precipitadas em soluções mais salinas e não sofrendo, no ambiente sedimentar, trocas iônicas intensas pós-precipitação, tendem a refletir a composição isotópica da salmoura sem intervenção efetiva de água doce. Desta forma, as dolomitas presentes nos magnesititos representam uma fase reliquiar, precipitada pela salmoura invasora das lagunas (inicialmente pouco diluída) e não substituída (iônica e isotopicamente) quando da diluição subsequente por águas continentais.

O $\delta^{18}\text{O}$ das magnesitas em magnesititos e dolomititos é nitidamente diferente (3,20‰), refletindo as características hidrogeoquímicas dos diferentes ambientes sedimentares que formaram uma e outra rocha. A presença de mais de uma fase mineral deve-se às variações climáticas sazonais, que implicam em alteração das características

físico-químicas dos ambientes, os quais, embora formando diferentes carbonatos ao longo do ano, não perdem sua identidade.

Caso fossem associadas as composições isotópicas encontradas a uma ação ora mais ora menos efetiva de fluidos epigenéticos magnesitizantes, ricos em ^{16}O , torna-se difícil explicar porque as magnesitas de dolomitos tem maior $\delta^{18}\text{O}$ que dolomitas de magnesititos. O termo final de um processo de substituição iônica epigenética relativamente regional (MgCO_3) não poderia apresentar-se isotopicamente menos alterado que um termo intermediário (Ca,MgCO_3). Esta situação sugere, mais uma vez, ambientes deposicionais diferenciados para os sedimentos precursores dos atuais dolomitos e magnesititos.

No que se refere ao $\delta^{13}\text{C}$, a dolomita tem composições isotópicas muito próximas nos magnesititos ($-0,81^\circ/\text{oo}$) e nos dolomitos ($-0,79^\circ/\text{oo}$), do mesmo modo que a magnesita presente nos dolomitos ($-0,75^\circ/\text{oo}$). A magnesita de magnesititos, entretanto, mostra-se discretamente enriquecida em $\delta^{13}\text{C}$ ($-0,38^\circ/\text{oo}$).

O modelo sedimentar adotado pode explicar as composições isotópicas encontradas para o carbono. Em lagunas perenes e de águas estagnadas, com importante atividade biológica algal, forma-se metano por fermentação anaeróbica de matéria orgânica, enriquecendo em ^{13}C o CO_2 remanescente na solução.

Como causa adicional para o maior $\delta^{13}\text{C}$ das magnesitas, pode-se aventar que, em um pH elevado o equilíbrio $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ tende a este último, implicando num enriquecimento em $\delta^{13}\text{C}$ (Emrich et al., 1970 apud Faure 1986). No ambiente gerador dos magnesititos espera-se um pH mais elevado que nos ambientes vizinhos, tal como ocorre nos lagos alcalinos do Coorong (Austrália).

As dolomitas dos magnesititos refletem condições ambientais semelhantes às das salmouras geradoras dos dolomitos. As magnesitas, formadas tanto por precipitação direta como por substituição de Ca^{2+} por Mg^{2+} na lama carbonática, refletem uma maior influência da água doce, do pH mais elevado e da atividade biológica. Assim, as dolomitas de magnesititos são relíquias formadas em condições hidrogeoquímicas semelhantes às dos ambientes formadores dos dolomitos, o que justifica o equilíbrio no $\delta^{13}\text{C}$ entre as dolomitas formadas nestes dois ambientes.

A maior uniformidade isotópica dos magnesititos, demonstrada pelos menores desvios padrões do $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ tanto de dolomitas como de magnesitas, sugere um

equilíbrio mais efetivo mineral/solução, em condições mais propícias à homogeneização isotópica por ocasião da maturação do precipitado.

Por outro lado, os dolomitos, formando-se em ambientes mais salinos (precipitação mais rápida) e menos especializados tem na sua heterogeneidade isotópica um reflexo das heterogeneidades dos ambientes que os formaram.

A hipótese de uma homogeneização tardia, por ação de fluidos epigenéticos que substituiriam o Ca por Mg, mais efetiva nos magnesititos (mais completamente substituídos), não explica a diferença do $\delta^{18}\text{O}$ médio de dolomitas e magnesitas coexistentes nos dolomitos (1,46‰) e nas mesmas fases minerais coexistentes nos magnesititos (1,81‰). Admitindo-se uma origem sin-diagenética, pode-se aventar que as características mais particulares dos ambientes geradores de magnesititos tendem a distanciar isotopicamente a magnesita, como termo final de um processo de precipitação/substituição, das dolomitas reliquias coexistentes.

A ação do metamorfismo regional deve ter implicado numa alteração isotópica diferenciada nas rochas dolomíticas e magnesíticas. Estas últimas, por sua maior resistência frente a processos metamórficos, como exposto no capítulo 4, devem ter preservado mais as composições isotópicas do carbono e oxigênio que as primeiras. Sob este ponto de vista, pode-se considerar que os $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ originais das rochas dolomíticas foram mais deprimidos que os das rochas magnesíticas, tendo originalmente composições isotópicas mais características de ambientes evaporíticos.

Quanto à granulação das rochas analisadas, não se encontrou qualquer correlação com as composições isotópicas do carbono e oxigênio. Acredita-se, entretanto, que em um maior universo de amostras apareceria uma correlação negativa. Na literatura é citada a tendência da magnesita formar cristais consideravelmente maiores que os dos dolomitos coexistentes, tendência também confirmada neste trabalho, através da clara correlação entre granulação e Mg/Ca.

5. CONCLUSÕES

- 1- Os magnesititos da Serra das Éguas podem ser classificados, isotópicamente, como do tipo Veitsch.
- 2- As composições isotópicas encontradas, mesmo que alteradas pela ação do metamorfismo regional, indicam diferentes ambientes sedimentares formadores de magnesititos e dolomititos.
- 3- A alteração isotópica devida ao metamorfismo deve ter sido mais efetiva nos dolomititos que nos magnesititos, pela maior resistência destes últimos. Ao se considerar esta hipótese, pode-se inferir que as composições isotópicas iniciais fossem mais diferenciadas que as ora encontradas.
- 4- A maior homogeneidade isotópica das magnesitas dos magnesititos sugere uma maior especificidade de condições ambientais em sua formação. Sugere, ainda, que as possíveis magnesitas "secundárias" (por substituição de carbonatos magnesianos na lama carbonática) tenham sua formação coeva com as "primárias" (de origem já hipermagnesiana). Sugere, assim, eficiência do processo de maturação do precipitado e, por decorrência, ausência de hipersalinidade.
- 5- O desequilíbrio isotópico aparente entre diferentes fases minerais coexistentes seria decorrência dos diferentes equilíbrios das soluções que os originaram.
- 6- As diferentes composições isotópicas de uma mesma fase mineral em dolomititos e magnesititos, indicam ambientes diferenciados em sua formação.
- 7- A presença de variações isotópicas e químicas em estratos adjacentes e em dolomititos e magnesitas coexistentes indicam que as trocas isotópicas ocorridas por ocasião de eventos metamórficos não foram suficientes para obliterar as características isotópicas do carbono e oxigênio.
- 8- Os dolomititos e magnesititos foram provavelmente formados em ambiente marinho/marinho restrito. O $\delta^{18}\text{O}$ magnesititos pode indicar maior influência de água doce em sua formação.

9- A composição isotópica do carbono mostra enriquecimento em ^{13}C nos magnesititos, sugerindo a presença de fermentação anaeróbica de matéria orgânica durante sua formação e/ou maiores pHs das soluções.

10- O $\delta^{18}\text{O}$, embora susceptível de alterações pós-sedimentares, é uma importante ferramenta em análises paleo-ambientais de carbonatos magnesianos e hipermagnesianos.

APÊNDICE

DADOS DE ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO DE MAGNESITITOS
 "CRISTALINOS" DO TIPO VEITSCH DISPONÍVEIS NA LITERATURA
 (Modificado de Kralik et al., 1989)

Ocorrência	Mineralogia	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)
------------	-------------	--------------------------------	---------------------------------

TRIÁSSICO

Diegrub Abtenau Austria	M	2,8	21,0
	M	2,1	20,2
	M	3,1	24,3
	M	3,1	23,0
	M	3,3	20,9

(n=5)		2,9±0,5	21,9±1,7
		D	3,3
		D	3,4

(n=2)		3,3±0,0	27,6±1,0
Kaswassergraben Austria	M	1,7	23,2
	M	2,0	22,9
	M	1,8	22,3
	M	1,7	21,3
	M	2,1	23,1
	M	1,7	21,9

(n=6)		1,8±0,2	23,8±0,8
		D	1,7
		D	2,2

(n=2)		2,0±0,4	24,6±0,0
St. Michele França	M	2,2	14,8
Zumpanell Itália	M	2,3	22,9

PERMIANO

Hall	M	2,5	23,1
Austria	M	2,9	25,3
	<hr/>		
	(n=2)	2,7±0,3	24,2±1,6

CARBONÍFERO

Veitsch	M	-1,3	13,7*
Austria	M	-2,5	13,2
	M+D	-2,8	13,5
	<hr/>		
	(n=3)	-2,2±0,8	13,8±0,0
	D	-2,3	13,8
	D	-3,3	13,8
	<hr/>		
	(n=2)	-2,8±0,7	13,8±0,0

Eichberg	M	-1,0	14,2
Austria			

Lassing	M	-1,5	16,6
Austria			

Oberdorf	M	0,6	17,8*
Austria			

Larning	M	0,1	13,7
Austria			

Trieben			
Austria	M	0,0	17,2*

Jelsava	M	-3,6	21,7*
Kojice	M	1,9	15,7*
Slovakia	M	1,4	16,1*
Tchecoslováquia			

Eugui	M	3,2	15,6
Espanha	M	4,4	14,2
	M	4,2	15,5
	M	4,1	15,1
	M	3,7	15,2
	M	3,2	15,2
	M	4,9	14,9
	M	4,0	15,5
	M	4,1	15,3
	M	4,9	15,7
(n=10)		4,1±0,6	15,2±0,4
	M+D	4,0	14,4
	M+D	3,5	15,7
	M+D	3,9	15,1
	M+D	3,7	15,8
	M+D	3,7	15,5
	M+D	5,8	15,4
(n=5)		3,8±0,2	15,3±0,6
(n=4)	D	3,3±0,4	15,4±1,5
(n=6)	D	4,8±0,4	17,1±0,7
(n=2)	C	4,8±0,4	19,5±0,4

DEVONIANO/SILURIANO

Breitenau	M	1,6	17,7
Austria	M	0,2	18,1*
	M	0,8	17,1*
	M	0,8	18,1*
(n=4)		0,9±0,6	17,8*
Entachen	M	-3,4	18,6
Austria	D	-6,3	20,4
Fieberbrunn	M	-7,5	17,6
Austria			
Hochfielzen	M	1,3	17,4
Austria	M	-0,2	19,5
	M	1,4	20,7*
(n=3)		0,8±0,9	20,7±3,6

Jetzbachgraben Austria	M	-0,2	15,5
Lannersbach Austria	M	-4,5	16,2
	M	-4,2	12,4
	M	-2,6	16,2*
	(n=3)	-3,8±1,0	14,9±2,2
Hintere Hapt Austria (idade incerta)	M	1,0	18,3
	M	-0,4	19,8
	(n=2)	0,3±1,0	19,1±1,1
Mallnock Austria	M	3,5	23,5
	M	3,5	23,5
	(n=2)	3,5±0,0	23,5±0,0
Rabenwald Austria	M	2,4	10,5
	M	2,6	8,0
	(n=2)	2,5±0,1	9,3±1,8
Radenthein Austria	M	-1,0	10,4
Minsek-Hnilcom Tchecoslováquia	M	2,6	25,9*

CAMBRIANO

Pacios/Incio Espanha	M	-2,6	17,5*
	M	-2,4	19,4*
	(n=2)	-2,5±0,1	18,5±1,9
	D	-6,3	23,9*
San Juan Santalla Espanha	M	2,3	15,3*
	M	-0,8	18,4*
	(n=2)	0,8±1,6	16,8±1,6
Aldea Bermun Espanha	D	0,2	20,8*
	D	-0,3	20,8*
	D	0,9	20,4*

Serre de Montmer
França

M	-0,1	10,7
M	-0,3	11,6
M	0,8	13,8
M	-0,2	10,9
M	0,0	11,2
M	-0,1	11,2
M	-0,1	11,5
M	0,0	11,9
M	0,8	12,5
M	0,7	13,1
M	0,2	13,4

(n=11) $0,1 \pm 0,4$ $12,0 \pm 1,0$

D (n=8) $0,5 \pm 0,7$ $11,7 \pm 0,8$
(substituindo magnesita)

D (n=16) $0,6 \pm 0,4$ $13,5 \pm 0,7$
(hidrotermal)

D (n=11) $0,0 \pm 0,5$ $18,9 \pm 1,4$
(metamórfica)

C (n=7) $0,8 \pm 0,5$ $17,8 \pm 0,5$
(metamórfica)

PROTEROZOÍCO

Kumaun Pithoragar

M	-0,4	12,6
M	-1,7	14,3
M	-0,7	17,9
M	-0,9	17,1
M	-1,0	16,9
M	-1,1	17,2
M	-1,1	19,5
M	-0,9	16,1
M	-0,1	17,8
M	-2,2	13,6
M	-1,6	13,9
M	-0,3	12,5
M	-0,3	17,9

(n=13) $-0,9 \pm 0,6$ $15,9 \pm 2,2$

D	-1,6	21,5
D	0,6	20,9
D	-0,02	20,5
D	0,4	19,9
D	-1,0	15,4

(n=5) $-0,3 \pm 0,9$ $19,7 \pm 2,2$

Bakal

M	0,5	17,0*
---	-----	-------

U.R.S.S.	D	-0,1	22,1*
Satka	M	0,8	18,9*
U.R.S.S.	M	1,2	13,6*
	M	1,7	14,6*
	M	1,9	21,4*
	M	2,0	22,7*
	M	4,2	15,0*
	M	-0,8	15,8*
(n=7)		1,6±1,5	17,4±3,6
Ta-shih-ch'iao	M	-0,7	11,1*
China	M	-2,9	12,4*
	M	0,3	7,9*
(n=3)		-1,1±1,6	10,5±2,3
	D	-0,7	17,1*
	D	0,3	14,0*
(n=2)		-0,2±0,7	15,5±2,2
Rum Jungle	M	5,8	13,0
Australia	M	5,7	13,2
	M	5,0	12,0
	M	4,9	12,4
	M	4,7	12,9
	M	1,0	14,6
	M	2,1	14,6
	M	2,4	14,3
	M	2,5	14,2
	M	2,0	14,5
	M	4,9	12,5
	M	4,6	12,9
	M	4,6	13,0
	M	4,7	12,9
	M	4,5	13,1
	M	4,6	12,9
	M	4,7	13,0
	M	1,8	11,8
	M	3,2	11,2
	M	3,1	11,6
(n=20)		3,8±1,4	13,0±1,0
	D (n=2)	2,9±0,1	12,0±0,4
	D (n=3)	-3,3±1,2	17,5±1,4
	D (n=5)	0,3±1,2	20,4±1,1
Ochsner	M	-4,1	6,5
Austria	M	-7,8	7,2
(idade incerta)	M	-3,8	7,3

M	-3,4	7,4
M	-3,8	6,7
M	-3,9	6,6
M	-3,9	6,7
M	-3,8	6,6
<hr/>		
(n=8)	-3,8±0,2	6,9±0,4
D (n=7)	-5,2±1,5	7,7±0,6

Snarum	M	-0,5	14,2
Noruega	M	1,4	9,9
	M	0,7	9,8
	M	-4,4	11,5

	(n=4)	-0,7±2,6	11,4±2,1

Liaodong	M	-1,8	11,74
China	M	0,3	7,9
(Zhang, 1988)	D	0,2	15,5

ARQUEANO

Sebakwian	M	-3,5	9,7*
Zimbabwe	M+D	-5,0	9,1*

(M = MAGNESITA D = DOLOMITA C = CALCITA)

* = FATOR DE CORREÇÃO/CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DESCONHECIDAS

CAPÍTULO 6

COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO ESTRÔNCIO

1. INTRODUÇÃO

A composição isotópica do estrôncio pode ser um importante instrumento na identificação de ambientes sedimentares formadores de rochas carbonáticas, através de determinações da razão inicial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Esta razão inicial, impressa nos carbonatos quando de sua formação, pode ser alterada posteriormente de forma substancial, especialmente quando submetida a eventos metamórficos. Neste caso a interpretação dos dados pode tornar-se bastante complexa.

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pode mudar continuamente devido a presença do isótopo $^{87}\text{Rb}^+$ que, por decaimento, passa a $^{87}\text{Sr}^{2+}$ radiogênico. Esta característica pode ser considerada desprezível em alguns minerais ou rochas, ricos de em estrôncio e pobres em rubídio, como a dolomita e a calcita, que geralmente contém centenas de ppm de Sr e abaixo de 10ppm de Rb.

Os teores em estrôncio em rochas carbonáticas variam enormemente, de acordo com o ambiente sedimentar e a mineralogia dos carbonatos. Bettencourt & Wernick (1976) encontraram , em rochas calcárias dos Grupos Açungui e São Roque, teores variando entre 20 e 1880 ppm, respectivamente para dolomitos e calcários. Em aragonitas recentes os teores chegam a mais de 10.000 ppm (Kinsman, 1969).

A composição mineralógica das rochas-fonte e dos pelitos comumente associados a carbonatos precipitados em águas rasas é um fator de grande importância. A tabela 6.1 mostra a diversidade de concentrações em Rb e Sr em diversas rochas ígneas e sedimentares.

Rocha	Rb (ppm)	Sr (ppm)
Ultrabásito	0,2	1
Basalto	30	465
Granito(alto Ca)	110	440
Granito(baixo Ca)	170	100
Sienito	110	200
Folhelho	140	300
Arenito	60	20
Calcário	3	610
Calcário(mar profundo)	10	2000
Argilito(mar profundo)	110	180

Tabela 6.1- Concentração média de Rb e Sr em rochas ígneas e sedimentares. (Simplificado de Turekian & Wedepohl, 1961).

Pode-se deduzir, a partir desta tabela, que ambientes continentais terão razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sensivelmente mais elevadas que ambientes marinhos. Assim, devido à alteração química continental, as águas doces (atuais) de superfície e sub-superfície tem razões mais elevadas ($0,719 \pm 0,0004$) que as águas marinhas ($\sim 0,709$), como encontraram Faure & Hurley (1963).

A homogeneização isotópica de minerais frente a eventos metamórficos é também um fato reconhecido. Assim, diferentes minerais coexistentes, com diferentes teores em Rb (e que, portanto, passam a ter razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ crescentemente diferentes), são isotopicamente homogeneizadas durante um evento termal, voltando a se diferenciar posteriormente, como está exposto esquematicamente na Figura 6.1.

Os fluidos associados a metamorfismo regional são, em sua maior parte, enriquecidos em ^{87}Sr radiogênico. Consequentemente a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ cresce com processos regionais de recristalização metamórfica, com a magnitude de tal crescimento sendo dependente da composição isotópica (e mineralógica) tanto das rochas metamorfasadas como das percoladas (Frimmel, 1988).

Figura 6.1- Diagrama de desenvolvimento da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em uma rocha com o tempo, mostrando homogeneização isotópica resultante de metamorfismo termal. t_i - tempo passado desde resfriamento e/ou cristalização inicial, ocasião em que as várias fases minerais estavam isotopicamente em equilíbrio segundo uma razão $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$; t_m - tempo passado desde o reequilíbrio isotópico (razão $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_m$) devido ao metamorfismo termal. Simplificado de Faure (1986).

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água marinha modificou-se ao longo do tempo geológico, enriquecendo-se paulatinamente em ^{87}Sr durante o Proterozóico (Veizer & Compston, 1976). A causa desta variação é, sem dúvida, o aumento da presença de ^{87}Sr radiogênico de origem continental. Durante o Fanerozóico esta razão oscilou consideravelmente (Veizer & Compston, 1974).

Há poucos trabalhos acerca da gênese de magnesititos do Tipo Veitsch que utilizam esta metodologia. Embora os dados disponíveis sejam escassos, compõem um padrão relativamente claro, excessão feita à magnesita de granulação fina e idade arqueana de Barton Farm (Zimbabwe), onde Perry & Tan (1972) obtiveram uma razão inicial do estrôncio igual à da água do mar àquele tempo (0,702).

Os demais dados, apresentados na Tabela 6.2, mostram razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em torno de 0,7100, para amostras de dolomititos e magnesititos de idades paleozóicas (Alpes e Pirineus) e do Proterozóico Inferior (Austrália). Estas razões, se não permitem identificar

um comportamento claramente diferenciado para dolomitos e magnesititos, indicam ou uma origem a partir de soluções contendo água continental ou por recristalizações metamórficas a partir de fluidos enriquecidos em ^{87}Sr radiogênico oriundo de rochas continentais ricas em Rb.

Os escassos dados disponíveis para magnesititos do Tipo Kraubath estão também em torno de 0,7100, variando, para magnesititos, entre 0,787 e 7,101 (Dabitzias, 1980)

Ocorrência (idade)	Mineralogia	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Diversas, Austria (Permiano)	M	5,4	5,7	0,7089*
	D	5,9	40,3	0,7082*
	M	3,4	343	0,7083*
	M	2,9	484	0,7082*
	M	38,4	38,7	0,7120*
	M	-	-	0,7108 $\pm$ 1
	M	-	455	0,7074*
	M	-	-	0,7202 $\pm$ 1
	M	54,4	16,7	0,7083*
	M	-	-	0,7207 $\pm$ 1
	M	16,9	204	0,7133*
	M	8,4	71,3	0,7139*
	M	-	-	0,7159 $\pm$ 1
Veitsch, Austria (Carbonífero Inf.)	95M,5D	-	3,0	0,7096 $\pm$ 1
	M	-	-	0,7110 $\pm$ 3
	80M,20D	-	2,3	0,7088 $\pm$ 2
	D	-	32	0,7108 $\pm$ 1
Eugui, Espanha (Carbonífero Sup.)	90M,10D	-	6	0,7108 $\pm$ 1
	95D,5M	-	5	0,7109 $\pm$ 2
	D	-	63	0,7096 $\pm$ 1
	D	-	77	0,7101 $\pm$ 1
	D	0,17	46	0,7104 $\pm$ 1
	D	-	-	0,7097 $\pm$ 1

Hauselberg, Austria (Carbonífero Sup.)	M	0,18	51	0,7100±2
	M	0,30	12	0,7102±1
	M	-	-	0,7105±1
	M	-	-	0,7099±1
	D	-	-	0,7122±2
	D	-	-	0,7110±1
	C	-	-	0,7087±1
	C	4,0	575	0,7092±2
Trieben, Austria (Carbonífero Inf.)	M	-	-	0,7103±1
	M	-	-	0,7090±1
	M	-	-	0,7087±1
	D	-	-	0,7084±1
	C	-	-	0,7085±3
	C	-	-	0,7083±1
Rum Jungle, Australia (Proterozóico Inf.)	M	-	1,1	0,7132±3

Tabela 6.2- Razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, teores de rubídio e estrôncio e mineralogia de carbonatos de ocorrências de magnesita de idade variada. M - magnesita; D - dolomita; C - calcita. * = razões iniciais recalculadas, estimando-se o ^{87}Sr radiogênico. Simplificado de Kralik (1989) e Frimmel & Niedermayr (1990)

2. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

AMOSTRAGEM

As 10 amostras encaminhadas ao Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo foram escolhidas dentre aquelas anteriormente analisadas para os isótopos estáveis do carbono e oxigênio, exceção feita à amostra 428.

Os princípios adotados para a seleção das amostras já foram, portanto, descritos no Capítulo 4. A amostra 428 representa um dolomito da sequência Serra das Éguas mas de provável fácies menos proximal e de águas menos rasas (mais homogêneo quimicamente que os dolomitos associados aos magnesititos e sem bandamento observado).

DOSAGEM SEMI-QUANTITATIVA DE RUBÍDIO E ESTRÔNCIO

Os procedimentos experimentais adotados neste capítulo foram os de rotina no CPGeo, em sua maioria descritos em Kawashita et al. (1974).

O primeiro procedimento, que antecede a determinação da razão isotópica propriamente dita, é estimar os teores em Rb e Sr na rocha. Isto é feito com dosagens semi-quantitativas daqueles elementos pelo método de fluorescência de Raios-X. Estas dosagens prévias são essenciais, uma vez que a presença de Rb implica na presença de ^{87}Sr radiogênico, que altera aquela razão isotópica de forma tão mais intensa quanto menor for o teor em Sr.

Para a análise por fluorescência de Raios-X utilizou-se o método proposto por Reynolds (1963 apud Kawashita et al., 1974). As amostras, pulverizadas abaixo de 200#, são analisadas sob a forma de pó.

DETERMINAÇÃO DA RAZÃO $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Uma alíquota de 0,3g de amostra é umidecida com água tri-distilada e então atacada, em copos de teflon, por 20ml de HF (ácido fluorídrico) e 0,5ml de HCl_2O_4 (ácido perclórico) a 100% e destilados.

O frasco em que se processa a reação é mantido em banho de areia a 50°C por um período de aproximadamente 10 horas (para ataque da amostra), sendo então transferido para placa aquecida (gradualmente), até a evaporação completa de SiF_4 (tetrafluorêto de silício), a aproximadamente 300°C e após 6 a 7 horas.

Após solubilização da amostra (em HCl 2,62N) transfere-se o resíduo do ataque ácido para tubo de centrifugação, que se efetua por 3 minutos, e daí para a coluna, onde se faz a extração do estrôncio através de passagem da amostra em resina de troca catiônica.

O estrôncio assim extraído é encaminhado para o espectrômetro de massa Vg-354, onde são feitas as determinações da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Cada leitura se refere a um ciclo de dez varreduras e são repetidas (no mínimo dez ciclos) até que os desvios fiquem baixos, indicando equilíbrio no processo de análise.

3. RESULTADOS OBTIDOS

As dosagens semi-quantitativas de Rb e Sr indicaram, em princípio, adequação das amostras à metodologia, uma vez que aos baixos teores de estrôncio se contrapunham baixos a não detetáveis teores em rubídio.

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ apresentaram uma enorme dispersão, variando entre 0,7117 e 0,8520. Os teores encontrados na literatura específica (em torno de 0,7100 para magnesititos e dolomititos) e as razões esperadas para carbonatos marinhos do Arqueano-Proterozóico Inferior (0,702 a 0,705) conferem aos valores encontrados um caráter inesperado. Os procedimentos analíticos, entretanto, transcorreram sem problemas e os desvios encontrados foram bastante reduzidos.

Duas amostras apresentaram problemas de leitura no espectrômetro de massa e necessitaram repetição. Estas amostras terminaram apresentando os maiores desvios, que chegaram a 0,24%. Embora este desvio seja considerado alto para esta metodologia, o conjunto de dados pode ser considerado confiável (Tabela 6.3).

AMOSTRA	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Mg/Ca
129	$0,80927 \pm 0,00006$	-	22	0,29
144	$0,85055 \pm 0,00006$	1	17	0,96
145	$0,85205 \pm 0,00007$	-	6	14
146	$0,76651 \pm 0,00186$	-	6	85
201	$0,73767 \pm 0,00025$	-	12	16
203	$0,72617 \pm 0,00006$	-	7	0,39
233	$0,71172 \pm 0,00005$	-	17	1,9
287	$0,72009 \pm 0,00012$	-	8	53
288	$0,72272 \pm 0,00010$	3	11	3
357	$0,77217 \pm 0,00008$	-	9	0,52

Tabela 6.3- Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ com as respectivas dosagens em Rb e Sr (CPGeo-IGc-USP) e razões Mg/Ca (CENA-USP).

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A baixa sensibilidade do equipamento para teores inferiores a 10ppm de Rb implica na necessidade de se analisar com reservas as dosagens deste cátion, principalmente porque os baixos teores em estrôncio tornam a razão isotópica muito suscetível de alterações. Por outro lado é de se esperar baixos teores em Rb nas rochas estudadas, tanto por sua pobreza em Sr como pela incapacidade dos carbonatos de reterem este cátion em sua estrutura.

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mostraram-se muito distantes das normalmente reportadas em rochas carbonáticas, inclusive dolomitos e magnesititos. A influência continental no ambiente gerador dos carbonatos implica em enriquecimento em ^{87}Sr mas não poderia explicar razões tão elevadas.

Os teores em Rb, apesar das incertezas acima discutidas, excluem a possibilidade de uma contribuição tão efetiva de ^{87}Sr radiogênico primário, sugerindo serem as altas razões decorrentes de evento posterior, como a ação de fluidos hidrotermais ricos em ^{87}Sr radiogênico.

Para o conjunto das amostras não se encontrou correlação entre Mg/Ca e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, o que indica não haver identidade entre os processos concentradores de Mg^{2+} e ^{87}Sr .

As amostras vizinhas (161 e 162; 324 e 325) ou muito próximas (219 e 221) podem ser grosseiramente agrupadas segundo a composição isotópica do estrôncio, embora sejam claramente distintas em suas composições químicas (elementos maiores, menores e traços) e de isótopos estáveis do carbono e oxigênio. Isto sugere uma homogeneização parcial da composição isotópica do estrôncio a nível mais local, não indicando, contudo, uma ação ou processo homogêneo ao longo da sequência.

Observa-se, por fim, que não há correlação entre a fração não carbonática das amostras, dada possivelmente por meta-pelitos e quartzo autigênico, e a razão isotópica do estrôncio.

5. CONCLUSÕES

1- Os resultados obtidos para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ não fornecem informações sobre os ambientes sedimentares formadores da sequência carbonática estudada, uma vez que se mostraram obliterados por evento(s) posterior(es), em que fluidos hidrotermais devem ter desempenhado importante papel, facilitado pelos baixos teores em Sr pré-existentes.

2- O fato de não haver correlação entre as razões Mg/Ca e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indica que o processo concentrador de ^{87}Sr , certamente epigenético/hidrotermal, não teve reflexo na composição dos elementos maiores. O mesmo é sugerido pela comparação com as composições isotópicas do carbono e oxigênio, que são elementos majoritários e aparentemente não foram afetados.

3- A composição isotópica do estrôncio da amostra 428, referente a dolomitos mais distais, é similar à das demais, o que também sugere a independência entre os processos formadores de magnesititos e os que concentraram ^{87}Sr .

4- A grande dispersão das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ não indica uma ação hidrotermal homogênea ao longo da sequência, com os fluidos provavelmente atuando, de forma mais efetiva, junto a fissuras.

5- Os dados obtidos indicam que o uso da metodologia, na identificação de fácies sedimentares em rochas carbonáticas com baixos teores em Sr, é desaconselhado quando ocorrem processos metamórficos. É aconselhada, por outro lado, a coleta de amostras contíguas, que possuam relações Mg/Ca muito diferenciadas, uma vez que os resultados podem ser mais facilmente interpretados por se eliminar (parcialmente) os efeitos de ação diferenciada de eventos epigenéticos.

CAPÍTULO 7

DISCUSSÃO FINAL

Os dados geológicos indicam ambientes sedimentares de águas rasas na formação das rochas estudadas, bem como uma diferenciação entre os ambientes geradores de magnesititos e dolomititos. O caráter maciço e a monotonia química e mineralógica dos magnesititos sugerem maior homogeneidade e especificidade dos ambientes/soluções precipitadoras. Para as rochas dolomíticas estes mesmos parâmetros indicam águas mais rasas e variações nos aspectos físico-químicos que afetaram a precipitação, bem como fases evaporíticas e eventual contribuição pelítica.

A partir dos elementos maiores, menores e traço também se pode inferir diferentes ambientes sedimentares na formação das rochas dolomíticas e magnesíticas. Os dados indicam compatibilidade com origem por precipitação química, em sub-ambientes de salinidade total variando de forma dependente da razão Mg/Ca dos precipitados. Nas soluções mais diluídas ocorreria a precipitação preferencial de carbonatos hipermagnesianos. A maturação do precipitado teria desempenhado importante papel, inferido pela maior pureza química e granulação. Os teores em fósforo indicam maior atividade biológica e/ou maiores pHs nos sub-ambientes hipermagnesianos.

As composições isotópicas do carbono e oxigênio são compatíveis com ambientes marinhos/marinhos restritos, de idade proterozóica e submetidos a metamorfismo (conforme figura 5.6). Estes dados indicam claramente a formação de dolomititos (calcíticos a magnesianos) e magnesititos em diferentes ambientes sedimentares, com maior homogeneidade e especificidade nos ambientes hipermagnesianos.

O enriquecimento relativo em ^{16}O encontrado nos magnesititos pode ser explicado pela diluição das soluções precipitadoras de magnesita por água doce continental. O aparente desequilíbrio isotópico entre dolomititas e magnesitas coexistentes explica-se pelo caráter não cogenético destes minerais, precipitados em diferentes condições físico-químicas e, portanto, em diferentes equilíbrios isotópicos.

A composição isotópica do carbono mostra enriquecimento em ^{13}C nos magnesititos, o que pode ser explicado pela presença de fermentação anaeróbica de matéria orgânica na bacia e/ou maiores pHs das soluções.

A composição isotópica do estrôncio mostrou-se extremamente alterada frente à razão inicial prevista para carbonatos marinhos de idade proterozóica. A intensidade desta alteração dá-se de forma independente da razão Mg/Ca dos carbonatos, indicando que o processo concentrador de ^{87}Sr , certamente epigenético-hidrotermal, não teve reflexo na composição dos elementos maiores. O mesmo é sugerido pela comparação com as composições isotópicas do carbono e oxigênio, que também são elementos maiores e não mostram evidências de terem sido afetados com tal intensidade.

Para a susceptibilidade da razão isotópica inicial do estrôncio devem ter contribuído tanto as baixas concentrações em que ocorre este elemento (poucos ppm) como às habitualmente elevadas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de soluções hidrotermais.

A grande dispersão das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indica provavelmente introdução de fluidos ricos em ^{87}Sr , atuando de forma mais efetiva junto a fissuras. A composição isotópica de um dolomito distal, similar à das demais amostras, indica não haver relação entre a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ com os ambientes primários.

Na literatura são citadas evidências de que a formação dos magnesititos dá-se em águas rasas, não hipersalinas, com importante atividade biológica associada e em soluções de alto pH, com cristalização de grandes cristais de magnesita ainda no ambiente sedimentar. Já para os dolomititos encaixantes são citadas evidências de hiperssalinidade e dessecação. Apesar da diversidade de metodologias usadas no estudo de magnesititos, as indicações paleo-ambientais obtidas nesta pesquisa são compatíveis com as da literatura.

Nesta pesquisa foram aplicadas diversas metodologias que geraram dados independentes entre si, conferindo vida própria a cada capítulo. As interpretações da composição isotópica do carbono e oxigênio foram complementadas e corroboradas pela abordagem que se fez da composição em elementos maiores, menores e traço. Este tratamento do quimismo foi idealizado em função das peculiaridades do tipo de mineralização estudada, baseando-se em fenômenos bem descritos da química analítica. A composição isotópica do estrôncio confirmou a extrema susceptibilidade do método a eventos metamórficos, não acrescentando informações paleoambientais mas contribuindo na pesquisa ao dissociar a razão Mg/Ca dos eventos metamórficos que modificaram a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

As inferências de paleoambiente e de processos genéticos encontram respaldo, mesmo que indireto, na literatura. Isto confere maior segurança às interpretações feitas,

bem como ao modelo de formação de magnesititos ora proposto (figura 7.1). Embora esquemático, o modelo proposto representa uma contribuição, por contemplar diversos aspectos paleogeográficos e ambientais, bem como processos envolvidos, não tendo similar na literatura.

Figura 7.1- Modelo de ambiente formador de magnesititos antigos.

I- Ambiente dolomítico; sedimentos mais magnesianos nas partes mais profundas, por maior maturação do precipitado.

II- Ambiente magnésítico/dolomítico

Feições geográficas e processos

A- Maré alta; B- Maré baixa; C e D- Barreiras; E- nível freático continental; F- variação sazonal da cunha salina (interface nível freático de água marinha/doce); G- processo de bombeamento de água do nível freático por evaporação de água superficial

Mineralogia dos precipitados

1- calcários; 2- calcários dolomíticos; 3- dolomitos; 4- dolomitos + chert + minerais evaporíticos; 5- magnesititos + dolomitos magnesianos; 6- dolomitos magnesianos + eventuais cherts e minerais evaporíticos; 7- magnesititos puros; dolomitos + cherts + pelitos + eventuais minerais evaporíticos.

BIBLIOGRAFIA

- ALDERMAN, A.R. (1965) : *Dolomitic sediments and their environment in the South-East of South Australia*. Geoch. Cosmoch. Acta 29: 1355-1365.
- ALDERMAN A.R. & VON DER BORCH, C.C. (1960) : *Occurrence of hidromagnesite in sediments in South Australia*. Nature 188: 931.
- ALDERMAN, A.R. & VON DER BORCH, C.C. (1961) : *Occurrence of magnesite-dolomite sediments in South Australia*. Nature 192: 861.
- AHARON, P. (1988) : *A stable-isotope study of magnesites from the Rum Jungle uranium field, Australia: implications for the origin of strata-bound massive magnesites*. Chemical Geol. 69: 127-145.
- BARBOSA, O. (1943) : *Magnesita da Serra das Éguas, Baía*. Mineração e Metalurgia 7, 38: 71-73
- BARKER, F. & FRIEDMAN, I. (1969) : *Carbon isotopes in pelites of the Precambrian Uncompahgre formation, Needle Mountains, Colorado*. Geol. Soc. Am. Bull., 80: 1403-1408.
- BETTENCOURT, J.S. e LANDIM, P.M.B. (1974) : *Estudo geoquímico de óxidos e elementos traços de rochas calcárias do Grupo Açungui pela análise fatorial*. XXVIII Congresso Bras. de Geologia, Anais. Porto Alegre. Sociedade Brasileira de Geologia. p.153-160
- BETTENCOURT, J. S. e WERNICK, E. (1976) : *Contribuição à geoquímica do Sr das rochas calcárias dos Grupos São Roque e Açungui (SP,PR)*. XXIX Congresso Bras. de Geologia, Anais. Ouro Preto. Sociedade Brasileira de Geologia. p.171-187
- BISSEL & CHILINGAR (1967) : *Classification of sedimentary carbonate rocks*. In G. V. CHILINGAR (Editor), Carbonate Rocks: Physical and Chemical aspects. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Holanda. 413p.
- BODENLOS, A.J. (1954) : *Magnesite deposits in the Serra das Éguas, Brumado, Bahia, Brazil*. U.S. Geol. Survey Bull., 975. p. 87-170.
- BONE, Y. (1983) : *Interpretation of magnesites of Rum Jungle, N.T., using fluid inclusions*. Journ. Geol. Soc. of Australia, 30: 375-381.

- BOTZ, R.W. & VON DER BORCH, C.C. (1984) : *Stable isotope study of carbonate sediments from the Coorong Area, South Australia*. *Sedimentology*, **31**: 837-849.
- CAMPBELL, I. & LOOFBOUROW, J.S. (1962) : *Geology of the magnesite belt of Stevens County, Washington*. U. S. Geol. Survey Bull. 1142-F p. F1-F53.
- CATANI, R.A., BERGAMIM FILHO, H. e da GLÓRIA, N.A. (1970) : *Química Analítica Quantitativa*. Centro Acadêmico Luís de Queiroz. ESALQ. Piracicaba. 82p.
- CLAYTON, R.N. & DEGENS, E.T. (1959) : *Use of carbon isotope analysis of carbonates for differentiating fresh-water and marine sediments*. *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.* **43**: 890-897.
- COIMBRA, A.M. (1983) : *Estudo Sedimentológico e Geoquímico do Permo-Triássico da Bacia do Maranhão*. Tese de Doutorado apresentada ao IGC-USP. 231p.
- CORDANI, U.G., SATO, K. e MARINHO, M.M. (1985) : *The Geologic Evolution of the Ancient Granite-Greenstone terrane of Central-Southern Bahia, Brazil*. *Precambrian Research*, **27**: 187-213.
- COUTINHO, J.M.V. (1985) : *Petrografia de amostras da Serra das Éguas*. Relatório Interno da Ibar Nordeste S/A. 43p.
- CRAIG, H. (1953) : *The geochemistry of the stable carbon isotopes*. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **3**: 53-92.
- CRAIG, H. (1957) : *Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide*. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **12**: 133-149.
- CRAIG, H. (1961) : *Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen 18 in natural waters*. *Science*, **133**: 1833-1834.
- DABITZIAS, S. G. (1980) : *Petrology and Genesis of the Vavdos Cryptocrystalline Magnesite Deposits, Chalkidiki Peninsula, Northern Greece*. *Econ. Geol.*, **75**: 1138-1151.
- DEINES, P. & GOLD, P.D. (1969) : *The change in carbon and oxygen isotopic composition during contact metamorphism of Trenton limestone by the Mount Royal pluton*. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **33**: 421-424.
- DOVAL, M.; BRELL, M. & GALAN, E. (1977) : *El yacimiento de magnesita de Incio (Lugo, Espana)*. *Bol. Geol. Minero* **88**, 1: 50-64.

- EPSTEIN, S. & MAYEDA, T.K. (1953) : *Variations of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in natural waters*. Geoch. Cosmoch. Acta, 4: 213-224.
- FAURE, G. (1986) : *Principles of Isotope Geology*. 589p., Wiley & Sons.
- FAURE, G. & HURLEY, P.M. (1963) : *The isotopic composition of strontium in oceanic and continental basalts: applications to the origin of igneous rocks*. J. Petrol., 4: 31-50.
- FIGUEIREDO, B. R.; JACINTHO, A. O.; REIS, B. F.; ZAGATTO, E. A. G.; KRUG, F. J.; GINÉ, M. F. R. ARAÚJO, M. C. U.; PEREIRA, N. M. E BRUNS, R. E. (1985) : *Análise química de rochas por ICP-AES*. Editora da UNICAMP, Campinas, Brasil. 135p.
- FOLK, R.L. & LAND, L.S. (1975) : *Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite*. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 59: 60-68.
- FRIEDMAN, G.M. (1980) : *Dolomite is an evaporite mineral: evidence from the rock record and from sea-marginal ponds of the Red Sea*. Spec. Publ. soc. Econ. Paleont. Min. 28: 69-80.
- FRIEDMAN, I. & O'NEIL, J. R. (1977) : *Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest*. Geological Survey Professional Paper, 440-k.
- FRIMMEL, H. (1988) : *Strontium isotopic evidence for the origin of siderite, ankerite and magnesite mineralizations in the Eastern Alps*. Mineralium Deposita 23: 268-275
- FRIMMEL, H. & NIEDERMAYR, G. (1990) : *Strontium isotopes in magnesites from Permian and Triassic strata of the Eastern Alps*. Appl. Geoch., 5 (6) - no prelo.
- FRITZ, J.S. e SCHENK, G.H. (1976) : *Quantitative Analytical Chemistry*. Ed. Allyn and Bacon. Boston, EUA. 689p.
- GEBELEIN, C.D. & HOFFMAN, P. (1973) : *Algal origin of dolomitic laminations in stromatolitic limestone*. J. Sed. Petrol. 43: 603-613.
- GIOVANNI, W.F.; SALATI, E.; MARINI, O.J. & FRIEDMAN, I. (1974) : *Unusual Isotopic Composition of Carbonates from the Irati Formation, Brazil*. Geol. Soc. Am. Bull., 85: 41-44.
- GUNATILAKA, A.; SALEH, A.; AL-TEMEEMI, A. & NASSAR, M. (1987) : *Calcium-poor dolomite from the sabkhas of Kuwait*. Sedimentology, 34: 999-1006.

- GUILLOU, J.J. (1970) : *Les magnesites cambriennes de Pacios (Province de Lugo, Espagne). Leur environnement paléogéographique*. Bull. B.R.G.M. (deuxieme serie) Section IV, 3: 5-20.
- GUILLOU, J.J. (1980) : *Contribution a la métallogénie des magesitites. Exemple du Cambrien espagnol*. Tese de Doutorado apresentada à Universidade Pierre et Marie Curie (Paris VI). 155p.
- HIETANEN, A. (1963) : *Scapolite in the Belt Series in the St. Joe-Clearwater Region, Idaho*. Geol. Surv. of Am., Special Paper 86
- HOLLAND, H.D. (1972) : *The geologic history of sea water - an attempt to solve the problem*. Geoch. Cosmoch. Acta, 36: 637-651.
- HORNE, R.A. (1969) : *Marine Chemistry*. Ed. John Wiley & Sons. New York, EUA. 568p.
- HSU, K. J. (1967) : *Chemistry of dolomite formation*. In G. V. CHILINGAR (Editor), Carbonate Rocks: Physical and Chemical aspects. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Holanda. 413p.
- INDA, H.A.V. e BARBOSA, J.F. : *Mapa Geológico do Estado da Bahia. Texto Explicativo*. SME/CPM. 122p. Salvador.
- KAWASHITA, K.; MANTOVANI, M.; THOMAZ F^o, A.; TORQUATO, J.R. e BERENHOLC, M. (1974) : *Procedimentos das análises no C.P. Geocronológicas*. Apostila de circulação interna. 63p.
- KEITH, M.L. & WEBER, J.N. (1964) : *Carbon and Oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils*. Geoch. Cosmoch. Acta, 28: 1787-1816.
- KINSMAN, D.J.J. (1969) : *Interpretation of Sr concentrations in Carbonate Minerals and Rocks*. Jour. Sed. Petrol., 39: 486-508.
- KRALIK, M. e HOEFS, J. (1978) : *Die Isotopenzusammensetzung der Karbonate in der Magnesitlagerstat Eugui (Westpyrenaen)*. Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt., 25: 185-193.
- KRALIK, M. (1989) : *Strontium isotopes in magnesites*. Monograph Series on Mineral Deposits, 28: 225-231. Gebruder Borntraeger, Berlin-Stuttgart.
- KRALIK, M., AHARON, P., SCHROLL, E., ZACHMANN, D. (1989) : *Carbon and oxygen isotope systematics of magnesites: a review*. Monograph Series on Mineral Deposits, 28: 232-254.

- LAND, L.S. e HOOPS, G.K. (1973) : *Sodium in carbonate sediments and rocks: a possible index to the salinity of diagenetic solutions*. Jour. of Sedim. Petrol., **43**: 614-617
- LIMA, M.I.V., SILVA, J.M.R. e SIGA Jr., O. (1984) : *Esboço Geotectônico das Folhas SD24-Salvador e SE24-Rio Doce*. XXXIII Congresso Bras. de Geologia. Anais. Rio de Janeiro. Sociedade Brasileira de Geologia.
- LIPPMAN, F. (1973) : *Sedimentary Carbonate Minerals*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. 215p.
- LLARENA, J. G. (1950) : *La magnesita de Eugui (Navarra)*. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., Madrid, **48**: 67-70.
- LLARENA, J. G. (1962) : *Observaciones complementarias y experimentales sobre la magnesita sedimentaria*. Inst. Geol. Min. de Espana, Notas Comuns., **66**: 5-35.
- LLARENA, J. G. (1967) : *Notas complementarias sobre la magnesita de los Pirineos franceses y espanoles*. Bol. R. Soc. Espanola Hist. Nat. (Geol.), **65**: 131-150.
- LLARENA, J. G. (1968) : *La diagénesis en la dolomita y magnesita de Asturreta (Eugui, Navarra): un problema por estudiar*. Bol. R. Soc. Espanola Hist. Nat. (Geol.), **66**: 41-48.
- MARINHO, M. M.; LOPES, G. A. C.; SOARES, J. V.; TOLEDO, L. A. A.; SILVA, E. F. A. e CRUZ, M. J. M. (1980) : *Projeto Anajé-Caldeirão*. Companhia Baiana de Pesquisa Mineral, Secretaria das Minas e Energia. Salvador, Bahia. 196p.
- MASCARENHAS, J.F. et alii (1975) : *Projeto Bahia. Relatório Final. Convênio DNPM/CPRM*. Salvador.
- MASCARENHAS J. F. (1976) : *Estruturas do tipo Greenstone belt no leste da Bahia*. Congr. Bras. de Geologia, XXIX. Anais. Ouro Preto. Sociedade Bras. de Geologia.
- MASCARENHAS, J.F. et alii (1984) : *Província São Francisco. in O Pré-Cambriano no Brasil*; Ed. Edgard Blucher. São Paulo. 318p.
- Mc CREA, J.M. (1950) : *On the isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale*. Journ. Chem. Phys., **18**: 849-857.
- McLENNAN, S.M., FRYER, B.J. e YOUNG, G.M. (1979) : *The geochemistry of the carbonate-rich Espanola Formation (Huronian) with emphasis on the rare earth elements*. Canadian Jour. of Sc., **16-2**: 230-239.
- MELLO Jr. J.L. (1943) : *Magnesita da Serra das Éguas*. Mineração e Metalurgia **7**, 41: 273-274.

- MOLLER, P. (1989) : *Minor and Trace elements in magnesite - a Genetic Indicator*. TERRA abstracts 1, 1989: p.28.
- MORAES, L.C., MARTINS A.B.M., SAMPAIO, A.R., GIL, C.A.A. e ANDRADE FILHO, E.L. (1980) : *Projeto Brumado-Caetité. Relatório Final. Convênio DNPM/CPRM*. Salvador. 462p.
- MORAES-REGO, L.F. de (1932) : *A ocorrência de esmeraldas na Serra das Éguas*. Bahia. Imprensa Oficial do Estado. 6p.
- MORTEANI, G.; SCHELEY, F. & MOLLER, P. (1983) : *On the formation of magnesite*. in *Mineral Deposits of the Alps and of the Alpine Epoch in Europe*. H.J. Schneider, Editor. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. p. 105-116.
- MORTEANI, G.; MOLLER, P. & SCHLEY, F. (1982) : *The rare earth element (REE) contents and the origin of the sparry magnesite mineralizations of Tux/Lanerbach, Entachen Alm, Spiessnagel, Hochfilzen, Austria, and the lacustrine magnesite deposits of Aiani/Kozani, Greece, and Bela Stena, Yugoslavia*. Econ. Geol. 77: 617-631.
- MUIR, M.D.; LOCK, D. & VON DER BORCH, C.C. (1980) : *The Coorong model for penecontemporaneous dolomite formation in the Middle Proterozoic Mc Arthur Group, Northern Territory, Australia*. Spec. Publ. Econ. Paleont. Mineral., 28: 51-68.
- NIINOMY, K. (1925) : *The magnesite deposits of Manchuria*. Econ. Geol. 20:25-53.
- NIINOMY, K. (1926) : *Magnesite deposits of Manchuria*. Econ. Geol. 21:195-199.
- NISHIHARA, H. (1926) : *Magnesite deposits in Manchuria*. Econ. Geol. 21: 190-194.
- NISHIHARA, H. (1928): *Magnesite Deposit of Manchuria*. Econ. Geol., 21, 2: 128-132.
- NISHIHARA, H. (1956) : *Origin of bedded magnesite deposit in Manchuria*. Econ. Geol. 41:699-710.
- NORTHROP, D.A. & CLAYTON, R.N. (1966) : *Oxygen-isotope fractionation in systems containing dolomite*. Jour. Geol., 74: 174-196.
- O'NEIL, J.R. & EPSTEIN, S. (1966) : *Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite-carbon dioxide*. Science, 152: 198-201.

- PEDREIRA, A.J., OLIVEIRA, J.E. de, SILVA, B.C.E. e PEDROSA C.J. (1975) : *Geologia da Bacia do Rio de Contas, Projeto Bahia*. Companhia Bahiana de Pesquisa Mineral. Secretaria das Minas e Energia. Salvador.
- PERRY, E.C. e TAN, F.C. : *Significance of oxygen and carbon isotope variations in Early Precambrian cherts and carbonate rocks of Southern Africa*. Geol. Soc. of Am. Bull. 83: 647-664.
- POHL, W. (1989) : *Genesis of Magnesite Deposits: Models and Trends*. Comunicação escrita. 23p.
- POHL, W. e SIEGL, W. (1986) : *Sediment-hosted Magnesite Deposits*. In: *Handbook of Stratiform and Stratabound Ore Deposits*, K.H. Wolf (ed.) 223-310, Amsterdam; Elsevier.
- POTTER, P.E., SHAMP, N.F. e WITTERS, J. (1963) : *Trace elements in marine and fresh water argillaceous sediments*. Geoch. Cosmoch. Acta, 27: 669-674.
- QUÉMÉNEUR, J. (1974) : *Les gisements de magnesite du Pays Basque: cadre géologique et sédimentologique; genese de la magnesite en milieu sedimentaire*. Tese de Doutorado apresentada à Universidade Paris VI. 249p.
- RADAMBRASIL (1981) : *Folha Salvador*. Levantamento de Recursos Minerais, 25. Ministério das Minas e Energia. Brasília. 775p.
- REITSEMA, R.H. (1980) : *Dolomite and nahcolite formation in organic rich sediments: isotopically heavy carbonates*. Geoch. Cosmoch. Acta, 44: 2045-2049.
- RENARD, M. (1975) : *Etude Geochimique de la fraction carbonatée d'un facies de bordure de depot gypseux (Exemple du gypse Ludien du Bassin de Paris)*. Sedim. Geol. 13: 191-231.
- ROSEN, M.R.; MISER, D.E. & WARREN, J.K. (1988) : *Sedimentology, mineralogy and isotopic analysis of Pellet Lake, Coorong region, South Australia*. Sedimentology 35: 105-122.
- SABATÉ, P. e MARINHO, M.M. (1982) : *A Sequencia Vulcano Sedimentar Contendas-Mirante e seu embasamento granítico-migmatítico*. XXXII Congr. Bras. Geol., Bol.3. Salvador. Sociedade Bras. de Geologia.
- SATO, K. (1986) : *Síntese geocronológica do Estado da Bahia e evolução crustal, com base no diagrama de evolução do Sr e razões iniciais $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$* . Dissertação de Mestrado apresentada no IGc-USP. São Paulo. Inédito.

- SCHULZ, O. & VAVTAR, F. (1989) : *Genetic fabric interpretation of the magnesite deposit of Weissenstein (Hochfilzen, Tyrol)*. Monograph Series on Mineral Deposits 28: 115-134. Gebrueder Bontraeger, Berlin-Stuttgart.
- SHEPPARD, S.M.F. e SCHWARCZ, H.P. (1970) : *Fractionation of Carbon and Oxygen Isotopes and Magnesium between coexisting Metamorphic Calcite and Dolomite*. Contr. Mineral. and Petrol. 26: 161-198.
- SHEVELEV, A.L. (1977) : *Formation of Magnesite Deposits*. Geol. Geoph., 18: 53-59.
- SPRY, A. (1969) : *Metamorphic rock textures*. Pergamon Press, Oxford. 350 p.
- TARUTANI, T.; CLAYTON, R.N. & MAYEDA, T.K. (1969) : *The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation in systems containing dolomite*. Geoch. Cosmoch. Acta 33: 987-996.
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPHOL, K.H. (1961) : *Distribution of the elements in some major units of the earth crust*. Bull. Geol. Soc. Am. 72: 175-191.
- VALDIYA, K.S. (1968) : *Origin of the magnesite deposits of Southern Pithoragarh, Kumaun Himalaya, India*. Econ. Geol. 63:924-934.
- VEITSCHER MAGNESITWERKE (1966) : *La Magnésie et ses applications*. Austria, Viena. 157p.
- VEIZER, J. (1976) : *Evolution of ores of sedimentary affiliation through geologic history; relations to the general tendencies in evolution of the crust, hydrosphere, atmosphere and biosphere*. in K. W. Wolf (Editor), Handbook of stratabound and stratiform ore deposits, vol. 3, Elsevier, Amsterdam. p.1-41.
- VEIZER, J. e DEMOVIC, R. (1974) : *Strontium as a tool in Facies Analysis*. Jour. of Sedim. Petrol., 44: 93-115.
- VEIZER, J. & HOEFS, J. (1976) : *The nature of O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} secular trends in sedimentary carbonate rocks*. Geoch. Cosmoch. Acta 40: 1387-1395.
- VEIZER, J., LEMIEUX, J., JONES, B. GIBLING, M.R. e SAVELLE, J. (1978) : *Paleosolality and dolomitization of a Lower Paleozoic carbonate sequence, Somerset and Prince of Wales Islands, Arctic Canada*. Canadian Jour. of Earth Sc., 15: 1448-1461.
- VELASCO, F., PESQUERA, A., ARCE, R. e OLMEDO, F. (1987) : *A contribution to the ore genesis of the magnesite deposit of Eugui, Navarra (Spain)*. Mineralium Deposita, 22: 33-41.

- VON DER BORCH, C.C. (1965a) : *The distribution and preliminary geochemistry of modern carbonate sediments of the Coorong area, South Australia*. Geoch. Cosmoch. Acta 29: 781-799.
- VON DER BORCH, C.C. (1965b) : *Source of ions for Coorong Dolomite formation*. Am. J. Science 263: 684-688.
- VON DER BORCH, C.C. (1976) : *Stratigraphy and formation of Holocene dolomitic carbonate deposits of the Coorong area, South Australia*. J. Sed. Petrol. 26: 952-966.
- VON DER BORCH, C.C. & LOCK, D. (1979) : *Geological significance of Coorong dolomites*. Sedimentology 26: 813-824.
- WALTON, A.G. (1967) : *The formation and properties of precipitates*. Ed. Interscience. New York, EUA. 232p.
- WEBER, J.N.; WILLIAMS, E.G. & KEITH, M.L. (1964) : *Paleoenvironmental significance of carbon isotopic composition of siderite nodules in some shales of pennsylvanian age*. J. Sedim. Petrol. 34: 814-818.
- WILLIAMS, H.; TURNER, F.J. & GILBERT C.M. (1970) : *Petrografia*. Polígono/Universidade de São Paulo. 424p.
- WOLF, K. H., CHILINGAR, G. V. e BEALES, F. W. (1967) : *Elemental composition of carbonate skeletons, minerals and rocks*. In CHILINGAR, G. V. (Editor), Carbonate Rocks: Physical and Chemical Aspects. Elsevier Publishing Company. Amsterdam, Holanda. 413p.
- ZHANG, Q. (1988) : *Early Proterozoic tectonic styles and associated mineral deposits of the North China platform*. Precambrian Research 39: 1-29.

ANEXO 1

ESBOÇO GEOLÓGICO

ANEXO 4

ANALISES QUÍMICAS

Observações

Os elementos **Ca, Mg e Fe** e o Resíduo Insolúvel (**R.I.**) estão representados em percentagem, enquanto os demais estão em ppm. O valor 0 (zero) refere-se a teores abaixo do limite de detecção.

AMOSTRA	Mg/Ca	Ca	Mg	Fe	Mn	Al	Cu	NI	Zn	V	Ba	B	Sr	P	K	F	R.I.	GRAN.
55	0.60	19.30	11.50	1.84	2537	250	0	5	39	16	9	3	12	0	60	264	7.5	1
55.1	0.60	19.30	11.50	1.81	2494	260	0	5	38	16	8	2	11	0	54	264	7.5	1
56	0.68	15.10	10.20	0.61	535	540	0	6	13	0	3	0	25	0	35	1074	25	1
56.1	0.68	15.10	10.20	0.60	533	530	0	4	12	0	3	2	25	0	39	1074	25	1
57	23.00	1.15	26.70	1.13	856	280	6	17	15	0	2	4	2	100	34	200	1.8	3
57.1	23.00	1.15	26.70	1.14	869	290	0	10	14	0	2	3	2	80	44	200	1.8	3
58	53.00	0.47	25.00	0.62	657	200	0	6	8	0	1	0	1	50	37	194	11	2.5
58.1	53.00	0.47	25.00	0.52	621	140	0	3	8	0	2	2	1	50	34	194	11	2.5
59	7.10	3.29	23.50	0.75	694	240	0	3	11	0	3	2	4	50	53	150	8.6	2
59.1	7.10	3.29	23.50	0.76	697	250	0	2	9	0	3	3	4	40	53	150	8.6	2
60	2.00	9.88	20.10	0.48	539	290	0	4	10	0	6	2	16	0	46	194	4.5	4
60.1	2.00	9.88	20.10	0.45	536	290	0	3	9	0	6	2	16	0	49	194	4.5	4
61	28.00	0.88	24.50	0.71	658	200	0	1	6	0	2	3	2	80	55	0	11	3
61.1	28.00	0.88	24.50	0.64	584	180	0	12	8	0	2	3	1	80	50	0	11	3
62	65.00	0.39	25.50	0.98	854	170	0	7	10	0	1	2	1	120	48	0	8.5	2
62.1	65.00	0.39	25.50	0.88	803	140	0	3	7	0	1	3	1	80	46	0	8.5	2
63	106.00	0.25	26.50	1.12	950	10	0	3	9	0	2	0	1	60	56	0	5	4
63.1	106.00	0.25	26.50	1.14	957	10	0	1	10	0	3	2	1	50	55	0	5	4
64	34.00	0.60	20.60	0.69	669	180	0	13	6	0	10	0	1	80	38	0	25	1
64.1	34.00	0.60	20.60	0.81	678	190	0	8	5	0	10	2	1	70	43	0	25	1
65	29.00	0.75	21.60	0.70	687	200	0	4	7	0	7	0	1	50	36	0	22	1
65.1	29.00	0.75	21.60	0.79	687	210	0	7	8	0	6	2	1	60	35	0	22	1
66	0.57	17.60	10.00	1.13	3063	10	0	0	5	0	3	3	11	0	21	0	18	1.5
66.1	0.57	17.60	10.00	1.12	3060	20	0	17	8	0	3	5	11	0	27	0	18	1.5
67	0.56	19.80	11.20	1.34	3506	50	0	20	8	0	1	3	13	0	36	0	8.4	1
67.1	0.56	19.80	11.20	1.33	3475	50	0	15	7	0	1	4	12	0	37	0	8.4	1
68	0.48	16.50	7.98	0.88	2554	200	0	19	7	5	4	4	10	0	73	0	28	1
68.1	0.48	16.50	7.98	0.87	2506	210	0	12	5	5	3	4	10	0	70	0	28	1
69	59.00	0.44	25.90	0.54	627	430	0	7	5	0	0	3	0	60	35	0	7.7	1
69.1	59.00	0.44	25.90	0.66	613	470	0	7	5	0	1	2	0	60	39	0	7.7	1
70	76.00	0.34	26.00	0.63	689	120	0	9	7	0	1	0	1	70	35	0	8.1	1
70.1	76.00	0.34	26.00	0.75	680	130	0	6	7	0	1	3	1	80	32	0	8.1	1
71	59.00	0.45	26.50	0.68	625	190	0	20	8	0	2	2	1	80	33	0	5.2	1
71.1	59.00	0.45	26.50	0.68	618	180	0	15	6	0	1	2	1	90	54	0	5.2	1
72	24.00	1.01	24.20	0.63	626	180	0	13	5	0	2	3	2	70	30	0	12	1
72.1	24.00	1.01	24.20	0.55	542	160	0	12	5	0	2	2	2	70	30	0	12	1
73	1.40	19.30	10.60	1.36	3421	180	0	26	7	0	2	3	10	0	20	0	11	1
73.1	1.40	19.30	10.60	1.35	3401	170	0	20	6	0	1	2	10	0	17	0	11	1
74	0.56	20.20	11.40	1.49	3646	20	0	15	5	0	1	3	10	0	20	0	6.3	1

74.1	0.56	20.20	11.40	1.49	3653	20	0	15	5	0	1	2	10	0	19	0	6.3	1
75	0.13	13.90	1.75	0.81	1377	40	12	66	8	18	1	0	11	0	16	0	57	1
75.1	0.13	13.90	1.75	0.81	1380	40	16	72	8	16	2	0	11	0	16	0	57	1
76	0.57	19.30	11.10	1.30	3664	40	0	13	15	0	3	3	14	0	66	0	9.8	1
76.1	0.57	19.30	11.10	1.29	3667	50	0	10	15	0	3	2	14	0	70	0	9.8	1
77	0.58	19.60	11.40	1.17	3806	10	0	9	11	0	1	3	15	0	39	0	8.1	1
77.1	0.58	19.60	11.40	1.17	3811	20	0	6	10	0	2	3	15	0	39	0	8.1	1
78	0.59	19.40	11.50	1.17	3684	20	0	15	16	0	1	2	14	0	25	0	7.9	1.5
78.1	0.59	19.40	11.50	1.19	3756	30	0	18	18	0	1	0	14	0	22	0	7.9	1.5
79	0.45	20.80	9.27	1.01	3498	50	0	15	8	0	2	2	18	0	40	0	13	1
79.1	0.45	20.80	9.27	1.00	3439	40	0	23	9	0	2	2	17	0	36	0	13	1
80	0.09	9.42	0.82	0.23	862	30	0	20	12	5	5	2	8	0	19	0	73	1
80.1	0.09	9.42	0.82	0.23	857	30	0	27	12	5	5	0	7	0	19	0	73	1
81	0.09	15.50	1.40	0.24	1505	170	0	31	10	0	1	0	15	0	8	164	56	1
81.1	0.09	15.50	1.40	0.24	1532	180	0	25	9	0	1	0	15	0	15	164	56	1
82	0.19	11.90	2.29	0.37	1394	10	0	24	9	0	1	0	14	0	7	0	61	1
82.1	0.19	11.90	2.29	0.36	1387	20	0	21	9	0	1	0	13	0	12	0	61	1
83	0.58	19.30	11.20	1.32	3298	10	0	17	8	0	1	0	22	0	16	0	9.6	2
83.1	0.58	19.30	11.20	1.29	3216	10	0	23	8	0	1	0	21	0	16	0	9.6	2
84	0.53	19.70	10.40	1.45	3357	10	0	19	10	31	3	0	23	0	20	0	11	1
84.1	0.53	19.70	10.40	1.37	3179	10	7	13	9	29	3	0	23	0	15	0	11	1
85	0.59	12.80	7.58	1.50	2175	0	0	16	9	8	2	0	5	0	19	0	38	1.5
85.1	0.59	12.80	7.58	1.51	2173	0	0	26	17	9	4	0	3	0	40	0	38	1.5
86	0.54	13.90	7.56	1.33	2186	0	0	26	7	0	1	0	4	0	14	0	36	1.5
86.1	0.54	13.90	7.56	1.32	2163	10	0	23	6	0	1	0	4	0	13	0	36	1.5
87	0.56	17.90	10.00	1.84	3079	180	4	20	5	10	4	0	6	0	85	0	24	1.5
87.1	0.56	17.90	10.00	1.84	3074	190	3	21	5	8	4	0	6	0	86	0	24	1.5
89	0.53	12.00	6.33	1.37	2153	90	0	4	7	11	2	0	4	0	30	0	45	1
89.1	0.53	12.00	6.33	1.36	2133	80	0	2	7	8	2	0	4	0	32	0	45	1
90	0.55	8.60	4.77	6.82	2062	10	3	9	15	170	1	3	2	60	28	0	47	1
90.1	0.55	8.60	4.77	7.19	2185	10	4	6	16	180	1	4	2	80	41	0	47	1
91	0.49	12.30	6.04	1.87	2949	20	0	0	8	22	1	0	4	0	23	0	44	2
91.1	0.49	12.30	6.04	1.88	2998	10	0	0	8	20	1	0	4	0	20	0	44	2
92	0.48	15.40	7.35	2.25	3784	50	0	0	8	35	3	2	7	0	26	0	30	1.5
92.1	0.48	15.40	7.35	2.25	3778	40	0	0	8	32	2	2	5	0	26	0	30	1.5
93	0.46	3.27	1.52	0.63	779	240	4	5	16	17	2	0	1	120	81	524	85	3.5
93.1	0.46	3.27	1.52	0.62	763	220	3	5	14	16	2	0	1	130	78	524	85	3.5
94	0.57	16.00	9.03	1.64	3676	120	0	4	10	12	1	0	9	0	81	1800	25	1
94.1	0.57	16.00	9.03	1.64	3677	120	0	4	10	9	1	0	9	0	84	1800	25	1
96	47.00	0.53	25.00	0.51	498	730	0	0	8	0	1	0	1	50	68	534	11	1.5
96.1	47.00	0.53	25.00	0.51	496	750	0	0	8	0	1	0	1	50	74	534	11	1.5

97	53.00	0.50	26.60	0.66	584	380	0	0	8	0	1	2	1	60	45	0	4.9	1.5
97.1	53.00	0.50	26.60	0.66	578	380	3	19	11	0	1	0	1	70	46	0	4.9	1.5
98	40.00	0.65	26.10	0.71	600	550	2	0	6	0	1	2	2	70	74	0	6.1	2
98.1	40.00	0.65	26.10	0.73	611	530	0	0	5	0	1	2	2	80	67	0	6.1	2
99	82.00	0.26	21.40	0.73	581	280	0	3	4	0	1	0	1	70	58	0	24	1
99.1	82.00	0.26	21.40	0.67	538	270	0	0	4	0	1	0	1	70	50	0	24	1
100	44.00	0.46	20.10	4.39	3577	100	0	43	15	44	1	2	1	70	49	0	19	1
100.1	44.00	0.46	20.10	4.39	3568	110	0	30	14	43	1	2	1	80	49	0	19	1
100.2	44.00	0.46	20.10	4.39	3561	120	0	27	14	36	1	2	1	70	49	0	19	1
101	99.00	0.22	21.80	1.65	1264	30	0	23	9	0	1	0	0	70	37	134	20	1
101.1	99.00	0.22	21.80	1.70	1311	40	0	22	12	0	1	2	0	90	42	134	20	1
102	90.00	0.23	20.70	1.56	1170	70	0	38	9	0	1	0	0	70	37	0	24	1
102.1	90.00	0.23	20.70	1.58	1182	50	0	31	8	0	1	2	0	70	39	0	24	1
103	104.00	0.24	25.00	1.36	1011	10	0	21	13	0	1	2	0	60	41	0	9.7	1
103.1	104.00	0.24	25.00	1.38	1022	10	0	21	15	0	0	0	0	80	39	0	9.7	1
104	90.00	0.26	23.50	1.07	780	330	0	26	4	0	0	0	0	120	32	0	15	1
104.1	90.00	0.26	23.50	1.12	816	350	0	18	4	0	0	0	0	120	32	0	15	1
105	99.00	0.25	24.60	1.33	1061	330	0	12	9	0	1	3	0	90	45	0	11	3.5
105.1	99.00	0.25	24.60	1.33	1063	310	0	12	8	0	1	2	0	70	42	0	11	3.5
106	60.00	0.42	25.00	0.82	721	220	0	9	7	0	1	2	1	60	61	0	10	3
106.1	60.00	0.42	25.00	0.82	731	220	0	9	5	0	1	0	1	70	54	0	10	3
107	5.80	3.84	22.30	0.89	1253	210	0	11	6	0	1	0	1	20	50	0	11	2
107.1	5.80	3.84	22.30	0.90	1274	210	0	5	6	0	1	0	1	30	54	0	11	2
108	53.00	0.47	24.90	0.63	582	270	0	1	4	0	4	0	4	110	37	0	11	2.5
108.1	53.00	0.47	24.90	0.63	587	270	0	2	6	0	1	0	1	120	37	0	11	2.5
109	74.00	0.34	25.20	0.58	516	370	0	0	2	0	1	0	1	130	57	0	10	1.5
109.1	74.00	0.34	25.20	0.57	514	410	2	0	0	0	1	0	1	160	56	0	10	1.5
110	100.00	0.25	25.00	0.50	397	170	0	17	8	0	1	6	2	80	50	0	11	1
110.1	100.00	0.25	25.00	0.50	406	190	0	17	6	0	1	7	1	70	50	0	11	1
111	55.00	0.46	25.10	0.65	505	340	2	11	5	0	1	5	2	80	49	0	10	2.5
111.1	55.00	0.46	25.10	0.66	513	340	2	13	5	0	1	4	2	100	45	0	10	2.5
112	49.00	0.53	26.10	0.72	538	220	22	18	11	0	1	2	2	80	48	140	6.4	2.5
112.1	49.00	0.53	26.10	0.70	521	220	24	26	12	0	1	2	2	70	37	140	6.4	2.5
118	64.00	0.43	27.60	0.55	483	180	0	3	4	0	1	4	1	100	51	0	2	1
118.1	64.00	0.43	27.60	0.53	469	180	0	7	3	0	1	4	1	90	50	0	2	1
119	62.00	0.41	25.60	0.52	456	230	0	2	7	0	1	6	2	370	47	0	9.1	1
119.1	62.00	0.41	25.60	0.51	448	220	0	11	7	0	1	5	2	340	47	0	9.1	1
121	59.00	0.43	25.30	0.84	843	100	0	9	4	0	1	4	2	250	74	0	9.3	4
121.1	59.00	0.43	25.30	0.84	845	110	0	5	4	0	1	4	2	250	74	0	9.3	4
122	71.00	0.36	25.70	0.51	456	240	0	12	8	0	1	7	2	120	74	0	8.7	2.5
122.1	71.00	0.36	25.70	0.52	462	250	0	12	8	0	1	8	2	130	81	0	8.7	2.5

123	71.00	0.36	25.60	0.41	360	820	0	13	2	0	0	3	1	70	31	158	9.3	1
123.1	71.00	0.36	25.60	0.41	360	850	0	21	2	0	0	5	1	80	29	158	9.3	1
124	54.00	0.44	23.90	2.54	2037	100	0	27	17	0	0	33	3	80	25	0	10	1
124.1	54.00	0.44	23.90	2.44	1945	80	0	30	13	0	0	32	1	100	24	0	10	1
126	45.00	0.56	25.10	0.58	492	100	2	4	4	0	1	2	1	80	30	0	10	1
126.1	45.00	0.56	25.10	0.57	483	110	2	13	4	0	1	2	1	80	33	0	10	1
127	0.39	15.20	5.98	2.60	2506	630	0	9	57	47	2	7	8	0	18	2862	35	1
127.1	0.39	15.20	5.98	2.78	2667	690	0	2	60	51	3	5	9	0	20	2862	35	1
128	0.46	15.50	7.07	1.21	1182	230	0	4	53	0	2	3	9	0	17	2081	34	1
128.1	0.46	15.50	7.07	1.21	1182	210	0	9	54	0	2	2	8	0	21	2081	34	1
129	0.29	13.40	3.91	0.46	1329	110	2	12	8	0	1	0	6	0	15	1508	52	1
129.1	0.29	13.40	3.91	0.46	1340	100	2	24	7	0	1	0	6	0	13	1508	52	1
131	0.41	7.67	3.17	1.59	2021	280	0	27	26	31	1	3	9	0	15	868	66	1
131.1	0.41	7.67	3.17	1.59	2013	280	0	25	26	32	1	3	5	0	12	868	66	1
133	0.57	17.80	10.20	1.70	3474	330	0	5	35	6	1	8	10	0	23	2582	16	1
133.1	0.57	17.80	10.20	1.72	3538	340	0	2	36	9	1	9	10	0	25	2582	16	1
134	0.56	15.40	8.66	1.11	2492	30	0	13	5	0	1	0	7	0	23	0	29	1
134.1	0.56	15.40	8.66	1.12	2519	30	0	13	5	0	1	0	8	0	24	0	29	1
135	0.55	19.30	10.70	1.51	3707	110	30	0	7	30	2	5	11	0	16	188	11	1
135.1	0.55	19.30	10.70	1.46	3591	100	19	0	6	30	1	5	8	0	16	188	11	1
136	0.54	16.30	8.74	1.09	3178	10	23	0	6	19	2	4	0	0	18	0	26	1
136.1	0.54	16.30	8.74	1.08	3163	10	18	0	6	18	2	5	0	0	18	0	26	1
137	0.53	15.30	8.07	1.03	3023	230	14	1	4	17	2	3	0	0	11	0	31	1
137.1	0.53	15.30	8.07	1.01	2971	230	14	0	4	12	2	3	0	0	11	0	31	1
138	0.41	16.80	6.88	0.85	3215	100	13	0	12	6	1	3	2	0	16	278	32	1
138.1	0.41	16.80	6.88	0.86	3265	100	13	0	13	11	1	0	2	0	16	278	32	1
139	0.55	19.50	10.70	1.40	4154	20	3	0	8	19	2	4	5	0	34	502	10	1
139.1	0.55	19.50	10.70	1.41	4152	30	2	0	8	22	2	3	4	0	54	502	10	1
140	0.56	17.70	9.86	1.39	3860	80	0	0	6	20	1	2	8	0	10	0	18	2
140.1	0.56	17.70	9.86	1.39	3861	90	0	0	6	21	1	2	8	0	11	0	18	2
142	28.00	0.82	22.60	0.62	555	1100	3	4	13	0	0	6	2	160	39	0	18	1.5
142.1	28.00	0.82	22.60	0.60	526	1100	0	5	14	0	0	7	2	160	44	0	18	1.5
143	55.00	0.39	21.60	0.55	484	790	4	3	14	0	0	6	1	140	38	316	23	1.5
143.1	55.00	0.39	21.60	0.56	488	710	2	6	14	0	0	4	1	130	39	316	23	1.5
144	0.96	9.29	8.93	0.45	1294	290	4	5	19	0	1	3	14	40	31	442	45	2
144.1	0.96	9.29	8.93	0.47	1303	300	4	5	19	0	1	6	14	10	29	442	45	2
145	14.00	1.73	23.40	0.62	759	650	2	5	14	0	0	3	5	110	32	0	13	1.5
145.1	14.00	1.73	23.40	0.62	739	670	2	1	12	0	0	5	5	140	32	0	13	1.5
146	85.00	0.27	23.00	0.44	412	550	2	2	15	0	0	8	1	130	42	0	18	1.5
146.1	85.00	0.27	23.00	0.45	417	560	4	5	23	0	1	6	1	140	46	0	18	1.5
147	82.00	0.30	24.50	0.41	491	340	4	0	25	0	1	6	1	80	25	0	13	2.5

147.1	82.00	0.30	24.50	0.41	488	330	4	1	39	0	1	5	1	100	37	0	13	2.5
148	155.00	0.16	24.80	0.34	355	360	2	2	8	0	1	5	1	110	53	0	13	1
148.1	155.00	0.16	24.80	0.34	362	360	2	4	7	0	1	8	1	130	53	0	13	1
149	86.00	0.28	24.10	0.40	408	400	0	3	21	0	1	8	1	120	53	176	15	1
149.1	86.00	0.28	24.10	0.39	405	390	0	0	18	0	1	8	1	140	50	176	15	1
150	106.00	0.24	25.50	0.50	473	820	4	0	7	0	1	4	0	80	27	0	9.8	2
150.1	106.00	0.24	25.50	0.50	477	810	3	1	6	0	0	4	0	90	36	0	9.8	2
150.2	106.00	0.24	25.50	0.50	476	840	3	0	6	0	0	4	0	70	28	0	9.8	2
151	53.00	0.48	25.20	0.54	545	180	12	6	4	0	2	3	3	80	17	0	10	1.5
151.1	53.00	0.48	25.20	0.55	564	190	5	1	3	0	1	3	1	60	16	0	10	1.5
152	111.00	0.23	25.50	0.52	502	260	0	1	4	0	0	2	0	110	31	0	9.6	1
152.1	111.00	0.23	25.50	0.52	506	270	0	1	5	0	0	3	0	120	31	0	9.6	1
153	66.00	0.39	25.60	0.60	644	400	4	0	4	0	1	4	1	60	30	142	9.6	3.5
153.1	66.00	0.39	25.60	0.59	637	400	4	2	4	0	1	3	1	80	28	142	9.6	3.5
154	156.00	0.16	24.90	0.59	532	310	2	2	3	0	0	3	0	70	18	0	12	1
154.1	156.00	0.16	24.90	0.60	544	310	0	0	3	0	0	3	0	80	27	0	12	1
155	161.00	0.16	25.70	0.58	534	220	2	4	3	0	0	2	0	70	19	0	9.2	1
155.1	161.00	0.16	25.70	0.58	535	220	2	3	3	0	0	2	0	70	22	0	9.2	1
156	148.00	0.17	25.20	0.46	424	290	2	2	2	0	0	2	0	80	19	0	11	1
156.1	148.00	0.17	25.20	0.47	435	290	2	1	3	0	1	2	0	80	22	0	11	1
157	119.00	0.21	25.00	0.62	552	190	2	2	3	0	1	3	1	80	33	0	11	4
157.1	119.00	0.21	25.00	0.63	556	190	2	4	3	0	1	2	1	90	34	0	11	4
159	67.00	0.37	24.80	0.49	451	420	3	2	2	0	1	4	1	80	27	0	12	2.5
159.1	67.00	0.37	24.80	0.49	449	420	2	4	2	0	1	3	1	80	27	0	12	2.5
160	118.00	0.17	20.10	1.94	1703	180	0	8	4	8	0	3	0	90	21	0	25	1
160.1	118.00	0.17	20.10	2.29	2035	200	0	14	5	12	0	4	0	100	24	0	25	1
161	38.00	0.58	21.80	3.28	2315	2670	51	82	9	77	1	4	1	120	20	354	16	1.5
161.1	38.00	0.58	21.80	3.35	2360	2760	66	87	9	83	1	4	1	130	18	354	16	1.5
162	1.80	8.89	15.70	5.06	2455	610	0	26	12	77	1	29	21	90	28	364	12	1
162.1	1.80	8.89	15.70	5.20	2534	610	0	25	12	79	0	31	22	70	25	364	12	1
163	11.00	2.13	23.20	2.34	1937	230	0	9	7	16	0	5	2	50	14	0	9	1
163.1	11.00	2.13	23.20	2.33	1928	210	0	6	7	17	0	4	2	50	15	0	9	1
164	22.00	0.98	21.80	5.91	4783	430	0	48	18	220	1	7	2	140	13	0	8.7	1
164.1	22.00	0.98	21.80	5.99	4885	420	0	49	17	205	1	6	2	140	16	0	8.7	1
165	38.00	0.59	22.40	5.50	4531	40	0	55	15	170	1	4	0	70	17	0	8.3	1
165.1	38.00	0.59	22.40	5.56	4600	30	0	57	16	170	1	4	0	80	16	0	8.3	1
166	94.00	0.28	26.20	1.27	993	310	0	8	11	0	1	4	1	80	32	0	5.3	2.5
166.1	94.00	0.28	26.20	1.17	908	300	0	8	10	0	1	4	1	80	30	0	5.3	2.5
168	64.00	0.39	25.10	0.64	523	130	4	6	11	0	1	3	2	120	45	0	11	2
168.1	64.00	0.39	25.10	0.58	485	110	2	4	9	0	0	3	2	140	48	0	11	2
169	41.00	0.59	24.30	0.55	513	90	0	3	3	0	1	2	1	55	22	0	13	1.5

169.1	41.00	0.59	24.30	0.54	508	80	0	4	3	0	0	0	1	43	21	0	13	1.5
170	1.30	4.60	5.81	1.90	583	1700	0	23	11	36	1	2	28	60	31	720	64	1.5
170.1	1.30	4.60	5.81	2.01	601	1800	0	23	10	39	1	2	30	60	34	720	64	1.5
171	109.00	0.23	25.20	0.54	475	1400	2	2	2	0	0	3	0	60	20	0	11	1
171.1	109.00	0.23	25.20	0.54	480	1400	0	3	2	0	0	3	0	60	21	0	11	1
172	57.00	0.44	24.90	0.61	576	190	0	1	2	0	0	4	1	80	24	0	11	3
172.1	57.00	0.44	24.90	0.62	588	200	0	3	2	0	0	3	1	100	27	0	11	3
173	79.00	0.32	25.40	0.59	464	320	0	5	5	0	0	3	2	130	42	0	9.8	2
173.1	79.00	0.32	25.40	0.53	464	270	2	3	5	0	0	6	1	120	49	0	9.8	2
174	85.00	0.28	23.90	0.64	550	890	2	2	5	0	0	3	1	110	42	264	15	1.5
174.1	85.00	0.28	23.90	0.63	548	910	2	3	5	0	0	3	1	130	41	264	15	1.5
175	116.00	0.22	25.50	0.66	600	80	0	0	4	0	1	4	1	300	48	0	9.5	4
175.1	116.00	0.22	25.50	0.65	587	80	0	1	4	0	0	3	1	310	41	0	9.5	4
175.2	116.00	0.22	25.50	0.66	600	80	0	0	4	0	0	3	1	320	47	0	9.5	4
176	76.00	0.33	25.20	0.61	559	180	2	5	4	0	1	4	1	120	46	0	10	3
176.1	76.00	0.33	25.20	0.63	571	170	0	5	6	0	0	4	1	120	48	0	10	3
177	87.00	0.30	26.20	0.59	540	480	0	3	3	0	0	3	1	80	31	0	7	2.5
177.1	87.00	0.30	26.20	0.58	528	460	0	3	3	0	0	3	1	80	26	0	7	2.5
178	43.00	0.54	23.00	0.75	578	510	2	0	6	0	1	7	2	130	62	0	17	2.5
178.1	43.00	0.54	23.00	0.74	571	500	0	4	5	0	1	7	2	130	56	0	17	2.5
179	31.00	0.73	22.30	2.14	2365	720	8	21	9	0	0	16	2	170	63	604	16	1
179.1	31.00	0.73	22.30	2.21	2461	750	10	19	10	0	0	14	2	140	57	604	16	1
181	0.52	15.20	7.94	1.12	2920	60	2	0	7	18	0	6	2	0	21	724	32	0.5
181.1	0.52	15.20	7.94	1.12	2928	40	0	0	7	19	1	6	2	0	14	724	32	0.5
182	0.49	14.70	7.23	1.29	2710	90	2	0	4	33	2	5	2	0	26	0	35	0.5
182.1	0.49	14.70	7.23	1.31	2780	80	0	0	4	30	1	6	1	0	25	0	35	0.5
183	0.56	16.40	9.24	1.61	3471	20	0	2	5	34	1	5	0	0	7	0	23	1
183.1	0.56	16.40	9.24	1.58	3402	20	0	3	6	30	0	4	1	0	8	0	23	1
184	2.40	7.92	19.10	3.97	4153	80	0	28	9	11	1	10	5	0	27	0	4.8	1
184.1	2.40	7.92	19.10	3.98	4139	70	0	28	9	10	0	9	5	0	32	0	4.8	1
185	67.00	0.39	26.20	0.75	638	100	0	4	3	0	1	4	1	120	63	0	6.5	1.5
185.1	67.00	0.39	26.20	0.78	708	120	0	9	3	0	1	6	1	120	66	0	6.5	1.5
186	51.00	0.46	23.40	0.58	486	1300	5	6	3	0	0	5	1	120	37	0	16	1
186.1	51.00	0.46	23.40	0.56	463	1200	5	5	2	0	0	4	1	110	33	0	16	1
187	107.00	0.25	26.90	0.65	624	180	0	10	0	0	0	2	0	70	13	0	4.8	1
187.1	107.00	0.25	26.90	0.55	515	180	0	8	0	0	0	3	0	80	13	0	4.8	1
188	111.00	0.23	25.50	0.50	462	120	0	3	2	0	0	2	0	130	29	0	9.8	1
188.1	111.00	0.23	25.50	0.49	453	100	0	6	2	0	0	4	0	110	37	0	9.8	1
189	69.00	0.38	26.40	0.60	513	50	0	9	0	0	0	3	0	80	18	0	7.2	1.5
189.1	69.00	0.38	26.40	0.60	514	60	0	9	2	0	0	2	0	70	21	0	7.2	1.5
190	78.00	0.33	25.60	0.87	575	100	0	8	2	0	0	3	1	130	36	0	8.3	1.5

190.1	78.00	0.33	25.60	0.85	567	110	2	9	3	0	1	3	1	110	41	0	8.3	1.5
191	59.00	0.44	25.80	0.60	529	90	0	8	4	0	0	2	1	100	71	0	7.9	2
191.1	59.00	0.44	25.80	0.59	521	100	0	8	2	0	0	2	1	90	33	0	7.9	2
192	164.00	0.16	26.20	0.54	483	110	0	3	2	0	0	2	0	90	15	0	7.4	1
192.1	164.00	0.16	26.20	0.54	486	110	0	5	2	0	0	3	0	90	13	0	7.4	1
193	106.00	0.24	25.50	0.51	447	150	0	8	0	0	0	0	0	140	26	0	9.9	1
193.1	106.00	0.24	25.50	0.47	413	130	0	8	0	0	0	2	0	110	25	0	9.9	1
194	59.00	0.37	21.90	0.54	493	730	2	6	2	0	0	4	1	140	27	254	22	2
194.1	59.00	0.37	21.90	0.53	487	700	0	2	2	0	0	2	1	130	32	254	22	2
195	33.00	0.70	23.10	0.61	639	450	0	7	10	0	0	3	2	110	30	306	17	2
195.1	33.00	0.70	23.10	0.63	667	420	0	5	7	0	0	3	2	130	32	306	17	2
196	18.00	0.89	15.90	0.57	592	1160	3	7	7	0	0	6	1	130	27	557	41	2
196.1	18.00	0.89	15.90	0.56	579	1200	4	5	6	0	1	5	2	120	46	557	41	2
199	10.00	2.22	22.40	1.22	1522	390	0	4	7	0	0	3	6	80	30	326	14	2
199.1	10.00	2.22	22.40	1.26	1565	410	0	5	7	0	0	3	5	90	31	326	14	2
200	0.67	11.80	7.90	0.41	827	2910	0	3	8	0	12	2	29	0	2939	1464	42	1
200.1	0.67	11.80	7.90	0.40	821	3370	0	2	9	0	13	3	29	0	3435	1464	42	1
200.2	0.67	11.80	7.90	0.35	725	3400	0	4	7	0	13	0	26	0	3378	1464	42	1
201	16.00	1.42	22.70	0.68	612	3080	0	10	4	0	1	3	3	190	35	404	16	1
201.1	16.00	1.42	22.70	0.69	607	3100	0	10	4	0	1	3	2	200	35	404	16	1
202	0.96	8.18	7.84	0.23	341	1030	0	3	4	0	2	3	15	0	621	980	52	1
202.1	0.96	8.18	7.84	0.22	331	1040	0	1	3	0	2	2	14	0	771	980	52	1
203	0.39	15.50	6.03	0.92	2212	20	5	3	3	24	8	4	14	0	21	0	38	1
203.1	0.39	15.50	6.03	0.98	2359	20	2	6	4	22	2	3	8	0	25	0	38	1
204	0.64	18.00	11.50	1.72	2573	40	0	19	5	30	1	8	24	0	72	0	11	2
204.1	0.64	18.00	11.50	1.73	2580	30	0	20	5	27	1	8	24	0	72	0	11	2
205	0.50	17.60	8.83	1.63	2849	140	0	3	10	33	3	6	3	0	25	454	21	1
205.1	0.50	17.60	8.83	1.68	2941	140	0	4	11	35	3	7	3	0	36	454	21	1
206	0.50	15.20	7.66	2.77	2286	560	0	1	17	88	41	29	2	0	610	1420	29	1
206.1	0.50	15.20	7.66	2.83	2299	650	0	1	18	94	46	30	1	0	669	1420	29	1
207	0.35	14.40	5.00	0.81	1419	260	0	0	4	16	2	4	2	0	24	446	45	1
207.1	0.35	14.40	5.00	0.77	1424	260	0	2	4	12	2	4	2	0	27	446	45	1
208	0.37	13.60	5.01	1.35	1614	1260	0	3	14	36	18	18	4	0	1790	1780	46	2
208.1	0.37	13.60	5.01	1.34	1603	1220	0	0	15	38	16	20	4	0	1720	1780	46	2
209	0.59	13.70	8.01	1.57	2574	10	0	1	9	33	1	6	0	0	16	208	34	2.5
209.1	0.59	13.70	8.01	1.60	2628	0	0	5	9	33	1	6	0	0	17	208	34	2.5
212	71.00	0.33	23.50	0.96	1389	910	29	3	8	0	3	3	1	150	676	1864	15	1
212.1	71.00	0.33	23.50	0.95	1384	960	26	4	7	0	3	3	1	160	727	1864	15	1
213	55.00	0.36	19.70	0.81	888	2400	22	2	6	0	0	6	1	140	32	764	29	1
213.1	55.00	0.36	19.70	0.80	881	2400	20	3	6	0	0	4	1	170	36	764	29	1
214	21.00	0.79	16.20	1.03	659	650	84	100	9	0	1	7	2	120	47	486	39	2

214.1	21.00	0.79	16.20	1.06	684	640	65	95	8	0	1	7	2	130	54	486	39	2
215	56.00	0.40	22.50	0.82	664	340	42	4	2	0	1	1	2	100	35	194	19	2
215.1	56.00	0.40	22.50	0.86	705	380	47	5	3	0	1	2	2	100	37	194	19	2
216	130.00	0.20	26.00	0.74	697	220	18	5	2	0	0	0	0	110	20	0	7.5	1
216.1	130.00	0.20	26.00	0.75	703	180	15	4	2	0	0	0	0	100	19	0	7.5	1
217	62.00	0.40	24.60	0.67	604	490	11	5	4	0	0	0	0	120	32	0	12	0.5
217.1	62.00	0.40	24.60	0.68	610	480	9	8	4	0	0	0	0	90	32	0	12	0.5
218	60.00	0.42	25.00	0.81	777	330	18	14	4	0	1	0	1	100	26	0	11	0.5
218.1	60.00	0.42	25.00	0.75	712	310	15	13	4	0	1	0	1	100	25	0	11	0.5
219	53.00	0.46	24.40	0.68	595	220	32	78	5	0	0	6	1	110	32	0	13	1
219.1	53.00	0.46	24.40	0.67	595	190	24	74	4	0	0	5	1	100	34	0	13	1
220	103.00	0.23	23.60	1.01	799	20	17	70	7	0	1	3	1	80	67	160	15	4
220.1	103.00	0.23	23.60	1.04	820	10	16	67	6	0	1	2	1	90	38	160	15	4
221	64.00	0.36	23.00	0.84	715	200	15	68	5	0	0	3	1	90	46	240	17	2.5
221.1	64.00	0.36	23.00	0.83	710	220	13	65	5	0	0	3	1	80	43	240	17	2.5
222	72.00	0.30	21.70	2.69	2623	170	12	71	8	0	0	2	0	110	36	0	18	1
222.1	72.00	0.30	21.70	2.88	2802	190	11	78	8	0	0	0	0	90	36	0	18	1
223	109.00	0.24	26.10	0.59	529	130	6	5	5	0	0	0	0	100	16	100	7.5	1
223.1	109.00	0.24	26.10	0.61	540	120	6	5	4	0	0	0	0	120	29	100	7.5	1
224	130.00	0.19	24.80	0.70	649	100	6	4	7	0	0	0	0	100	19	0	12	1
224.1	130.00	0.19	24.80	0.72	667	110	5	5	6	0	0	0	0	130	21	0	12	1
225	13.00	1.80	22.90	3.91	3001	240	6	33	14	15	1	4	6	110	21	0	7.3	1
225.1	13.00	1.80	22.90	3.86	2965	240	7	35	13	13	1	5	7	110	18	0	7.3	1
226	106.00	0.23	24.50	3.12	2557	30	0	33	8	0	1	4	1	100	21	0	7.5	1
226.1	106.00	0.23	24.50	3.18	2601	30	0	28	8	0	1	4	1	110	21	0	7.5	1
227	113.00	0.23	26.00	0.65	583	0	3	5	5	0	1	4	1	90	33	0	7.8	4
227.1	113.00	0.23	26.00	0.61	570	0	2	4	5	0	1	6	1	70	30	0	7.8	4
228	31.00	0.73	22.90	0.58	542	450	26	59	9	0	1	6	2	80	51	100	17	2.5
228.1	31.00	0.73	22.90	0.59	534	450	13	53	9	0	0	7	2	90	57	100	17	2.5
229	82.00	0.30	24.70	2.53	2172	340	0	20	8	0	7	7	6	110	19	0	7.6	1
229.1	82.00	0.30	24.70	2.64	2270	360	0	20	8	0	1	5	1	100	23	0	7.6	1
230	2.90	7.45	21.30	2.22	2149	80	0	12	12	0	1	11	11	40	29	0	2.4	1
230.1	2.90	7.45	21.30	2.19	2129	90	0	11	12	0	1	11	11	50	31	0	2.4	1
231	1.10	14.10	15.30	2.76	3150	130	0	19	9	14	2	5	16	0	20	0	5.2	1
231.1	1.10	14.10	15.30	2.76	3151	140	0	16	9	16	1	6	16	0	20	0	5.2	1
232	17.00	1.29	22.00	4.95	4692	1305	0	26	14	50	1	7	2	110	19	120	9	1
232.1	17.00	1.29	22.00	4.95	4659	1340	0	26	14	50	1	6	2	100	20	120	9	1
233	1.90	9.54	18.20	3.53	3697	130	0	15	10	20	1	2	11	60	19	0	5.1	1
233.1	1.90	9.54	18.20	3.52	3703	120	0	16	11	22	1	2	12	40	19	0	5.1	1
235	124.00	0.20	24.80	0.64	617	130	9	48	5	0	0	4	0	100	31	0	12	1
235.1	124.00	0.20	24.80	0.63	603	120	7	47	5	0	0	3	0	100	34	0	12	1

236	54.00	0.46	24.80	0.48	449	140	8	44	4	0	0	4	1	100	38	0	12	1
236.1	54.00	0.46	24.80	0.47	436	140	6	34	3	0	0	4	1	100	40	0	12	1
237	82.00	0.34	27.80	0.59	523	30	2	7	3	0	1	2	1	80	18	0	1.3	0.5
237.1	82.00	0.34	27.80	0.58	502	30	2	4	3	0	1	5	1	70	19	0	1.3	0.5
238	18.00	1.28	23.60	4.82	3890	30	0	150	9	46	1	4	4	100	20	0	4	1.5
238.1	18.00	1.28	23.60	4.86	3921	30	0	150	9	50	0	4	4	120	19	0	4	1.5
239	145.00	0.17	24.60	0.67	605	120	6	44	4	0	0	4	0	90	29	0	13	1
239.1	145.00	0.17	24.60	0.67	600	120	4	41	4	0	0	3	0	100	30	0	13	1
240	109.00	0.25	27.20	0.53	493	60	2	5	2	0	0	0	0	70	14	0	3.8	1
240.1	109.00	0.25	27.20	0.52	484	60	2	4	3	0	0	0	0	80	14	0	3.8	1
241	41.00	0.59	24.10	0.50	471	170	5	38	4	0	0	5	2	100	36	100	13	2.5
241.1	41.00	0.59	24.10	0.49	463	180	4	45	3	0	1	3	1	100	33	100	13	2.5
242	47.00	0.57	26.60	0.51	513	250	3	2	5	0	1	3	2	90	22	0	5.1	3
242.1	47.00	0.57	26.60	0.50	508	250	3	5	5	0	1	3	2	100	23	0	5.1	3
243	51.00	0.52	26.30	0.47	470	240	4	4	13	0	2	3	3	90	23	0	6.4	2.5
243.1	51.00	0.52	26.30	0.48	486	240	2	5	7	0	1	4	3	120	19	0	6.4	2.5
244	8.60	2.62	22.40	2.90	1684	330	39	66	31	0	1	13	23	230	13	0	9.4	1.5
244.1	8.60	2.62	22.40	2.90	1677	320	38	65	31	0	0	13	23	220	13	0	9.4	1.5
245	66.00	0.42	27.50	0.87	709	190	3	7	7	0	1	0	2	100	24	0	1.6	2.5
245.1	66.00	0.42	27.50	0.84	697	170	3	8	7	0	1	3	2	90	24	0	1.6	2.5
247	50.00	0.48	24.20	0.61	469	610	6	37	6	0	1	3	1	100	36	0	14	1.5
247.1	50.00	0.48	24.20	0.60	458	630	6	38	5	0	0	4	1	100	37	0	14	1.5
248	58.00	0.42	24.20	0.57	456	280	5	51	5	0	0	4	1	120	37	126	14	2.5
248.1	58.00	0.42	24.20	0.56	447	270	4	41	3	0	0	3	1	100	27	126	14	2.5
249	53.00	0.51	27.20	0.57	524	90	0	5	4	0	1	3	2	110	26	0	3.2	1.5
249.1	53.00	0.51	27.20	0.57	525	90	0	7	4	0	0	4	2	90	22	0	3.2	1.5
250	128.00	0.19	24.30	0.71	564	430	3	43	5	0	0	3	0	130	45	144	14	2
250.1	128.00	0.19	24.30	0.71	566	420	2	41	6	0	0	3	0	130	45	144	14	2
250.2	128.00	0.19	24.30	0.70	561	420	3	39	6	0	0	2	0	150	44	144	14	2
251	125.00	0.21	26.20	0.58	619	0	0	1	5	0	1	2	1	90	24	0	7.3	4.5
251.1	125.00	0.21	26.20	0.57	615	0	0	0	5	0	0	2	0	80	24	0	7.3	4.5
252	223.00	0.12	26.70	1.03	1062	160	26	10	20	0	3	7	2	100	21	0	4.6	0.5
252.1	223.00	0.12	26.70	1.07	1105	160	16	10	13	0	3	5	2	110	15	0	4.6	0.5
253	182.00	0.15	27.30	0.74	695	470	11	8	7	0	1	6	1	100	20	0	3.3	1
253.1	182.00	0.15	27.30	0.73	677	450	4	9	6	0	1	4	1	80	21	0	3.3	1
254	25.00	0.96	24.20	4.70	4360	150	0	22	13	27	0	5	4	130	20	0	2.9	1
254.1	25.00	0.96	24.20	4.74	4412	130	0	25	13	22	0	4	4	130	17	0	2.9	1
255	52.00	0.47	24.40	0.58	513	160	2	40	4	0	0	4	1	110	43	160	13	2
255.1	52.00	0.47	24.40	0.58	514	150	0	37	5	0	0	3	1	100	41	160	13	2
256	113.00	0.22	24.80	0.69	646	0	0	3	5	0	1	4	1	100	35	0	12	4
256.1	113.00	0.22	24.80	0.60	553	0	0	2	5	0	0	5	1	100	38	0	12	4

257	43.00	0.51	22.00	0.51	306	1310	2	41	9	0	0	4	1	120	39	240	21	1
257.1	43.00	0.51	22.00	0.52	514	1350	2	37	9	0	0	4	1	130	39	240	21	1
258	6.20	3.29	20.40	1.16	1798	1180	5	60	19	0	4	3	8	80	1330	0	18	1
258.1	6.20	3.29	20.40	1.19	1849	1190	6	61	16	0	4	2	9	90	1380	0	18	1
259	0.57	18.40	10.50	1.48	3806	10	0	4	6	0	0	3	10	0	14	2254	14	2
259.1	0.57	18.40	10.50	1.50	3890	10	0	3	6	0	1	3	10	0	10	2254	14	2
260	32.00	0.67	21.20	0.59	581	1470	2	38	14	0	0	3	1	170	47	0	23	1
260.1	32.00	0.67	21.20	0.57	557	1500	0	37	14	0	0	3	1	180	47	0	23	1
262	92.00	0.27	24.80	0.81	814	420	0	5	6	0	4	3	3	160	44	180	12	1
262.1	92.00	0.27	24.80	0.81	791	440	0	4	6	0	3	4	2	130	44	180	12	1
263	131.00	0.20	26.20	0.67	649	180	0	5	4	0	1	5	1	100	24	140	7.2	1
263.1	131.00	0.20	26.20	0.67	644	180	0	2	4	0	1	4	0	120	24	140	7.2	1
264	13.00	1.77	23.20	2.87	2485	100	0	21	6	0	1	5	6	90	20	100	8.4	1
264.1	13.00	1.77	23.20	2.93	2545	100	0	23	7	0	0	2	6	100	20	100	8.4	1
265	80.00	0.32	25.50	0.61	540	260	0	38	4	0	0	4	1	100	39	140	9.4	1.5
266	56.00	0.44	24.60	0.59	481	310	3	24	5	0	0	5	1	100	42	174	12	2
266.1	56.00	0.44	24.60	0.59	482	310	3	24	4	0	0	5	1	100	46	174	12	2
267	110.00	0.23	25.40	0.80	758	150	0	24	4	0	0	4	0	100	40	160	9.6	2
267.1	110.00	0.23	25.40	0.81	771	140	0	22	4	0	0	6	0	90	43	160	9.6	2
268	120.00	0.21	25.30	0.56	460	430	0	25	6	0	0	4	0	120	34	180	11	1.5
268.1	120.00	0.21	25.30	0.55	452	430	0	19	6	0	0	5	0	110	33	180	11	1.5
269	64.00	0.39	24.80	0.61	507	330	2	13	5	0	0	5	1	90	40	180	12	2.5
269.1	64.00	0.39	24.80	0.63	532	340	0	18	5	0	0	3	1	90	38	180	12	2.5
270	50.00	0.51	25.40	0.78	723	170	0	2	7	0	1	3	2	110	38	140	9	2.5
270.1	50.00	0.51	25.40	0.71	661	160	0	3	7	0	1	2	2	110	37	140	9	2.5
272	122.00	0.19	23.20	1.15	911	510	8	21	26	0	0	8	0	180	33	252	17	1
272.1	122.00	0.19	23.20	1.16	926	510	13	23	32	0	0	7	0	140	31	252	17	1
273	55.00	0.44	24.30	0.54	496	170	6	9	15	0	8	4	8	130	33	180	14	3
273.1	55.00	0.44	24.30	0.54	492	170	4	8	11	0	4	3	5	130	31	180	14	3
274	48.00	0.52	24.80	0.60	552	90	0	6	11	0	1	2	2	120	24	156	11	3
274.1	48.00	0.52	24.80	0.62	569	90	0	6	12	0	1	0	2	120	20	156	11	3
275	38.00	0.66	25.40	0.58	562	60	0	4	12	0	1	2	2	100	24	0	9	1.5
275.1	38.00	0.66	25.40	0.58	566	50	3	6	14	0	1	0	2	120	24	0	9	1.5
276	71.00	0.36	25.70	0.62	583	30	9	0	9	0	1	3		90	26	100	8.5	2.5
276.1	71.00	0.36	25.70	0.64	601	20	5	0	9	0	1	3		70	26	100	8.5	2.5
277	77.00	0.35	27.00	0.76	746	70	2	0	7	0	0	2	0	70	18	300	3.8	2
277.1	77.00	0.35	27.00	0.75	741	50	2	0	7	0	0	3	0	90	17	300	3.8	2
278	128.00	0.20	25.50	0.86	846	20	0	0	7	0	0	2	0	70	25	220	8.9	4
278.1	128.00	0.20	25.50	0.86	849	20	0	1	6	0	1	3	0	80	27	220	8.9	4
279	51.00	0.50	25.30	0.48	438	70	0	0	3	0	0	4	1	70	26	0	10	1
279.1	51.00	0.50	25.30	0.47	429	60	0	0	2	0	0	4	1	80	27	0	10	1

280	62.00	0.42	26.20	0.46	430	90	0	0	0	0	0	5	0	70	21	0	7	2
280.1	62.00	0.42	26.20	0.45	420	70	0	0	0	0	0	3	0	80	21	0	7	2
281	69.00	0.36	24.90	0.45	398	130	0	24	3	0	0	3	1	80	40	0	12	1.5
281.1	69.00	0.36	24.90	0.45	402	130	0	27	3	0	0	4	1	90	39	0	12	1.5
282	49.00	0.52	25.70	0.43	426	150	0	0	10	0	0	4	0	80	18	0	8.5	1.5
282.1	49.00	0.52	25.70	0.43	426	140	0	0	10	0	0	4	0	100	24	0	8.5	1.5
283	97.00	0.27	26.10	0.39	384	120	0	1	4	0	0	5	0	90	17	0	8	1.5
283.1	97.00	0.27	26.10	0.38	376	120	0	0	0	0	0	3	0	100	15	0	8	1.5
284	94.00	0.26	24.40	0.36	353	60	0	1	0	0	0	4	0	90	16	200	14	1.5
284.1	94.00	0.26	24.40	0.36	353	60	0	1	0	0	0	4	0	90	16	200	14	1.5
285	84.00	0.31	25.90	0.38	387	70	0	1	0	0	0	6	0	100	19	0	8.4	1.5
285.1	84.00	0.31	25.90	0.38	388	60	0	0	0	0	0	5	0	90	19	0	8.4	1.5
286	119.00	0.22	26.10	0.67	643	150	0	0	9	0	0	4	0	110	15	0	7.3	1.5
286.1	119.00	0.22	26.10	0.66	631	140	0	0	9	0	0	5	0	80	15	0	7.3	1.5
287	53.00	0.46	24.40	3.76	2606	230	50	97	9	37	0	42	0	110	22	192	5.9	1.5
287.1	53.00	0.46	24.40	3.69	2575	170	46	74	7	28	0	40	0	110	19	192	5.9	1.5
288	3.00	6.79	20.30	3.08	2387	390	27	40	5	27	0	33	10	40	15	0	5.5	1.5
288.1	3.00	6.79	20.30	3.09	2411	390	27	41	4	25	0	34	11	40	15	0	5.5	1.5
289	6.40	3.53	22.50	4.02	3097	110	0	5	5	41	0	3	6	80	11	0	4.1	1
289.1	6.40	3.53	22.50	4.09	3172	100	0	2	5	43	0	3	6	80	10	0	4.1	1
290	1.20	12.50	15.50	2.69	2864	80	5	0	2	24	0	2	18	0	9	0	8.8	1
290.1	1.20	12.50	15.50	2.60	2834	80	5	0	2	18	0	4	18	10	9	0	8.8	1
291	63.00	0.41	25.80	0.97	910	20	0	0	0	0	0	3	1	100	24	0	7.2	1.5
291.1	63.00	0.41	25.80	0.93	854	10	0	0	0	0	0	3	1	90	24	0	7.2	1.5
292	28.00	0.94	26.10	1.02	826	210	4	18	3	0	1	3	2	120	19	0	4.7	2
292.1	28.00	0.94	26.10	1.02	826	210	4	18	3	0	1	3	2	120	16	0	4.7	2
293	0.98	14.60	14.20	3.39	3672	30	0	32	7	45	1	3	23	0	11	0	6.3	1
293.1	0.98	14.60	14.20	3.51	3811	40	0	31	7	44	0	2	23	0	13	0	6.3	1
294	47.00	0.51	23.90	4.25	3420	30	25	58	14	34	1	6	0	120	13	0	6.2	1
294.1	47.00	0.51	23.90	4.24	3410	30	25	55	14	36	1	10	0	120	14	0	6.2	1
295	124.00	0.20	24.90	1.76	1372	50	0	13	6	0	0	6	0	120	17	126	9.3	1
295.1	124.00	0.20	24.90	1.72	1347	30	0	7	5	0	0	4	0	120	17	126	9.3	1
296	135.00	0.19	25.70	1.30	980	30	0	3	3	0	0	3	0	100	15	0	7.3	1
296.1	135.00	0.19	25.70	1.29	970	40	0	5	3	0	0	0	0	100	16	0	7.3	1
297	0.59	17.80	10.50	2.21	1448	40	0	0	5	20	9	0	7	0	35	222	14	1.5
297.1	0.59	17.80	10.50	2.24	1461	50	0	0	5	25	9	0	7	0	34	222	14	1.5
298	1.40	10.70	15.40	5.81	5274	90	0	85	17	100	1	2	11	20	20	0	6.6	1
298.1	1.40	10.70	15.40	5.83	5265	80	0	86	18	100	1	3	11	30	20	0	6.6	1
299	0.91	14.60	13.20	4.09	3904	30	0	39	14	65	0	3	22	0	16	0	8.5	1
299.1	0.91	14.60	13.20	4.01	3864	40	0	37	13	61	0	4	22	0	15	0	8.5	1
300	1.00	13.70	14.20	3.98	4139	80	0	48	20	56	0	0	20	0	15	0	7.4	1

300.1	1.00	13.70	14.20	3.97	4139	80	0	42	20	60	0	4	20	0	16	0	7.4	1
300.2	1.00	13.70	14.20	4.02	4191	90	0	44	21	59	0	3	21	0	18	0	7.4	1
301	12.00	1.72	20.70	6.47	5626	120	0	79	23	120	0	5	3	150	16	0	8.9	1
301.1	12.00	1.72	20.70	6.62	5734	120	0	78	22	110	0	4	3	170	16	0	8.9	1
302	96.00	0.27	25.80	1.54	1399	60	0	0	6	0	0	3	0	130	20	0	6.4	1
302.1	96.00	0.27	25.80	1.45	1331	40	0	0	6	0	0	0	0	120	18	0	6.4	1
303	119.00	0.21	24.90	0.68	688	20	0	29	5	0	3	6	1	100	80	0	12	2
303.1	119.00	0.21	24.90	0.68	688	20	0	24	5	0	3	6	1	80	82	0	12	2
304	0.62	7.26	4.53	5.46	1381	90	0	0	9	130	8	0	10	100	21	1720	54	1
304.1	0.62	7.26	4.53	5.54	1392	100	0	0	9	130	8	0	10	100	21	1720	54	1
305	36.00	0.72	25.70	0.83	737	20	0	0	3	0	2	8	2	90	68	0	7.1	1
305.1	36.00	0.72	25.70	0.77	737	30	0	0	2	0	1	9	2	130	72	0	7.1	1
306	26.00	0.84	21.70	0.76	740	130	3	0	3	0	14	9	2	110	76	0	21	2
306.1	26.00	0.84	21.70	0.76	754	130	3	0	3	0	14	8	2	130	70	0	21	2
307	0.58	18.80	10.80	2.17	3782	710	0	41	13	20	3	2	16	0	40	220	10	1
307.1	0.58	18.80	10.80	2.17	3797	730	0	35	13	16	3	2	17	0	39	220	10	1
308	0.54	20.40	11.00	2.06	3436	40	0	0	39	18	4	2	25	0	32	0	5.7	4
308.1	0.54	20.40	11.00	2.13	3542	50	0	0	17	17	5	0	25	0	33	0	5.7	4
309	0.54	20.80	11.30	2.07	3497	550	4	0	12	13	2	0	28	10	24	0	3.7	1.5
309.1	0.54	20.80	11.30	2.09	3530	550	4	0	12	17	2	0	28	30	13	0	3.7	1.5
310	0.52	16.20	8.36	1.73	2966	150	0	0	11	32	2	0	12	0	24	560	26	1
310.1	0.52	16.20	8.36	1.74	2979	160	0	0	12	36	2	0	12	0	24	560	26	1
311	0.50	15.10	7.55	1.29	2688	30	0	0	10	10	2	0	10	0	10	320	33	1
311.1	0.50	15.10	7.55	1.28	2684	30	0	0	10	10	2	0	11	0	10	320	33	1
312	4.10	5.40	22.20	1.39	1162	310	4	0	4	0	1	3	19	90	26	0	6.3	1
312.1	4.10	5.40	22.20	1.41	1133	340	4	0	5	0	1	3	19	50	27	0	6.3	1
313	15.00	1.70	25.50	0.93	738	70	0	0	3	0	1	4	5	110	31	0	5.2	1
313.1	15.00	1.70	25.50	0.91	767	70	0	0	2	0	1	4	5	90	31	0	5.2	1
314	83.00	0.32	26.60	0.68	568	40	0	10	0	0	1	3	1	100	35	108	5.4	1.5
314.1	83.00	0.32	26.60	0.70	583	40	0	10	0	0	1	4	1	110	36	108	5.4	1.5
315	85.00	0.31	26.50	0.71	614	30	0	12	0	0	0	3	1	110	23	460	5.8	1
315.1	85.00	0.31	26.50	0.70	609	20	0	12	0	0	0	2	1	100	20	460	5.8	1
316	195.00	0.13	25.30	0.86	601	20	0	7	0	0	0	2	0	120	16	220	10	0.5
316.1	195.00	0.13	25.30	0.86	604	20	0	11	0	0	0	0	0	120	17	220	10	0.5
317	20.00	1.24	24.30	0.89	699	120	2	24	7	0	1	4	3	110	52	0	11	2
317.1	20.00	1.24	24.30	0.85	638	110	0	25	6	0	1	4	3	110	52	0	11	2
318	27.00	0.88	23.92	3.28	3044	20	28	20	5	5	0	14	2	110	15	200	7.4	1
318.1	27.00	0.88	23.92	3.29	3043	30	28	24	4	5	0	12	2	110	14	200	7.4	1
319	59.00	0.45	26.40	0.87	758	10	0	7	0	0	0	4	1	120	39	200	5.2	1
319.1	59.00	0.45	26.40	0.85	744	10	0	13	0	0	0	3	1	100	37	200	5.2	1
320	64.00	0.40	25.60	0.78	737	70	0	10	0	0	1	8	2	110	73	224	8.5	1

320.1	64.00	0.40	25.60	0.79	745	80	0	6	0	0	1	9	2	110	73	224	8.5	1
321	9.60	2.46	23.50	0.54	572	30	0	5	0	0	1	12	5	120	63	120	11	3
321.1	9.60	2.46	23.50	0.55	580	40	0	7	0	0	1	11	5	130	60	120	11	3
322	32.00	0.73	23.00	0.59	779	380	0	17	3	0	2	7	2	120	485	428	17	2
322.1	32.00	0.73	23.00	0.58	773	390	0	16	3	0	2	7	2	120	507	428	17	2
323	16.00	1.57	25.10	0.57	820	1540	0	6	0	0	4	7	2	90	179	408	7.8	1
323.1	16.00	1.57	25.10	0.57	815	1520	0	3	0	0	4	8	2	120	170	408	7.8	1
324	0.63	17.60	11.20	0.57	1964	920	0	15	3	0	0	3	21	0	212	380	16	1
324.1	0.63	17.60	11.20	0.57	1963	920	0	12	3	0	1	0	21	0	212	380	16	1
325	0.55	19.80	11.00	1.32	3717	160	0	5	0	0	0	3	11	0	22	0	8.8	0.5
325.1	0.55	19.80	11.00	1.33	3773	100	0	4	0	0	0	0	11	0	21	0	8.8	0.5
325.2	0.55	19.80	11.00	1.33	3761	100	0	8	0	0	0	3	11	0	22	0	8.8	0.5
326	1.00	10.50	10.80	1.56	3416	210	0	3	0	0	1	0	8	0	227	260	32	1
326.1	1.00	10.50	10.80	1.61	3506	210	0	3	0	0	1	0	9	0	230	260	32	1
327	0.56	17.00	9.49	1.42	3047	30	0	5	0	6	0	0	8	0	13	180	21	1
327.1	0.56	17.00	9.49	1.40	3011	20	0	6	0	0	0	0	8	0	16	180	21	1
328	26.00	0.88	22.80	0.77	854	160	0	13	3	0	0	43	1	110	39	700	17	1
328.1	26.00	0.88	22.80	0.77	842	150	0	13	3	0	1	42	1	110	38	700	17	1
329	18.00	1.20	21.00	0.74	779	110	4	14	2	0	0	18	1	110	33	580	23	1
329.1	18.00	1.20	21.00	0.75	795	100	7	7	3	0	0	18	1	90	36	580	23	1
330	16.00	1.62	25.00	1.05	945	100	0	6	0	0	0	6	1	80	33	340	6.7	1
330.1	16.00	1.62	25.00	1.03	908	90	0	3	0	0	0	8	1	120	30	340	6.7	1
331	0.56	20.10	11.20	2.12	2619	30	0	3	0	12	0	0	2	0	11	700	6	1
331.1	0.56	20.10	11.20	2.13	2645	30	0	4	0	14	0	2	2	0	12	700	6	1
332	12.00	1.82	21.10	0.71	726	400	4	10	6	0	1	8	6	110	69	980	21	1
332.1	12.00	1.82	21.10	0.71	726	420	6	14	6	0	1	7	6	130	70	980	21	1
333	37.00	0.62	22.60	0.67	683	290	2	12	5	0	1	13	2	140	99	500	18	1
333.1	37.00	0.62	22.60	0.69	705	320	2	11	6	0	1	13	2	130	102	500	18	1
334	44.00	0.56	24.80	0.55	539	110	0	11	5	0	0	2	1	100	95	340	11	2.5
334.1	44.00	0.56	24.80	0.54	533	130	0	9	7	0	0	2	1	90	93	340	11	2.5
335	46.00	0.50	23.20	0.92	1351	150	0	15	5	0	1	2	1	100	123	340	16	1
335.1	46.00	0.50	23.20	0.93	1374	140	0	14	4	0	1	2	1	100	115	340	16	1
337	32.00	0.79	24.90	0.68	549	290	0	8	0	0	1	4	1	130	62	260	10	2.5
337.1	32.00	0.79	24.90	0.70	555	270	0	7	0	0	1	0	1	120	65	260	10	2.5
339	4.90	4.40	21.90	1.84	1166	150	44	63	11	0	2	8	18	90	56	120	9	2
339.1	4.90	4.40	21.90	1.88	1160	160	56	85	9	0	2	5	18	100	54	120	9	2
340	0.59	19.50	11.50	1.97	2850	140	2	8	25	0	1	17	4	0	13	1300	6.5	1
340.1	0.59	19.50	11.50	2.00	2924	140	2	13	25	10	1	18	4	0	12	1300	6.5	1
341	44.00	0.57	25.00	0.82	789	70	0	6	0	0	0	0	0	100	19	326	10	2.5
341.1	44.00	0.57	25.00	0.83	787	90	0	9	0	0	0	2	0	100	19	326	10	2.5
342	6.50	3.52	22.80	0.79	1012	180	0	7	12	0	5	4	16	90	60	100	10	2.5

342.1	6.50	3.52	22.80	0.84	1064	220	0	7	12	0	5	4	17	80	62	100	10	2.5
343	1.80	9.60	17.10	0.64	993	490	0	10	7	0	5	4	43	10	55	140	15	2
343.1	1.80	9.60	17.10	0.63	981	400	0	11	7	0	5	4	43	10	68	140	15	2
344	0.50	17.40	8.63	1.09	3052	2140	0	5	4	0	14	0	18	0	2182	420	24	1
344.1	0.50	17.40	8.63	1.11	3144	2200	0	4	0	0	14	3	18	0	2199	420	24	1
345	0.54	18.80	10.10	1.31	3828	200	0	4	0	0	0	3	15	0	17	220	14	1
345.1	0.54	18.80	10.10	1.34	3918	190	0	3	0	0	0	5	16	0	18	220	14	1
346	0.58	19.20	11.20	1.32	3642	360	0	8	3	0	0	6	10	0	11	1300	9.7	1
346.1	0.58	19.20	11.20	1.33	3675	360	0	5	3	0	0	4	10	0	11	1300	9.7	1
347	41.00	0.60	24.70	0.58	622	120	4	2	7	0	1	6	2	100	45	132	12	3
347.1	41.00	0.60	24.70	0.61	657	90	3	4	7	0	1	8	2	130	48	132	12	3
348	93.00	0.27	25.10	0.79	846	60	0	5	2	0	1	0	1	150	30	0	10	3
348.1	93.00	0.27	25.10	0.81	864	50	0	1	2	0	1	2	1	150	29	0	10	3
349	87.00	0.29	25.10	0.54	751	20	0	10	4	0	2	1	1	110	42	0	11	2.5
349.1	87.00	0.29	25.10	0.54	750	30	0	13	4	0	2	2	0	110	46	0	11	2.5
350	184.00	0.14	25.70	0.55	773	0	0	3	0	0	2	0	0	180	27	0	9	2.5
350.1	184.00	0.14	25.70	0.56	790	0	0	0	0	0	2	0	0	200	30	0	9	2.5
350.2	184.00	0.14	25.70	0.56	794	0	0	1	0	0	2	0	0	180	29	0	9	2.5
351	238.00	0.11	26.20	0.48	742	0	0	5	0	0	0	3	0	100	23	0	7.6	2
351.1	238.00	0.11	26.20	0.48	742	0	0	5	0	0	0	3	0	130	25	0	7.6	2
352	91.00	0.29	26.30	0.32	343	400	0	9	2	0	1	5	0	100	43	132	7.3	2.5
352.1	91.00	0.29	26.30	0.32	338	420	0	11	2	0	1	6	0	100	40	132	7.3	2.5
353	85.00	0.31	26.40	0.43	701	10	0	5	0	0	2	2	1	100	29	0	6.6	2
353.1	85.00	0.31	26.40	0.43	693	10	0	0	0	0	2	3	1	110	29	0	6.6	2
354	0.55	17.60	9.63	0.47	1612	170	0	0	0	0	8	0	17	0	160	456	21	2
354.1	0.55	17.60	9.63	0.49	1700	180	0	0	0	0	8	0	19	0	152	456	21	2
355	0.57	18.80	10.70	0.50	1802	40	0	0	0	0	1	0	20	0	21	212	15	2
355.1	0.57	18.80	10.70	0.50	1838	40	0	0	0	0	1	0	20	0	25	212	15	2
356	0.54	17.60	9.40	0.47	1297	110	0	0	0	0	2	3	23	0	12	320	22	1
356.1	0.54	17.60	9.40	0.46	1290	120	0	2	0	0	2	0	22	0	8	320	22	1
357	0.52	18.70	9.71	0.51	1439	270	0	0	0	0	3	3	26	0	11	160	18	1
357.1	0.52	18.70	9.71	0.50	1436	270	0	0	0	0	2	0	26	0	12	160	18	1
358	0.59	17.90	10.50	0.71	1245	870	0	0	0	0	26	0	10	10	1010	366	17	1
358.1	0.59	17.90	10.50	0.60	1052	790	0	1	0	0	22	0	9	35	894	366	17	1
359	0.31	7.16	2.20	0.49	835	80	0	2	0	12	8	0	4	0	77	2110	73	1
359.1	0.31	7.16	2.20	0.43	735	70	0	10	0	11	8	0	4	0	79	2110	73	1
360	79.00	0.31	24.60	0.36	356	670	0	9	4	0	0	4	0	90	30	0	13	1.5
360.1	79.00	0.31	24.60	0.37	361	680	0	13	3	0	0	2	0	90	33	0	13	1.5
361	12.00	1.97	24.00	1.03	845	290	2	10	0	0	0	0	5	90	14	0	9.4	2
361.1	12.00	1.97	24.00	1.06	861	310	0	9	0	0	1	0	5	120	15	0	9.4	2
362	9.10	1.28	11.70	1.95	781	7910	18	71	10	42	2	0	7	430	45	258	52	2.5

362.1	9.10	1.28	11.70	1.98	791	8210	18	76	10	46	2	0	7	460	46	258	52	2.5
364	37.00	0.66	24.10	1.51	1030	160	0	18	10	0	1	3	2	100	56	0	11	2.5
364.1	37.00	0.66	24.10	1.51	1034	160	2	24	10	0	1	3	2	100	50	0	11	2.5
365	0.48	17.00	8.07	1.27	3736	2110	3	9	2	9	13	0	24	0	1940	368	26	2
365.1	0.48	17.00	8.07	1.29	3801	2140	2	10	0	0	13	0	19	0	2018	368	26	2

COTAS (m)

740
720
700
680
660
640
620
600
580

COTAS (m)

740
720
700
680
660
640
620
600
580

LEGENDA

- Do Dolomitos, anfibolitos e rochas calciosilicáticas
- Mg Magnesitito
- Contato litológico
- 236 Nº da amostra
- F47 Furo de Sondagem Rotativa

0 10 20 30m

SEÇÃO GEOLÓGICA SIMPLIFICADA COM FUROS DE SONDAGEM ROTATIVA E AMOSTRAGEM

LEGENDA

- A B C Diferentes classes de minério, definidas pelas teores em elementos maiores e menores
- AF Anfibolito

0 5 10 m

PLANTA DE DISTRIBUIÇÃO DE CLASSES DE MAGNESITITO DA MINA CAMPO DE DENTRO, BRUMADO (BA).

LEGENDA

- Anfibolitos
- Rochas verdes, calcossilicáticas
- Rocha leucocrática com estrutura gnaissica
- Rocha carbonática + anfibolito, geralmente bandada
- Nível de escapolita
- Rocha carbonática amarelo-avermelhada com contribuição de óxido de ferro e talco
- Rocha carbonática cinza claro a branca
- Rocha carbonática cinza média, geralmente com sulfetos
- Rocha carbonática cinza média a escura, geralmente com anfibolito e sulfetos
- Rocha carbonática com grande contribuição de talco
- Talco com intercalações de rocha carbonática
- Formação ferrífera
- Rochas xistosas, cinza esverdeadas
- Rochas gnaissicas (Complexo de Brumado)
- Níveis de rochas tufáceas
- Contato geológico inferido
- Contato geológico medido e indicado

Esboço geológico da Mina de Campo de Dentro