

# Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Faculdade de Geologia

Jailane de Sousa Gomes

Caracterização mineralógica de grafita e gamaespectrometria dos metassedimentos de alto grau metamórfico no sul do estado do Rio de Janeiro: implicações sobre a origem e cristalinidade da grafita

> Rio de Janeiro 2021

Jailane de Sousa Gomes

Caracterização mineralógica de grafita e gamaespectrometria dos metassedimentos de alto grau metamórfico no sul do estado do Rio de Janeiro: implicações sobre a origem e cristalinidade da grafita

> Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: controle tectônico de depósitos minerais e sua inserção no contexto geológico regional.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo dos Santos Salomão Coorientador: Prof. Dr. Francisco José da Silva

> Rio de Janeiro 2021

### CATALOGAÇÃO NA FONTE UERJ/REDE SIRIUS/CTCC

G633	Gomes, Jailane de Sousa. Caracterização mineralógica de grafita e gamaespectrometria dos metassedimentos de alto grau metamórfico no sul do estado do Rio de Janeiro: implicações sobre a origem e cristalinidade da grafita / Jailane de Sousa Gomes.– 2021. 192 f. : il.
	Orientador: Marcelo dos Santos Salomão. Coorientador: Francisco José da Silva. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia.
	1. Geologia estratigráfica - Teses. 2. Mineralogia – Rio de Janeiro (RJ) - Teses. 3. Isótopos estáveis- Teses. 4. Grafita – Teses. I. Salomão, Marcelo dos Santos. II. Silva, Francisco José da. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. IV. Título.
	CDU: 551(815.3)

Bibliotecária Responsável: Priscila Freitas Araujo/ CRB-7: 7322

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação desde que citada a fonte.

Assinatura

г

Jailane de Sousa Gomes

# Caracterização mineralógica de grafita e gamaespectrometria dos metassedimentos de alto grau metamórfico no sul do estado do Rio de Janeiro: implicações sobre a origem e cristalinidade da grafita

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: controle tectônico de depósitos minerais e sua inserção no contexto geológico regional.

Aprovada em 30 de Setembro de 2021

Orientador:	Prof. Dr. Marcelo dos Santos Salomão		
	Faculdade de Geologia		
Coorientador:	Prof. Dr. Francisco José da Silva		
	Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro		

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Reiner Neumann Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Rodrigo Peternel Machado Nunes Faculdade de Geologia - UERJ

Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino Faculdade de Geologia - UERJ

> Rio de Janeiro 2021

#### AGRADECIMENTOS

A caminhada foi longa, cansativa e difícil, mas com certeza a fé em Deus, me deu forças para alcançar e vencer muitos desafios, por ter tido a sorte de ter encontrado apoio e colaboração de tantas pessoas especiais, eu deixo os meus sinceros agradecimentos.

À minha família, meus pais Maria das Graças de Sousa Gomes e José Inaldo Pereira Gomes por todo suporte e amor incondicional, apesar de toda a distância, sacrifícios e dificuldades que passamos, sempre estiveram ao meu lado. Minhas queridas irmãs Jaqueline e Joyce por todo amor, carinho e apoio.

Ao meu orientador Marcelo dos Santos Salomão por ter me dado a oportunidade e confiança em realizar este trabalho, por toda atenção, orientação, pela enorme paciência e por todo apoio nos momentos difíceis.

Ao meu coorientador Francisco José da Silva, que sempre me orientou desde a graduação, agradeço pela confiança, parceria nos campos, ensinamentos, conselhos, apoio e paciência durante todos estes anos.

Aos professores da UERJ que participaram das minhas bancas de seminário e qualificações Rodrigo Peternel, Monica Heilbron, Luis Carlos Bertolino e ao mestre Paulo Vicente Guimarães do DRM, pelas correções, dicas e sugestões neste trabalho.

Aos funcionários do CETEM, pelo apoio na preparação e tratamento das amostras, em especial ao Prof. Reiner Neumann pelas sugestões e correções neste trabalho, ao pesquisador Felipe Emerson pelas aquisições no MEV, e ao técnico Carlos Alberto, por toda a paciência e auxílio durante o processo de flotação das amostras. Ao Prof. Bertolino por toda a gentileza em me receber no CETEM e auxílio no tratamento das amostras.

Aos pesquisadores do CTNano, Tiago Campolina e Hallen Calado pela oportunidade em colaborar nesta pesquisa, permitindo a parceria na realização das análises de espectroscopia Raman.

Aos técnicos do LGPA, pela preparação das amostras, Núbia, Vitalino, Gabriela, pela prestatividade, paciência e colaboração.

Aos meus queridos amigos que encontrei nesta jornada da Pós-Graduação na UERJ, que sempre me deram apoio, obrigada pelo companheirismo, conselhos, desabafos, ajuda força nos dias mais difíceis: Carol Moterani, por toda amizade, apoio e pela força nos momentos mais difíceis, como nos perrengues do primeiro e chuvoso campo deste trabalho. À Ariane, por todo carinho e ajuda com os microscópios, ao João (Milhouse) pelo carinho e por me receber tão bem na UERJ, Vivian Las Casas por toda paciência, conselhos e parcerias geológicas, Marcela Simas pelo apoio e *helps* petrológicos, aos demais por todo carinho e ajuda durante minha jornada na UERJ: Mariana, Gabriel André, Tiago, Carol Dutra, Eduardo Corrêa, Vagner, Vanessa, Diego, Ernesto, Talita Aquino, Talita Nunes e aos demais colegas do PPG-UERJ.

Às secretárias Marianni e Juçara por toda a atenção, carinho e prestatividade em todos as etapas desde a minha entrada no mestrado e ao longo deste.

À professora Luzia, e a geóloga e técnica Raquel Barbosa do Laboratório de Palinomacerais, pelos auxílios e colaboração na preparação das amostras de grafita.

Ao professor Egberto e ao pesquisador Lucas Bastos do LGQM pela colaboração nas análises de isótopos de carbono e por toda paciência e suporte científico.

Agradeço a CAPES pela bolsa de mestrado concedida e pela extensão deste benefício imprescindível para a conclusão deste trabalho durante este difícil período de pandemia.

Aos meus amigos do PPGMEG da UFRRJ, Amanda Ribeiro, Priscila Brito, pela amizade, carinho, desabafos e apoio mútuo nesta etapa de nossas vidas. Ao Prof. Alexis Nummer e Rafael Santos pelo carinho, amizade e acolhimento durante os momentos difíceis.

Aos meus queridos amigos ruralinos que sempre permaneceram presentes mesmo à distâncias interestaduais: Daniela Cordeiro, Lucas Cunha, Leila, Douglas e Rodrigo pela enorme força no campo e pela imensa ajuda com o carro nas estradas de Conservatória e Santa Isabel do Rio Preto! Ao ex-ruralino e doutorando do IGc-USP, Lucas Tesser pelas preciosas discussões petrológicas e apoio neste trabalho.

E às minhas queridas amigas da República Quatro Estações: Roberta, Marcelle e Juliane pelo carinho, agradável convivência e apoio nas madrugadas mais difíceis dos últimos tempos...

A todos (as) vocês, muito obrigada!

#### **RESUMO**

GOMES, Jailane de Sousa. **Caracterização mineralógica de grafita e gamaespectrometria dos metassedimentos de alto grau metamórfico no sul do estado do Rio de Janeiro**: implicações sobre a origem e cristalinidade da grafita. 2021. 192 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Na porção sul do estado do Rio de Janeiro (SE Brasil), foram analisadas ocorrências de grafita do tipo *flake*, disseminadas em metapelitos associados às rochas supracrustais Neoproterozoicas da Megassequência Andrelândia, associadas ao Terreno Ocidental da Faixa Ribeira. A grafita é um mineral de relevante interesse econômico, tem inúmeras aplicações industriais e tecnológicas. É formado por monocamadas de carbono, com ampla aplicação nas indústrias de refratários, do aço, baterias e de nanotecnologia para obtenção do grafeno. Os maiores produtores mundiais de grafita, Índia e China, são associados aos terrenos geológicos denominados khondalíticos. Estes são formados essencialmente por rochas aluminosas, com ocorrência de quartzitos, gonditos, calcissilicáticas e anfibolitos, metamorfisados em fácies granulito. Tais litotipos são reconhecidos no estado do Rio de Janeiro, nomeadas de Faixas Khondalíticas Marangatu, Palma-Guaçuí e São Fidélis. Estas faixas registram diversas ocorrências de grafita, Mn, Au e Zn/Ag. A partir da análise de mapas de aerogamaespectrometria e em perfis geológico-geofísicos, foi possível correlacionar uma assinatura para a rocha hospedeira de grafita, sendo melhor definida pelos radioelementos tório e urânio. A grafita ocorre disseminada nos bandamentos composicionais em leucossomas e melanossomas do sillimanita-granada-biotita gnaisse muito alterado, exibindo hábitos de palhetas tabulares, tabulares com pontas esfarrapadas e farrapos. Os cristais foram classificados de acordo com a classificação granulométrica de comercialização, variando em < 0,075 mm até cerca de 2 mm. A concentração de grafita por meio da flotação, apresentou baixas concentrações. Assim como a caracterização por meio de DRX, que não foi eficiente devido ao conteúdo elevado de impurezas flotadas com a grafita. Na microscopia eletrônica de varredura e ao microscópio óptico, foi possível observar em detalhes quais fases minerais ocorrem entre as lamelas (clivagens) do mineral. Por meio da análise por espectroscopia Raman nas amostras de grafita, foi possível estimar a temperatura de formação do mineral, que está entre 716,3°C e 804,3°C. Também foi observado o elevado grau de cristalinidade através do comportamento dos picos das bandas. Os isótopos estáveis de carbono apresentaram assinatura  $\delta^{13}C = -20,7\%$  a -17,3%, que resultam em origem biológica e possivelmente, com alguma contribuição de grafita inorgânica de proveniência incerta. As rochas khondalíticas são metalogeneticamente favoráveis para a formação de grafita cristalina do tipo *flake*. Os estudos de gnaisses relacionados à essas faixas, podem contribuir para uma ampliação da pesquisa mineral em terrenos de alto grau metamórfico no estado do Rio de Janeiro, sinalizando um novo enfoque e potencial nestes, com base na relevância econômica e estratégica deste material para a indústria.

Palavras-chave: grafita; khondalito; espectroscopia raman; grafita singenética; isótopos estáveis de carbono; gamaespectrometria.

### ABSTRACT

GOMES, Jailane de Sousa. **Graphite mineralogical characterization and gamma spectrometry of high grade metamorphic metasediments in the south of Rio de Janeiro state**: implications on the origin and crystallinity of graphite. 2021. 192 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

In the southern portion of the state of Rio de Janeiro (SE Brazil), flake-type graphite occurrences disseminated in metapelites associated with the Neoproterozoic supracrustal rocks of the Andrelândia Megasequence, linked to the Occidental Terrane of the Ribeira Belt, were analyzed. Graphite is a mineral of significant economic interest, with numerous industrial and technological applications. It is composed of carbon monolayers and is widely used in the refractory, steel, battery, and nanotechnology industries for graphene production. The world's largest graphite producers, India and China, are associated with geological terrains known as khondalitic. These terrains are essentially composed of aluminous rocks, with occurrences of quartzites, gondites, calcsilicate rocks, and amphibolites, metamorphosed under granulite facies conditions. Such lithotypes are recognized in the state of Rio de Janeiro and are named the Marangatu, Palma-Guaçuí, and São Fidélis Khondalitic Belts. These belts contain several occurrences of graphite, Mn, Au, and Zn/Ag. Through the analysis of airborne gamma-ray spectrometry maps and geological-geophysical profiles, it was possible to correlate a signature for the graphite-hosting rock, best defined by the thorium and uranium radioelements. Graphite occurs disseminated within the compositional banding of leucosomes and melanosomes in highly altered sillimanite-garnet-biotite gneiss, exhibiting tabular bladelike habits, tabular with frayed ends, and ragged forms. The crystals were classified according to the granulometric classification for commercial purposes, ranging from <0.075 mm to approximately 2 mm. Graphite concentration via flotation showed low recovery rates. Similarly, X-ray diffraction (XRD) characterization was inefficient due to the high content of impurities floated along with the graphite. Scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy allowed for detailed observation of the mineral phases occurring between the lamellae (cleavages) of the mineral. Raman spectroscopy analysis of the graphite samples enabled the estimation of the mineral's formation temperature, which ranged from 716.3°C to 804.3°C. A high degree of crystallinity was also observed based on the behavior of the band peaks. Stable carbon isotopes showed a  $\delta 13C$  signature between -20.7‰ and -17.3‰, indicating a biological origin, possibly with some contribution from inorganic graphite of uncertain provenance. Khondalitic rocks are metallogenetically favorable for the formation of crystalline flake-type graphite. Studies of gneisses related to these belts may contribute to expanding mineral exploration in high-grade metamorphic terrains in the state of Rio de Janeiro, highlighting a new focus and potential for these areas, considering the economic and strategic relevance of this material to the industry.

Keywords: graphite; khondalite; raman spectroscopy; syngenetic graphite; stable carbon isotopes; gamma spectrometry.

## LISTA DE FIGURAS

•

Figura 1 –	Pontos com descrição de grafita no sul do estado do Rio de Janeiro	17						
Figura 2 –	Localização da área de estudos (polígono vermelho) e cidades							
	próximas	19						
Figura 3 –	Mapa hipsométrico sobreposto ao modelo digital de elevação (MDE)							
	dos arredores da área de estudo	20						
Figura 4 –	Fluxograma de processamento dos mapas aerogamaespectrométricos							
Figura 5 –	Gamaespectrômetro junto ao afloramento para aquisição de							
	gamaespectrometria terrestre	24						
Figura 6 –	Fluxograma da etapa laboratorial	25						
Figura 7 –	Etapas da preparação de amostras da primeira fase	26						
Figura 8 –	Etapas da flotação para concentração de grafita	27						
Figura 9 –	Preparação de amostras para análise no microscópio eletrônico de							
	varredura	28						
Figura 10 –	Esquema simplificado do método de aquisição de um espectro Raman.	30						
Figura 11 –	Preparação de amostras no Laboratório de Palinomacerais da UERJ 32							
Figura 12 –	Materiais e equipamentos utilizados para realização das análises dos							
	isótopos de carbono	34						
Figura 13 –	Estruturas tridimensionais da grafita	37						
Figura 14 –	Exemplo de aplicação de grafita em baterias	38						
Figura 15 –	Diagrama de Van Krevelen exibindo as etapas do processo de							
	carbonização	39						
Figura 16 –	Representação esquemática das etapas do processo de grafitização	40						
Figura 17 –	Diagrama das condições P (kbar) - T (°C) de fácies metamórficas							
	exibindo os campos estimados para a ocorrência dos tipos de grafita	41						
Figura 18 –	Distribuição dos principais depósitos de grafita no planeta	43						
Figura 19 –	Valores percentuais com ocorrências de grafita nas Províncias							
	Tectônicas do Brasil	44						
Figura 20 –	Distribuição percentuais para os tipos de rochas hospedeiras de grafita							
	no Brasil	45						
Figura 21 –	Mapa de processos minerários de grafita no país, informados pela							

	Agência Nacional de Mineração – ANM (2020)						
Figura 22 –	Espectros Raman de grafita e seus graus metamórficos associados						
Figura 23 –	23 - Distribuição de valores referentes as porcentagens de isótopos						
	grafita e suas origens						
Figura 24 –	Principais valores de δ13C (‰) em reservatórios geológicos						
Figura 25 –	ra 25 – Espectro da radiação gama exibindo as posições das janelas de ene						
	para cada elemento e da contagem total						
Figura 26 –	Gráfico com os valores das concentrações radiométricas						
Figura 27 –	Perfil topográfico esquemático ilustrando a influência dos processos						
	geomorfológicos com relação as respostas gamaespectrométricas						
Figura 28 –	Diagrama de cores para a imagem ternária RGB (Red, Green, Blue)						
Figura 29 –	Mapa esquemático do Gondwana Ocidental e distribuição dos crátons						
	e seus sistemas orogênicos						
Figura 30 –	Província Mantiqueira e seus orógenos associados						
Figura 31 –	Mapa Geotectônico da Faixa Ribeira Central com perfil geológico esquemático						
Figura 32 –	Mapa das principais zonas de cisalhamento dúctil presentes na região						
	central da Faixa Ribeira						
Figura 33 –	Distribuição das ocorrências de Khondalitos Paleoproterozoicos no						
	Brasil						
Figura 34 –	Distribuição dos Terrenos Khondalíticos do Estado do Rio de Janeiro						
	e nas regiões limítrofes do sudeste do Brasil						
Figura 35 –	Contexto geológico local da área de estudos						
Figura 36 –	Amostra e fotomicrografia do ortogranulito do ponto JG-38 coletada						
	no Complexo Juiz de Fora						
Figura 37 –	Afloramento referente ao biotita gnaisse bandado do ponto JG-56						
Figura 38 –	Afloramento na região do biotita gnaisse bandando referente ao ponto						
	JG-71						
Figura 39 –	Extenso afloramento de biotita gnaisse bandado com níveis quartzosos						
	no ponto JG-08						
Figura 40 –	Fotomicrografia do biotita gnaisse bandado						
Figura 41 –	Afloramentos de biotita gnaisse bandado contendo boudins						
Figura 42 –	Amostra dos boudins encontrados no biotita gnaisse bandado						

Figura 43 –	Fotomicrografia dos boudins calcissilicáticos dos pontos JG-30B eJG-28B85							
Figura 44 –	Fotomicrografia dos Boudins de anfibolito encontrados no biotita gnaisse bandado							
Figura 45 –	Afloramento do sillimanita-granada-biotita gnaisse com grafita	8						
Figura 46 –	Extenso afloramento do sillimanita-granada-biotita gnaisse em							
	avançado grau de intemperismo. Ponto JG-31	8						
Figura 47 –	Amostras do ponto JG-36 (sillimanita-granada-biotita gnaisse) com							
	texturas de alto grau de deformação	8						
Figura 48 –	Amostras do sillimanita-granada-biotita gnaisse com grafita com							
	destaque para os níveis de leucossoma e melanossoma das amostras de							
	mão	9						
Figura 49 –	Amostras do sillimanita-granada biotita gnaisse com grafita em							
	diversos estados de alteração	9						
Figura 50 –	Grãos de grafita em detalhe, visualizada em lupa, referente às							
	amostras JG-11, JG-14, JG-33 e JG-61	9						
Figura 51 –	Grãos de grafita flake com inclusões de monazita	9						
Figura 52 –	Grafita contida na foliação do sillimanita-granada-biotita gnaisse,							
	amostra do ponto JG-16	9						
Figura 53 –	Porfiroblastos de sillimanita em equilíbrio com grafita e biotita no							
	sillimanita-granada-biotita gnaisse	9						
Figura 54 –	Cristais de grafita na borda de porfiroclatos de K-feldspato no							
	sillimanita-granada-biotita gnaisse	9						
Figura 55 –	Cristais de grafita e demais opacos presentes na amostra de							
	sillimanita-granada-biotita gnaisse	9						
Figura 56 –	Diagrama petrogenético para metapelitos com delimitação do campo							
	de estabilidade do sillimanita-granada-biotita gnaisse	9						
Figura 57 –	Mapa de lineamentos morfoestruturais para a região ao redor da área							
	de estudos	9						
Figura 58	Mapa da Amplitude do Sinal Analítico (ASA) sobre a área de estudos.	10						
Figura 59	Mapa da Inclinação do Sinal analítico (TILT) sobre a área de estudos	10						
Figura 60	Mapa radiométrico do canal do potássio (%) sobre a área de estudos	10						
Figura 61	Mapa radiométrico do canal equivalente em tório eTh (ppm) sobre a							
Figura 59 Figura 60 Figura 61	<ul> <li>Mapa da Inclinação do Sinal analítico (TILT) sobre a área de estudos</li> <li>Mapa radiométrico do canal do potássio (%) sobre a área de estudos</li> <li>Mapa radiométrico do canal equivalente em tório eTh (ppm) sobre a</li> </ul>	a						

	de estudos	102	
Figura 62	Mapa radiométrico do canal equivalente em urânio eU (ppm) sobre a		
	de estudos	103	
Figura 63 –	Mapa radiométrico da razão eTh/K sobre a de estudos	103	
Figura 64 –	Mapa radiométrico da razão eU/K sobre a de estudos	104	
Figura 65 –	Mapa radiométrico da razão eU/K sobre a de estudos	104	
Figura 66 –	Mapa da imagem ternária (RGB) sobre a de estudos	105	
Figura 67 –	Mapa de domínios litogeofísicos qualitativos	107	
Figura 68 –	Concentrado das amostras deslamadas JG-14a e JG-16 em lupa		
	binocular	109	
Figura 69 –	Difratograma de raios X da amostra JG-14a	110	
Figura 70 –	Imagens de alta resolução do concentrado (flotado) da amostra JG-14a		
	obtidas por MEV	112	
Figura 71 –	Espectro de primeira e segunda ordem da amostra JG14 a2	114	
Figura 72 –	Espectros do deslocamento Raman das amostras investigadas	114	
Figura 73 –	Razão entre a intensidade R1 e a banda G obtidos pela espectroscopia		
	Raman nas amostras investigadas	117	
Figura 74 –	Valores dos isótopos de carbono obtidos neste estudo e faixa de		
	valores para fontes de carbono possíveis	118	
Figura 75 –	Afloramento do ponto JG-61 com grafita, na região do biotita gnaisse		
	bandado	119	
Figura 76 –	Estrada ao longo dos pontos da porção nordeste da área de estudo	120	
Figura 77 –	Variações dos valores referentes às assinaturas (fontes) de isótopos		
	estáveis de carbono	124	
Figura 78 –	Assinaturas de razões isotópicas estáveis de carbono e respectivas		
	fontes	125	
Figura 79 –	Tipos de grafita e respectivas temperaturas de formação e fonte de		
	isótopos	127	

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Amostras processadas e respectivos métodos aplicados				
Tabela 2 –	Resumo dos principais depósitos de grafita mundiais				
Tabela 3 –	Trabalhos desenvolvidos no Estado do Rio de Janeiro abordando				
	Terrenos Khondalíticos	46			
Tabela 4 –	Dados de reservas e produção mundial de grafita	47			
Tabela 5 –	Tabela com os principais minerais radioativos	55			
Tabela 6 –	Variação da concentração média dos radioelementos em rochas e				
	solos na Austrália	57			
Tabela 7 –	Compartimentação Tectônica da parte central da Faixa Ribeira	62			
Tabela 8 –	Unidades Tectonoestratigráficas da Faixa Ribeira	63			
Tabela 9 –	Distribuição das litofácies da Megassequência Andrelândia	67			
Tabela 10 –	Trabalhos desenvolvidos no Estado do Rio de Janeiro abordando				
	Terrenos Khondalíticos	76			
Tabela 11 –	Correlação litológica adaptada dos Domínios Estruturais do				
	Terreno Ocidental	79			
Tabela 12 –	Valores atribuídos aos domínios litogeofísicos e litologias				
	associadas	106			
Tabela 13 –	Valores obtidos no processo de flotação	109			
Tabela 14 –	Parâmetros utilizados para cálculo de temperatura da grafita por				
	espectroscopia Raman	116			
Tabela 15 –	Resultados da razão dos isótopos estáveis de carbono das				
	amostras analisadas	117			

# SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	OBJETIVOS	18
1.1	Justificativa	18
1.2	Localização e vias de acesso	19
1.3	Aspectos geomorfológicos	20
1.4	Materiais e métodos	21
1.4.1	Levantamento bibliográfico	21
1.4.2	Processamento aerogeofísico.	22
1.5	Atividade de Campo	23
1.6	Etapa laboratorial	24
1.6.1	Preparação das amostras.	26
1.6.2	Deslamagem	26
1.6.3	<u>Flotação</u>	27
1.6.4	Difratometria de Raios X.	28
1.6.5	Petrografia	28
1.6.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	29
1.6.7	Espectroscopia Raman.	30
1.6.8	Isótopos de Carbono.	32
2	GRAFITA - ESTADO DA ARTE.	36
2.1	Mineralogia	36
2.2	Aplicações.	37
2.3	Gênese das mineralizações de grafita	38
2.4	Tipos de depósitos.	41
2.5	Depósitos Mundiais de grafita.	42
2.6	Depósitos e mineralizações de grafita no Brasil	44
2.7	Aspectos Econômicos	46
2.8	Espectroscopia Raman e aplicações no estudo de grafita	48
2.9	Isótopos estáveis de carbono e aplicações no estudo de grafita	50
3	GAMAESPECTROMETRIA	53
3.1	Potássio	55
3.2	Urânio e tório	55

3.3	Comportamento gamaespectrométrico no relevo.	57
3.4	Mapa Ternário	58
4	CONTEXTO GEOTECTÔNICO E GEOLÓGICO REGIONAL	60
4.1	Faixa Ribeira	61
4.2	Terreno Ocidental – Domínio Superior	66
4.2.1	Domínio Superior: Complexo Juiz de Fora	66
4.2.2	Metassedimentos Neoproterozoicos - Megassequência Andrelândia	66
4.2.3	Suíte Rio Turvo	68
4.2.4	Arcabouço estrutural	68
4.3	Metamorfismo no Terreno Ocidental	71
4.4	Terrenos Khondalíticos.	72
5	RESULTADOS OBTIDOS.	77
5.1	Geologia Local e Petrografia	77
5.1.1	Ortogranulitos Juiz de Fora	80
5.1.2	Biotita gnaisse bandado e boudins associados	81
5.1.3	Sillimanita-granada-biotita gnaisse	86
5.1.4	Arcabouço Estrutural	98
5.2	Aerogeofísica e caracterização petrográfica da grafita	100
5.2.1	Domínios Litogeofísicos.	100
5.3	Flotação	108
5.4	Difratometria de Raios X	110
5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	110
5.6	Espectroscopia Raman	113
5.7	Isótopos estáveis de carbono	117
6	DISCUSSÕES	120
6.1	Geologia local	120
6.2	Petrografia do sillimanita-granada-biotita gnaisse com grafita	120
6.3	Aerogeofísica.	121
6.4	Flotação	121
6.5	Difratometria de raios X.	122
6.6	Espectroscopia Raman.	122
6.7	Isótopos estáveis de carbono.	123
6.8	Relações entre cristalinidade e fonte de carbono da grafita	

utilizando a espectroscopia Raman e isótopos estáveis de carbono	124
CONCLUSÕES	128
REFERÊNCIAS	130
APÊNDICE A – Mapa Geológico e de Pontos	140
<b>APÊNDICE B</b> – Tabela com descrição dos pontos de afloramentos	141
<b>APÊNDICE C</b> – Tabela simplificada de pontos de campo e grafita da	
CPRM	147
<b>APÊNDICE D</b> – Artigo submetido para a Revista Geociências	148
<b>APÊNDICE E</b> – Tabela de análises químicas (MEV)	182
APÊNDICE F – Análises dos espectros Raman	183
<b>APÊNDICE G</b> – Tabela de parâmetros dos Espectros Raman	191
<b>APÊNDICE H</b> – Análise de isótopos estáveis	192

## **INTRODUÇÃO**

A grafita é um mineral de relevante interesse econômico, devido sua colocação como um dos minerais estratégicos do país (SOUSA & MATOS, 2020; BRASIL, 2010). É utilizado em diversas aplicações industriais, como na fabricação de materiais refratários, aço, baterias, e mais recentemente na indústria de alta tecnologia e nanotecnologia, para obtenção do grafeno, formado por monocamadas de grafita. Com relação a produção mundial deste mineral, o Brasil apresenta grande potencial, detém a quarta maior reserva mundial de grafita cristalina do tipo flake, atrás da Rússia & Ucrânia (1<sup>a</sup>), China (2<sup>a</sup>) e Madagascar (3<sup>a</sup>), na posição global de grafita em toneladas métricas (SOUSA & MATOS, 2020; ROBINSON et al., 2017). É o terceiro maior produtor deste tipo de grafita (5,2%), depois da China (65%) e Índia (12,5%) (HEIDER, 2018; SOUSA & MATOS, 2020).

Os maiores depósitos mundiais de grafita, de ocorrência na Índia e no norte da China, podem ser associados a terrenos khondalíticos (PEREIRA et al., 2016). Na Índia, esse terreno recebeu o nome de Kerala e é formado por faixas de granada-biotita-(±grafita) gnaisses e granada-sillimanita-biotita-(±grafita) gnaisses, essencialmente aluminosos, com ocorrência de quartzitos, gonditos, calcissilicáticas e anfibolitos, metamorfizados em fácies granulito (PEREIRA et al., 2016; WILDE et al., 1999). Na China, estas faixas compreendem os sillimanita-granada gnaisses, quartzo-granada gnaisses e quartzo-feldspato gnaisses (CONDIE et al., 1992).

A região de estudo, integra o Terreno Ocidental, contextualizado na porção central da Faixa Ribeira – FR, sudeste do Brasil. A FR representa uma das orogêneses ocorridas no ciclo Orogênico Brasiliano, apresenta arcabouço estrutural com direção NE-SW (HEILBRON et al., 2004; 2008; 2020). O Terreno Ocidental, é dividido nos Domínios Estruturais Autóctone, Andrelândia e Juiz de Fora, e compreende à margem retrabalhada do paleocontinente São Francisco (HEILBRON et al., 2004; 2017; 2020). A área de estudos está localizada na porção do Domínio Estrutural Juiz de Fora, que é recoberto por uma sucessão de metassedimentos da Megassequência Andrelândia (HEILBRON et al., 2004; 2017; 2020). Os litotipos são representados por biotita gnaisse bandado, sillimanita-granada-biotita gnaisse, quartzitos, calcissilicáticas e gonditos, interdigitados aos ortogranulitos do Complexo Juiz de Fora (HEILBRON et al., 2007).

Os litotipos da Megassequência Andrelândia, estão inseridos e foram correlacionados às faixas khondalíticas reconhecidas no estado do Rio de Janeiro (PEREIRA et al., 2016),

denominadas: Faixas Khondalíticas Marangatu (GUIMARÃES, 2011; PEREIRA & GUIMARÃES, 2012), Palma-Guaçuí (RAMOS, 2011; PEREIRA et al., 2014) e São Fidelis (SANTOS, 2008). Estas faixas ocorrem em fácies anfibolito a granulito, contendo principalmente gnaisses do tipo aluminoso, relacionados às zonas de junções/suturas das massas continentais como, por exemplo, as que propiciaram a formação do supercontinente Gondwana (PEREIRA, et al., 2016). Também ocorrem nestes terrenos registros e ocorrências de grafita, Mn, Au e Zn/Ag (PEREIRA et al., 2016).

Os maiores depósitos mundiais de grafita, localizados na China, Índia, Brasil e Canadá (ROBINSON et al., 2017), formaram-se em ambientes geotectônicos específicos, com acúmulo de matéria orgânica em bacias sedimentares, deformados durante o fechamento de oceanos, formando cinturões orogênicos (ROBINSON et al., 2017). A grafita de origem orgânica presente em rochas sedimentares, pode ser muito útil na função de geomarcador, registrando suturas de antigos oceanos que foram amalgamados em ciclos orogênicos (DISSANAYAKE et al., 2000). Estes ambientes possibilitaram a cristalização de grafita, preservando o registro do pico metamórfico de temperatura regional ou dos fluidos que deram origem à sua formação (BEYSSAC & RUMBLE, 2014; BUSECK & BEYSSAC, 2014; BEYSSAC et al., 2002a; 2002b).

O estudo de depósitos de grafita tem relevância para a indústria, assim como para a investigação do contexto geotectônico associado à sua formação. Podem fornecer informações sobre o ambiente de formação destas rochas, que possibilitaram a preservação do material carbonoso biogênico, evidenciando o registro de atividade biológica nos metassedimentos durante a formação da bacia sedimentar relacionada (DISSANAYAKE et al., 2000).

As litologias da Megassequência Andrelândia são constituídas por uma variedade de rochas metassedimentares, incluindo as rochas investigadas nesta dissertação, que são interpretadas como a porção mais distal desta Megassequência, apresentando unidades de natureza aluminosa, pelítica e semipelítica, com características transgressivas (HEILBRON et al., 2016). Nestes sedimentos, são frequentes a deposição de minerais detríticos como monazita e zircão, minerais que apresentam em sua composição elementos radioativos tais como tório e urânio em quantidades significativas. Tais concentrações podem ser identificadas por meio de mapas geofísicos aerogamaespectrométricos, que investigamos neste trabalho e como complemento, a aquisição por gamaespectrometria terrestre (**APÊNDICE D**), à fim de avaliar e obter uma melhor resolução das assinaturas nas rochas investigadas.



Figura 1 - Pontos com descrição de grafita no sul do estado do Rio de Janeiro.

Fonte: Banco de dados contendo descrições de afloramentos da CPRM (GEOSGB, 2019); Base cartográfica (IGBE, 2020); Modelo digital de elevação extraído de imagens SRTM - (*Shuttle Radar Topography Mission*) na plataforma TOPODATA (2020).

### 1 **OBJETIVOS**

Os principais objetivos desta dissertação visaram realizar uma caracterização mineralógica da grafita, obter parâmetros físicos de temperatura e de cristalinidade do material, bem como obter respostas sobre a origem do carbono que formou o mineral. Desta forma, propondo contribuir com informações que auxiliem em futuras campanhas prospectivas na região investigada. Neste sentido, procurou-se executar os seguintes objetivos específicos:

- a) Analisar as ocorrências de grafita e caracterizar a mineralização da grafita, por meio de análise petrográfica da rocha hospedeira e isótopos estáveis de carbono, para identificar a fonte deste elemento. Descrever as texturas dos *flakes*, suas morfologias e demais minerais associados à sua formação. Analisar o grau de cristalinidade e obter com base nestes parâmetros, a temperatura de formação do mineral.
- b) Caracterizar a assinatura geofísica dos metassedimentos contendo grafita por meio da gamaespectrometria terrestre em perfis perpendiculares ao *trend* principal da rocha hospedeira. Analisar os dados de gamaespectrometria aérea e terrestre, assim como os dados de aeromagnetometria, para obter assinaturas e parâmetros das rochas de interesse.

#### 1.1 Justificativa

As faixas khondalíticas são metalogeneticamente favoráveis para a formação de grafita cristalina do tipo *flake*. Os estudos de gnaisses relacionados a esses terrenos podem contribuir para uma ampliação da pesquisa mineral em terrenos de alto grau metamórfico no sudeste do Brasil, sinalizando um novo enfoque e potencial no estado do Rio de Janeiro, com base na relevância econômica e estratégica deste material para a indústria.

A motivação desta pesquisa se iniciou a partir das ocorrências de grafita descritas em afloramentos e mapeamentos da CPRM (GEOSGB, 2019) no sul do estado do Rio de Janeiro (Figura 1) e considerando os parâmetros geológicos, semelhanças do ambiente e litologias associadas aos depósitos de referência conhecidos. Tendo em vista o grau de relevância da pesquisa de grafita, buscou-se realizar uma caracterização deste bem mineral, bem como a

investigação por métodos indiretos como a geofísica, em busca de informações que possam ser úteis para futuras pesquisas de grafita na região. Levando em conta também, contribuir e somar informações a respeito das ocorrências deste mineral para o estado do Rio de Janeiro.

A área de estudos compreende litologias semelhantes às faixas khondalíticas existentes na bibliografia no estado do Rio de Janeiro e nos depósitos mundiais de grafita, com possibilidade de se tratar de uma extensão de uma nova faixa khondalítica paralela as Faixas Palma-Guaçuí (RAMOS, 2011; PEREIRA *et al.*, 2014) e Marangatu (GUIMARÃES, 2011; PEREIRA & GUIMARÃES, 2012). Além disso, existem registros de ocorrências de Mn, Au e Zn/Ag (PEREIRA *et al.*, 2016) associados à estas faixas nos metassedimentos Neoproterozoicos do Estado do Rio de Janeiro, sendo válida a averiguação destes elementos que podem ocorrer associados aos gnaisses com grafita.

#### 1.2 Localização e vias de acesso

A área de estudos está localizada no sudeste do Brasil, no sul do estado do Rio de Janeiro, nos municípios de Quatis, Porto Real e Valença, nas proximidades dos distritos de Ribeirão de São Joaquim (Quatis) e Santa Isabel do Rio Preto (Valença). O acesso ocorre pelas rodovias BR-116, RJ-153 e RJ-159 (Figura 2).



Figura 2 - Localização da área de estudos (polígono vermelho) e cidades próximas.

Fonte: A autora, 2020, utilizando a base cartográfica do IBGE (2020) e Modelo digital de elevação extraído de imagens SRTM - (*Shuttle Radar Topography Mission*) na plataforma TOPODATA (2020).

#### 1.3 Aspectos geomorfológicos

De acordo com a compartimentação geomorfológica regional do Estado do RJ, a área de estudos está inserida na unidade morfoescultural de Depressões Interplanálticas com Alinhamentos Serranos Escalonados do Médio Vale do Rio Paraíba do Sul (SANTANA & DANTAS, 2018). É rodeada a norte pela Serra da Mantiqueira, no contexto do Planalto Atlântico do Sudeste do Brasil. Apresenta predominantemente padrões de relevo de morros altos e morros baixos (mares-de-morros), com vertentes variando de suave a moderado (SANTANA & DANTAS, 2018). As altitudes variam em média de 450 a 1000m, nos pontos mais altos. O relevo é fortemente marcado por alinhamentos serranos, como a Serra do Rio Bonito (região central) e a Serra das Belezas, a nordeste (Figura 3), com direção NE-SW associado por unidades litológicas da Faixa Ribeira resistentes ao intemperismo e erosão, como quartzitos da Megassequência Andrelândia, granitoides e granulitos do Domínio Juiz de Fora (HEILBRON et al., 2007a). Há vales encaixados na direção NNW-SSE associados a estruturas rúpteis e dúcteis regionais com direção NE-SE, condicionadas pelo Orógeno Ribeira.



Figura 3 - Mapa hipsométrico sobreposto ao modelo digital de elevação (MDE) dos arredores da área de estudo.

Fonte: A autora, 2020. Os dados do MDE foram obtidos pelo sensor ALOS PALSAR (2020) (resolução espacial de 12m).

#### 1.4 Materiais e métodos

Os métodos e etapas de trabalho adotados nesta dissertação, foram categorizados em três fases: a primeira envolveu a revisão das informações bibliográficas necessárias. Na segunda fase, foram realizadas as expedições de campo, para reconhecimento das litologias e a coleta de amostras. A terceira fase envolveu as análises laboratoriais que colaboraram para a discussão e conclusão desta pesquisa.

#### 1.4.1 Levantamento bibliográfico

A primeira fase deste trabalho consistiu na revisão bibliográfica de vários aspectos abordados nesta dissertação:

- a) Contexto geológico regional e local, com base nos relatórios e mapas geológicos relatório da folha de Santa Rita de Jacutinga, em escala 1:100.000 elaborados pelo Programa Geologia do Brasil (PGB) da CPRM em parceria com a UERJ, no ano de 2007. Foram utilizadas cartas topográficas do IBGE disponíveis, com foco na folha Nossa Senhora do Amparo SF-23-Z-II-4 e parcialmente nas folhas de Santa Rita do Jacutinga SF-23-Z-A-II-2, Resende SF-23-Z-A-II-3 e Rio Preto SF-23-Z-A-III-1. Todos os mapas geológicos, geofísicos e demais dados utilizados, foram integração e georreferenciados em ambiente SIG (Sistema de Informações Geográficas) no *software* QGIS (versão 3.10.12).
- b) Revisão bibliográfica relacionada às faixas khondalíticas e seus respectivos depósitos associados;
- c) Estado da arte sobre ambientes de formação e tipos de mineralizações de grafita, características mineralógicas, prospectivas, tipos e localização de depósitos;
- d) Estudo a respeito do funcionamento e aplicação das ferramentas utilizadas como métodos analíticos laboratoriais e geofísicos.

#### 1.4.2 Processamento aerogeofísico

Foram utilizados nesta dissertação os dados aerogeofísicos obtidos pela CPRM – Serviço Geológico do Brasil, provenientes do Projeto Aerogeofísico 1105 - São José dos Campos-Resende (CPRM, 2013) e 1117 – Rio de Janeiro (CPRM, 2012), que contém os dados de magnetometria e gamaespectrometria, disponíveis para download em formato XYZ, na plataforma online da CPRM (GEOSGB, 2019). A altura do voo é de 100 m, com linhas Norte-Sul espaçadas em 500 m e linhas de controle (*tie*) Leste-Oeste espaçadas em 10 km. O processamento dos dados aerogeofísicos foi realizado no software Oasis Montaj, a partir da criação do banco de dados (gdb) na plataforma Oasis Montaj e integrados em ambiente SIG (Sistema de Informações Geográficas) no *software* QGIS (versão 3.10.12)

Os mapas aerogeofísicos magnetométricos e gamaespectrométricos foram gerados com a finalidade de analisar as respostas aerogeofísicas dos litotipos, caracterizar seus respectivos domínios litogeofísicos e integrar com os dados geológicos. ~

Os mapas aeromagnetométricos foram processados pelo método bidirecional, com filtro direcional cosseno (0°), gerando os mapas de Campo magnético anômalo (CMA), Amplitude do Sinal Analítico (ASA) e Inclinação do Sinal Analíticos (ISA). No processamento dos dados aerogamaespectrométricos, a interpolação de mínima curvatura foi aplicada para gerar os mapas do canal de K (%), canal eTh (ppm) e eU (ppm) e estes, são utilizados para gerar o Mapa da Imagem Ternária em composição RGB (*red, green e blue*) (Figura 4), assim como foram gerados os mapas das razões eTh/K, eU/K e eU/eTh. A partir do mapa ternário, pode-se construir um mapa de domínios litogeofísicos, utilizado para correlacionar os padrões de assinaturas geofísicas, auxiliando na interpretação e integração geológico-geofísica.



Figura 4 - Fluxograma de processamento dos mapas aerogamaespectrométricos.

Fonte: A autora, 2020.

#### 1.5 Atividade de Campo

As expedições de campo foram realizadas com foco na visita de locais onde foi registrado pontos com descrição de grafita pela bibliografia, preferencialmente em cortes de estradas ortogonais aos *trend* principal do litotipo buscado, com intuito de verificar as ocorrências da CPRM. Foram observados aspectos geológicos que caracterizassem as rochas hospedeiras, e procura por novos pontos com grafita no entorno. Foram coletadas amostras de solo para flotação e rochas para preparação de lâminas petrográficas. Também foram selecionados perfis geológico-geofísicos para a investigação por gamaespectrometria terrestre (Figura 5), abordadas no artigo anexado à dissertação (**APÊNDICE D**).



Figura 5 - Gamaespectrômetro junto ao afloramento para aquisição de gamaespectrometria terrestre.

Fonte: A autora, 2020.

#### 1.6 Etapa laboratorial

Nesta etapa, foram selecionadas amostras de solo e rocha com presença significativa de grafita, que representassem toda a extensão da área investigada. A preparação das amostras é fundamental para a sequência de análises previstas neste estudo. Esta etapa foi dividida e simplificada em duas fases (Figura 6). As amostras foram preparadas e analisadas no Laboratório Geológico de Processamento de Amostras (LGPA) e Laboratório de Palinomacerais da Faculdade de Geologia da UERJ. Também foram processadas em parceria com o Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica (LMCT) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação), situado no campus da Cidade Universitária da UFRJ. A análise de espectroscopia Raman nos cristais de grafita, foram realizadas em parceria com o Centro de Tecnologia em Nanomateriais – CTNano, da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. A Tabela 1 apresenta a relação das amostras tratadas nesta etapa.

Figura 6 - Fluxograma da etapa laboratorial.



Tabela 1 - Amostras processadas e respectivos métodos aplicados.

Métodos	Flotação	DRX	MEV	Petrografia	Espectroscopia Raman	Isótopos estáveis de carbono
	JG-14	JG-14	JG-14	JG-16	JG-14	JG-14
s	JG-16			JG-11	JG-16	JG-16
stra	JG-61				JG-61	JG-61
Amo	JG-33				JG-33	
4	JG-77					
	JG-46					
Fonte: A autora, 2021.						

#### 1.6.1 Preparação das amostras

O material coletado é composto por solos e rochas muito intemperizadas (Figura 7A), estas foram desagregadas e britadas de acordo com o grau de alteração. A desagregação das amostras mais friáveis e torrões de solo, foi feita manualmente utilizando um rolo cilíndrico, na tentativa de preservar ao máximo as lâminas de grafita. As amostras mais consolidadas foram processadas no britador de mandíbulas do Laboratório Geológico de Processamento de amostras – LGPA. Após a desagregação as amostras foram homogeneizadas e quarteadas no CETEM, pelo método de pilha de homogeneização (SAMPAIO *et al.*, 2007) (Figura 7B) onde foram separadas 600 g de cada amostra.





Legenda: A) Amostra selecionada para desagregação manual, observar o alto grau de alteração da rocha, formando solo muito argiloso e com alguns torrões de fácil desagregação; B) Procedimento de pilha de homogeneização; C) Deslamagem da amostra utilizando água e peneira de 0,044 mm. Fonte: A autora, 2020.

### 1.6.2 Deslamagem

Devido à grande quantidade de material fino e argiloso presente nas amostras, buscouse realizar a deslamagem para facilitar o processo de flotação da grafita. Foram separados 600 g de cada amostra homogeneizada, para separação do material muito fino com o auxílio de uma peneira de alumínio com abertura de 0,044 mm, equivalente a 325 mesh. Esta separação foi realizada utilizando água corrente sobre a peneira contendo a amostra de solo com grafita. Desta forma, a água foi descartada com o material fino (Figura 7C), restando os cristais de grafita com outros argilominerais. Após a deslamagem, o material retido na etapa anterior foi colocado em estufa a 70°C para secar, foi pesado e armazenado.

#### 1.6.3 <u>Flotação</u>

O material (deslamado e seco) descrito na etapa anterior, relativo às amostras JG-14b, JG-16, JG-33, JG-46, JG-61 e JG-77, foi flotado para a concentração da grafita, no Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. A flotação foi realizada por meio de uma célula convencional Denver sub-aerada (Figura 8), com rotação de 700 rpm e 25% de material sólido.



Figura 8 – Etapas da flotação para concentração de grafita.

Legenda: A) Célula de flotação Denver; B) Recipiente contendo o material flotado para retirada de água residual à vácuo. Fonte: A autora, 2020.

O volume da célula (polpa) é de 2400 ml, onde foram utilizados 600 g de material sólido com pH natural. Inicialmente foram condicionados por 4 minutos o volume da polpa e do material (sólido), em seguida foram adicionados 0,36 g de querosene, empregado como coletor para facilitar o efeito de flotação, condicionados por 3 minutos. Por último, foram adicionados 0,18 g de MIBC (metil-isso-butil-carbinol), que tem a função de espumante, que auxilia na depressão de minerais de ganga, tais como argilominerais, micas, quartzo e sulfetos. Após a adição do coletor e espumante, o material flotado na Célula Denver foi retirado com espátulas e colocado em um recipiente para a retirada de água residual à vácuo (Figura 8b). Em seguida, as amostras flotadas foram levadas para secar em temperatura ambiente, foram pesadas e armazenadas.

#### 1.6.4 Difratometria de Raios X

Com intuito de analisar as fases minerais presentes no material flotado, foram selecionadas cinco amostras de concentrado flotado para realização da difratometria de raios X, porém devido as restrições da pandemia de COVID 19, só foi possível realizar a análise da amostra JG-14a (flotada e não deslamada).

Esta técnica, é amplamente utilizada na caracterização de materiais e de minerais cristalinos. A difratometria de raios X resulta da interação de ondas eletromagnéticas dos raios X, que são difratadas quando em contato com os elétrons dos átomos da amostra, sem mudanças de comprimento de onda. A dispersão das ondas é detectada por planos de repetição sistemática, que seguem a lei de Bragg:  $\theta = \text{sen} (\lambda/2d)$ . O comprimento de onda da fonte dos raios X é dado por  $\lambda$ , a distância entre os planos cristalinos é d e o ângulo de reflexão é dado por  $\theta$  (NEUMANN, *et al.*, 2004). Por meio destes parâmetros, é possível identificar fases minerais, determinar estruturas e desvios do material cristalino, pois cada material apresenta distâncias interplanares que variam de acordo com a dimensão da célula unitária.

Para obter resultados satisfatórios, é essencial que o método de preparação das amostras no DRX seja adequado, assim como a orientação das amostras. Foram quarteados e separados 5 g das amostras, em seguida pulverizadas em grau de ágata, peneiradas em 106  $\mu$ m e condicionadas no porta-amostras. Os difratogramas gerados foram obtidos pelo método do pó, com o equipamento Bruker-AXS D8 Advance Eco, radiação Cu Ka (40 kV/25 mA), com passo de 0,01° 20, tempo de contagem de 92 segundos por passo. A interpretação qualitativa dos difratogramas foi realizada por meio de comparações dos espectros com os padrões contidos no banco de dados PDF 4+ do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

#### 1.6.5 <u>Petrografia</u>

Após a etapa de campo, foram selecionadas 16 amostras de rochas para confecção de lâminas petrográficas no Laboratório Geológico de Preparação de Amostras (LGPA). As lâminas delgadas foram analisadas ao microscópio petrográfico modelo Axioskop 40, de luz transmitida e refletida no Laboratório de Petrografia da UERJ, para descrição da mineralogia, texturas, estruturas e classificação das litologias associada aos metapelitos da área de estudo. As texturas dos cristais de grafita, bem como o tamanho do comprimento dos cristais foram medidos e fotografados com a câmera AxioCam ERc5s, editados com auxílio do programa AxioVision, ambos da empresa Zeiss.

#### Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 1.6.6

Neste método, procurou-se obter imagens de alta resolução, auxiliando na caracterização dos cristais de grafita e observar em detalhe suas texturas. Por meio de um feixe de elétrons incidente na amostra, gera-se imagens em tons de cinza com alta resolução (até 100 Å), resultantes da interação dos elétrons retroespalhados (backscattered electrons -BSE) da amostra (NEUMANN, et al., 2004). Quando o MEV é acoplado ao EDS (espectroscopia de energia dispersiva), fornece a composição de elementos químicos presentes na amostra (NEUMANN, et al., 2004). A microscopia eletrônica de varredura também foi utilizada para determinar, por meio de análises semi-quantitativas pontuais, as fases minerais presentes na amostra de grafita flotada. Estas análises pontuais foram utilizadas para identificação de impurezas associadas aos cristais de grafita (minerais de ganga), que ocorrem intercalados aos cristais. A amostra JG-14a foi selecionada para esta análise. A preparação da amostra (Figura 9) foi feita realizando-se o embutimento do material em resina, polimento em série por meio de lixas com desbaste por água, lubrificante e suspensão de diamante.



Figura 9 - Preparação de amostras para análise no microscópio eletrônico de varredura.

Legenda: A) Polimento da amostra; B) Seção polida visualizada em lupa binocular; C) Metalização da amostra com prata. Fonte: A autora, 2020.

Após o polimento, foi montado um mosaico de imagens da amostra, no microscópio óptico de luz refletida, em seguida foram recobertas metalizadas com prata em superfície, para aquisição das imagens de microscopia eletrônica. As imagens de elétrons retroespalhados (BSE) foram adquiridas no microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400. As análises químicas pontuais foram feitas usando um espectrômetro de fluorescência de raios X Bruker Nano Quantax 800 com um detector 5010. O equipamento foi operado a 20 kV com spot-size igual a 5.

#### 1.6.7 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman têm grande sensibilidade, em escala atômica, avaliando o comportamento vibracional de ligações químicas e suas estruturas, permitindo a análise de materiais amorfos, sólidos, líquidos e gases (PASTERIS & BEYSSAC, 2020). Desta forma, auxiliam na identificação, caracterização e diferenciação entre minerais, inclusões de fluidos, vidros, materiais carbonosos, fases de solução sólida. (PASTERIS & BEYSSAC, 2020). Este método é amplamente utilizado no estudo de materiais carbonosos e grafíticos. A preparação de amostras é simples, além de ser método não destrutivo, pode ser aplicado diretamente nas amostras (PASTERIS & BEYSSAC, 2020). A análise é rápida, levando alguns segundos e pode ser feita em cristais e seus pós, mas que desta forma, podem resultar em intensidades diferentes (PASTERIS & BEYSSAC, 2020).

De acordo com Pasteris & Beyssac (2020), ao incidir um feixe de luz (laser) em uma amostra focada por lentes ao microscópio óptico, é possível investigar o fenômeno de espalhamento Raman da amostra. Este espalhamento, ocorre quando os fótons (do laser) interagem com os átomos da amostra, principalmente com seus componentes covalentes, de forma que uma parte dos fótons retroespalhados é capturada pela mesma lente, transmitida e dispersa através de um espectrômetro e, em seguida, digitalizada de acordo com o comprimento de onda por meio de um detector (Figura 10) (PASTERIS & BEYSSAC, 2020).



Figura 10 - Esquema simplificado do método de aquisição de um espectro Raman.

Fonte: Adaptado de Pasteris & Beyssac, 2020.

Os fótons que retornam com a mesma energia emitida pelo laser (dispersão elástica de Rayleigh) não são analisados. O que se analisa neste método, são os fótons que retornam com energias quânticas deslocadas da fonte do laser, subdivididas em Stokes e Anti-Stokes (Fig. 10) (PASTERIS & BEYSSAC, 2020). Essas variações são registradas como valores de número de onda (cm<sup>-1</sup>), que determinam o Deslocamento Raman, gerado pelo espalhamento inelástico da luz, que refletem as energias das vibrações entre os átomos ligados dentro da estrutura, assim como a simetria interna do material investigado (PASTERIS & BEYSSAC, 2020).

Os espectros Raman deste trabalho foram medidos em cristais de grafita das amostras JG-14, JG-16, JG-33 e JG-61, obtidos em parceria com o Centro de Tecnologia em Nanomateriais – CTNano, vinculado a Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. A coleta dos dados foi feita utilizando o equipamento WiTec alfa 300R, com laser com comprimento de onda de 532nm, 1mW de potência, em seis acumulações de 10s por espectro e objetiva de 50X. Em cada cristal, foram analisadas duas regiões distintas. Os espectros foram coletados na região entre 1000 a 3200 cm<sup>-1</sup>, sendo subdivididos em primeira ordem (1000 -2000 cm<sup>-1</sup>) e segunda ordem (2200-3400 cm<sup>-1</sup>) (NEMANICH & SOLIN, 1979; BEYSSAC *et al.*, 2002b).

Os espectros médios de cada amostra, foram tratados inicialmente subtraindo-se a linha de base, aplicando o ajuste das bandas existentes, utilizando funções Lorentzianas e Gaussianas e processados no software livre Fityk, versão 1.3.1 (WOJDYR, 2020). Com o ajuste das curvas e deconvolução das bandas, foi possível extrair dos espectros os valores da

largura a meia-altura (FWHM – *full width at half maximum*) das bandas, posições centrais dos picos, altura da máxima intensidade e área, referentes às bandas investigadas. O foco da análise buscou identificar as bandas características da grafita, de primeira ordem D1 (~1350 cm<sup>-1</sup>) e G1 (~1580 cm<sup>-1</sup>), que foram utilizadas para cálculo da temperatura e de cristalização. As bandas de segunda ordem S1 (~2400 cm<sup>-1</sup>), S2 (~2700 cm<sup>-1</sup>), S2'(~2600 cm<sup>-1</sup>), S4 (~3250 cm<sup>-1</sup>), auxiliam na avaliação do grau de cristalinidade e grau metamórfico, pois estas bandas são características de grafita em fácies granulito (ZHANG & SANTOSH, 2019).

Com base nos parâmetros quantitativos extraídos dos espectros, é possível avaliar a intensidade do grau metamórfico, utilizando a razão da intensidade D1/G, denominado R1 (BEYSSAC *et al.*, 2002a; 2002b). Os cálculos de temperaturas foram calculados a partir da largura total à meia altura (FWHM - full width at half maximum) do pico D1 ( $\Gamma$ D1), utilizando as fórmulas de Busemann *et al.* (2007) (1) e Cody et al. (2008) (2):

$$T(^{\circ}C) = 931 - 5,10 \Gamma_{\rm D} + 0,0091 (\Gamma_{\rm D})^2$$
(1)

$$T(^{\circ}C) = 899.9 - 3.0 \Gamma_{\rm D} + 1.4 \times 10^{-3} (\Gamma_{\rm D})$$
<sup>(2)</sup>

Também é possível realizar cálculos termométricos utilizando a espectroscopia Raman em conjunto com a difratometria de raios X, para determinação do grau de cristalinidade de grafita (GD) em materiais carbonosos (TAGIRI, 1981), bem como seu grau metamórfico, no entanto, é limitado às rochas com temperaturas variando entre 330°C a 650°C com precisão de ± 50°C (BEYSSAC *et al.*, 2002a; 2002b).

#### 1.6.8 Isótopos de Carbono

Com intuito de investigar a origem do carbono da grafita neste trabalho, considerada uma informação fundamental para classificação da gênese deste tipo de mineralização, foram selecionadas três amostras: JG-14a, JG-16 e JG-61 para realização desta análise. Na primeira fase, as amostras foram preparadas para purificação no Laboratório de Palinomacerais da UERJ e em seguida, as amostras foram encaminhadas para a análise da razão dos isótopos estáveis de carbono, realizadas no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica – LGQM da UERJ.

A metodologia de preparação das amostras consistiu inicialmente na catação manual de cristais de grafita que foram desagregados da rocha de origem (Figura 11A). Em seguida, as amostras foram moídas a 0,177 mm (80 mesh) em gral de porcelana (Figura 11B), para separação de aproximadamente 2 g de material. O material desagregado contendo grafita, apresenta resíduos de silicatos (feldspatos, micas, quartzo), que ocorrem agregados aos cristais. Para que somente sejam analisados os isótopos de carbono da grafita, é recomendado remover todas as demais fases minerais possíveis e, principalmente remover possíveis fases minerais que contenham carbono/carbonatos em sua composição. Tendo em vista estes fatores, as amostras foram atacadas com HCl para remoção de fases carbonáticas e, em seguida, com solução contendo HF e HCl (fluoclor) para lixiviação de silicatos (Figuras 11E e 11F). A aplicação dos ácidos foi feita sob capela (Figura 11D), com duração de 3 horas para o HCl e no mínimo de 24 horas para o fluoclor. Para a remoção de resíduos dos ácidos, todas as amostras foram lavadas três vezes, recobrindo o recipiente da amostra com água destilada até o topo, em seguida o material foi decantado por 2 horas até a próxima lavagem (Figura 11C). Após as três lavagens, as amostras foram colocadas para secar (Figura 11G) e encaminhadas para o LGQM (Figura 11H).



Figura 11 - Preparação de amostras no Laboratório de Palinomacerais da UERJ.

Legenda: A) Cristais de grafita desagregados da rocha; B) Gral de porcelana utilizado para moer a amostra e peneira de 80 mesh utilizada; C) Lavagem da amostra com água destilada; D) Capela utilizada para aplicação dos ácidos; E) Ácido clorídrico utilizado; F) Fluoclor (HF+HCl) utilizado; G) Amostra colocadas para secar e H) Amostras de grafita purificadas. Fonte: A autora, 2020.

Nesta segunda fase, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) para análise da razão dos isótopos estáveis de carbono. A metodologia empregada e espectrômetro utilizados foram os mesmo aplicados em (DODD et al., 2018) onde investigou-se material grafítico pobremente cristalino e altamente ordenado, em fácies de alto grau metamórfico hospedado em formações ferríferas bandadas.

Uma alíquota da amostra de grafita foi acondicionada em cápsula de estanho (Figura 12A e 12B) e introduzida no amostrador automático do analisador elementar Flash EA-1112 (Figura 12C). A combustão no equipamento ocorre e os gases gerados são carreados, através de um fluxo de hélio, para uma coluna de redução. Posteriormente, através de cromatografia gasosa, as formas gasosas são separadas e ocorre o carreamento do CO<sub>2</sub> pelo gás de arraste (He) até o espectrômetro de massas DELTA V Advantage (Figura 12D). No espectrômetro é medida a razão  ${}^{13}C/{}^{12}C$  a partir da proporção entre as massas 44, 45 e 46 dos íons  $CO^+_2$ .



Figura 12 - Materiais e equipamentos utilizados para realização das análises dos isótopos de carbono.

Legenda: A) Materiais utilizados para acondicionar as amostras na cápsula de estanho. B) Amostra de grafita acondicionada em cápsula de estanho. C) Analisador elementar Flash EA-1112. D) Espectrômetro de massa DELTA V Advantage. Fonte: Bastos, 2021.

O resultado expresso pelo espectrômetro é calculado em função de um padrão de Cafeina (IAEA-600 Caffeine) calibrado ao padrão internacional de carbonatos PDB (Pee Dee Belemnite-Carolina do Sul, EUA). Esse valor é calculado através da equação 1, sendo o
resultado expresso em parte por mil (‰), representando a composição isotópica do carbono orgânico presente na amostra em relação ao padrão internacional.

 $\delta^{13}C = \frac{{}^{13}C/{}^{12}C \text{ (amostra) - }{}^{13}C/{}^{12}C \text{ (padrão)}}{{}^{13}C/{}^{12}C \text{ (padrão)}}$ 

(1)

## 2 GRAFITA - ESTADO DA ARTE

A origem do nome grafita deriva da palavra grega γρα'φειν (escrever), adotada pelo mineralogista alemão A.G. Werner (1749-1817) (KWIECIŃSKA & PETERSEN, 2004; BEYSSAC & RUMBLE, 2014). Este mineral exibe uma variedade de estruturas, que variam de amorfas (no carvão de baixo grau metamórfico) à grafita cristalinas (em rochas metamórficas de alto grau) (BEYSSAC & RUMBLE, 2014). Este mineral esteve presente na história da humanidade e foi utilizado em diversos setores da sociedade, como fonte de energia, escrita, até os dias atuais, sendo aplicado em produtos de alta tecnologia, a exemplo para a fabricação de grafeno. A grafita é a fase estável do carbono elementar na superfície e crosta terrestre, tem função fundamental no ciclo do carbono, devido sua capacidade de transportar este elemento para a litosfera da Terra, registrando assim, estes processos geológicos de reciclagem do carbono (BUSECK & BEYSSAC, 2014).

## 2.1 Mineralogia

A grafita é um mineral opaco não metálico, inerte, de cor e traço cinza escuro ou preto e tato gorduroso e densidade entre 2,1 e 2,3 g/cm<sup>3</sup> (KLEIN & DUTROW, 2012). Trata-se de um mineral frágil, de dureza (1-2) na escala de Mohs, apresenta brilho metálico a submetálico, além de ser um excelente condutor metálico, térmico e elétrico entre os não metais (KLEIN & DUTROW, 2012). O sistema cristalino da grafita é hexagonal, 6/m2/m2m (Figura 13B), com estrutura cristalina formada por diversos planos bem desenvolvidos de átomos de carbono dispostos em uma rede com simetria hexagonal (Figura 13A; 13B), refletindo seu hábito tabular (KLEIN & DUTROW, 2012).





Legenda: A) Visualização tridimensional da estrutura cristalina da grafita; B) Estrutura cristalográfica tabular do cristal Fonte: A) Extraído e configurado no VESTA 3 (MOMMA & IZUMI, 2011); B) Mindat (2020).

Os planos ortogonais ao eixo C (Figura 13) deste mineral, são ligados por forças de Van der Waals, que são naturalmente fracas, facilitando a clivagem entre as camadas de grafita, permitindo o deslizamento entre as lamelas, favorecendo sua utilização como lubrificante (FELTRE, 1994) e esfoliação química. As ligações entre os átomos de carbono são covalentes e extremamente fortes, implicando em propriedades físicas específicas de interesse tecnológico e industrial.

A grafita apresenta hábitos distintos, sendo comercializadas em três tipos industriais: veio, *flake* e amorfo (ROBINSON *et al.*, 2017; SIMANDL *et al.*, 2015). Também podem ser classificadas de acordo com a morfologia do tipo *flake* em palhetas tabulares, tabulares com pontas esfarrapadas, farrapos e seção basal (hexagonal) (BELÉM, 2006).

## 2.2 Aplicações

As aplicações da grafita são diversas. Na indústria de alta tecnologia é utilizada como nanomaterial na produção de grafeno, a partir da exfoliação química de camadas de grafita. Devido as excelentes propriedades condutivas do grafeno, a grafita do tipo *flake* tem destaque, porque pode ser utilizada como fonte para a fabricação de baterias modernas de lítio (Figura 14) (BEYSSAC & RUMBLE, 2014). Também é aplicada na fabricação de lubrificantes, refratários, cadinhos, aços, metais, lápis, lonas de freios, explosivos, entre outros.



Figura 14 - Exemplo de aplicação de grafita em baterias.

Fonte: Extraído de Beyssac & Rumble (2014).

#### 2.3 Gênese das mineralizações de grafita

A grafita é formada principalmente pela incorporação de matéria orgânica rica em material carbonático, depositadas em bacias sedimentares, que foram preservadas em ambiente anóxido/redutor (BEYSSAC & RUMBLE, 2014). Também podem se formar a partir da precipitação de fluidos ricos em carbono (LUQUE *et al.*, 2014).

O processo de incorporação do carbono nas rochas, para formação de grafita é conhecido como grafitização. Este processo é visualizado em dois etapas de ocorrências naturais: carbonização e grafitização, sendo análogos aos processos industriais (BUSECK & BEYSSAC, 2014). O estágio de carbonização corresponde as transformações dos tipos de querogênios (I, II e III) exibidos no diagrama de Van Kreven (Figura 15). Neste diagrama o carbono grafítico é restrito na pequena área onde o carbono puro é concentrado. Esta etapa ocorre durante a soterramento e diagênese de bacias sedimentares, onde ocorrem as decomposições dos hidrocarbonetos, de acordo com o diagrama (Figura 15) de Van Kreven.



Figura 15 - Diagrama de Van Krevelen exibindo as etapas do processo de carbonização.

Legenda: A matéria orgânica é representada pelos querogênios do tipo I (algas marinhas), II (micro-organismos marinhos) e III (plantas terrestres), que representam o carvão. Fonte: Adaptado de Buseck & Beyssac (2014).

A segunda etapa, a grafitização de fato é resultante do aumento progressivo do grau metamórfico condicionado às rochas contendo material orgânico, em ambientes orogênicos e em rochas metassedimentares de antigos crátons (BUSECK & BEYSSAC, 2014). Este processo é irreversível, transformando materiais de conteúdo carbonoso desordenado até a formação de grafita altamente cristalina (ordenada) (BUSECK & BEYSSAC, 2014). O material orgânico (moléculas) é rearranjado em estruturas termodinamicamente estáveis, em camadas de grafita (Figura 16) (BUSECK & BEYSSAC (2014).



Figura 16 - Representação esquemática das etapas do processo de grafitização.

Legenda: As imagens dos materiais carbonosos são provenientes de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em escala de 10 nm, obtidas em laboratótio HTT (altas temperaturas), acima de 3000°C. Os modelos indicam o carbono de moléculas orgânicas que é transformado durante a diagênese, sendo estruturalmente ordenado durante o metamorfismo, formando camadas de grafita. Fonte: Adaptado de Buseck & Beyssac (2014).

Segundo Landis (1971), com os avanços nas pesquisas relacionadas a geologia metamórfica, de petrologia experimental e de isotópicos foi possível modelar os campos P-T em diversas facies metamórficas. Os intervalos das condições de pressão e temperatura e facies metamórficas conhecidas para a formação dos tipos de grafita são demonstrados na Figura 17, onde é possível observar que a grafita *flake* pode ocorrer em condições de grau metamórfico médio a elevado. Acima de 500°C, podem ser formadas palhetas de grafita com alta cristalinidade (Figura 17), correspondendo em um alto grau de ordenamento de sua estrutura cristalina. De acordo com Robinson *et al.* (2017), tais condições metamórficas (média pressão – média à alta temperatura) em fácies anfibolito já são suficientes para cristalizar grafitas altamente ordenadas.



Figura 17 - Diagrama das condições P (kbar) – T (°C) de fácies metamórficas exibindo os campos estimados para a ocorrência dos tipos de grafita.

Fonte: Adaptado de Landis (1971); Santos & Matos (2020).

#### 2.4 **Tipos de depósitos**

De acordo com Simandl *et al.* (2015), é possível classificar a grafita em três tipos genéticos: microcristalina ou amorfa, cujo termo é indevido porque a grafita tem estrutura cristalina, podendo ser detectada por difratometria de raios X ou espectroscopia Raman (SIMANDL *et al.*, 2015). O segundo tipo de grafita é em veio (*lump*) e o terceiro é do tipo cristalino *flake*.

A grafita microcristalina ocorre em depósitos formados em fácies sub-xisto verde a xisto verde resultantes de metamorfismo regional e/ou de contato, provenientes de rochas ricas carbono, como o carvão, formando partículas muito pequenas de grafita, associados com outras impurezas (SIMANDL *et al.*, 2015). Quando em quantidades maiores, os depósitos são tipicamente estratiformes, formando lentes e tendo um teor de 30 a 95% de grafita, sendo vendido principalmente na fabricação de lubrificantes (SIMANDL *et al.*, 2015).

Os depósitos de grafita do tipo veio (lump) são formados em cinturões orogênicos em condições de metamorfismo em fácies anfibolito a granulito. São associados com *skars* 

adjacentes a intrusões ígneas (SIMANDL *et al.*, 2015). Ocorrem em veios hidrotermais, cristalizando a partir da precipitação de fluidos ricos em C-O-H (metamórfico e metassomático), desencadeado por mudanças de temperatura e condições de pressão, tamponamento de fluidos ou mistura de fluidos de diferentes composições e origens (SIMANDL *et al.*, 2015)

Os depósitos de grafita cristalina, ou flake, existem em uma variedade de rochas, incluindo mármores, paragnaisses, formações ferríferas bandadas, quartzitos, pegmatitos, sienito e mais raramente em rochas ultramáficas serpentinizadas (SIMANDL *et al.*, 2015). Os depósitos mais comuns ocorrem em paragnaisses e em mármores em condições de metamorfismo de alto grau, sob fácies anfibolito superior a granulito (SIMANDL *et al.*, 2015). Sua origem é associada a processo de grafitização, tendo sua origem associada a material de origem orgânica, que foi convertido em grafita durante o metamorfismo (SIMANDL *et al.*, 2015).

Segundo Robinson *et al.* (2017), a grafita cristalina é encontrada em depósitos de grafita *flake* disseminada em rochas metassedimentares, associadas a paragnaisses, quartzitos, mármores, que anteriormente preservaram o material carbonoso nos sedimentos, convertendo em grafita durante o processo de metamorfismo regional. Os protólitos das rochas hospedeiras são interpretados como rochas que se formaram em locais com acumulação de sedimentos ricos em matéria orgânica e possibilitando sua preservação (ROBINSON *et al.*, 2017). Estes ambientes incluem sedimentos formados em margens intracratônica e continental, com baixa disponibilidade de oxigênio e profundidades suficientes para acumular os sedimentos e com ocorrências de transgressão (ROBINSON *et al.*, 2017). Segundo os autores (WILDE *et al.*, 1999; ROBINSON *et al.*, 2017), quando o nível do mar aumenta em relação ao continente (transgressão), as rochas ricas em conteúdo orgânico são preservadas neste ambiente e favorecidas pela ausência de erosão. Estes sedimentos são depositados diretamente no embasamento cristalino, formando sucessões supracrustais (WILDE *et al.*, 1999; ROBINSON *et al.*, 2017).

## 2.5 **Depósitos Mundiais de grafita**

Os maiores depósitos do mundo de grafita cristalina do tipo *flake* são encontrados no Brasil, Canadá, China, Índia e em Madagascar (ROBINSON *et al.*, 2017). Na Figura 18,

encontram-se os principais depósitos no mundo para grafita *flake*, associada aos cinturões metamórficos (na maioria dos casos) e grafita amorfa. A maior reserva mundial é provavelmente, encontrada na China, no Distrito de Jixi e em Madagascar, compreendendo cinturões Neoarqueanos a Neoproterozoicos (ROBINSON *et al.*, 2017). Outros depósitos de grandes dimensões são localizados no Cinturão Metamórfico da Província de Greenville, no Canada (Quebec e sudeste de Ontario) (ROBINSON *et al.*, 2017).

Segundo os autores, estes depósitos estão associados com gnaisses, mármores e pegmatitos.



Figura 18 - Distribuição dos principais depósitos de grafita no planeta.

Base do U.S. Geological Survey Global com dados de elevação de 30 segundos de arco (1996) e de Terra natural (2014); projeção de Robinson; dátum: WGS 1984. Fonte: Robinson *et al.* (2017).

Em Miranda *et al.* (2019), são apresentadas as idades de alguns dos principais depósitos mundiais de grafita (Tabela 2). A Tabela 2 também apresenta de forma resumida as condições de pressão e temperatura destes principais depósitos conhecidos.

Depósitos de grafita no mundo	Idade	P/T estimados
Wanni, Sri Lanka (Depósito em veio)	Neoproterozoico	~1.100°C/~12 kbar
Runds, Áustria	Paleozoico	~700-800°C/~7-9 kbar
Hubei, China	Meso-Neoarqueano	~700°C/~4 kbar
Skaland, Norway	Arqueano-Proterozoico	~750°C/~4 kbar
Balama, Moçambique	Neoproterozoico	~600-850°C/~8-11 kbar
Madagascar meridional	Arqueano-Proterozoico	~700-800°C/~8-11 kbar
Zavalje, Ucrânia	Arqueano	-
Toledo, Espanha	Paleozoico	~800°C/~4-6 kbar
Thodupuzha-Kanjirappally, Índia	Neoproterozoico	~700°C/~6-9 kbar
Kasuga, Japão	Mesozoico	~650°C/~3-4 kbar
Cráton do São Francisco, Brasil	Paleoproterozoico	~750°C/~4 kbar
Orógeno Ribeira, Brasil	Neoproterozoico	~750°C/~4 kbar

Tabela 2 - Resumo dos principais depósitos de grafita mundiais.

Fonte: Adaptado de Miranda et al. (2019).

#### 2.6 Depósitos e mineralizações de grafita no Brasil

A grafita ocorre em diversos tipos de rochas no Brasil, devido à diversidade de origens e domínios tectônicos existentes. Mas, a grafita com alto grau de cristalinidade, como as do tipo *flake*, forma-se principalmente em faixas móveis, como as que ocorrem nas Províncias Tectônicas, distribuídas por todo o país. De acordo com o Projeto de Avaliação do Potencial da Grafita no Brasil – Fase 1 (SOUSA & MATOS, 2020), este tipo de grafita pode ser encontrado em todas as Províncias Tectônicas (Figura 19), com maior destaque para as Províncias Mantiqueira e Tocantins.





Fonte: Sousa; Matos, 2020.

Com relação aos tipos de rochas hospedeiras com maior probabilidade de ocorrências de grafita (Figura 20), são essencialmente xistos (45,2%) e gnaisses de alto grau metamórfico (35,2%), e em menor proporção, os mármores com 0,8% das ocorrências de grafita no Brasil (SOUSA & MATOS, 2020).





Fonte: Sousa; Matos, 2020.

A distribuição das principais idades de formação do depósitos de grafita no Brasil situam-se no Arqueano (18,2%), Paleoproterozoico (19,1%), Mesoproterozoico (10,7%) e Neoproterozoico (52,1%) (Sousa & Matos, 2020). Desta forma, a maioria das rochas hospedeiras de grafita são de idade Neoproterozoica, estando relacionadas às sequências sedimentares enriquecidas em material carbonoso (SOUSA & MATOS, 2020).

Os principais depósitos de grafita do tipo *flake* no Brasil, ocorrem na Província Grafítica Bahia-Minas Gerais, sendo considerados de classe mundial (SOUSA & MATOS, 2020). No Complexo Jequitinhonha, localizado no sul da Bahia, os depósitos são hospedados em gnaisses kinzigíticos (BRITO et al., 2018), e suítes associadas, formados durante o Neoproterozoico, situados no Orógeno Araçuaí (DIAS, 2012).

Segundo Dardenne & Schobbenhaus (2001) flakes com hábito hexagonal são observados em depósitos associados à Suíte Kinzigítica como tipo Salto da Divisa-Itamaraju. Estes depósitos hospedam-se em paragnaisses, tendo atingido a transição entre as fácies anfibolito e granulito com intensa anatexia (700 a 800°C e 4 kb), sendo constituídos por silimanita-grafita gnaisses, grafita xistos, grafita-silimanita-cordierita-granada-biotita gnaisses (kinzigitos), cordierita-granada-biotita gnaisses, granada-biotita gnaisses, calcissilicáticas e quartzitos (Dardenne & Schobbenhaus, 2001). A mineralização nesse tipo de depósito é também controlada por zonas de cisalhamento dúcteis (DARDENNE & SCHOBBENHAUS, 2001).

No sul do Cráton São Francisco (Itapecerica, Minas Gerais) está localizado um depósito de grafita de idade Paleoproterozoica (Miranda *et al.*, 2019). No nordeste, no estado do Ceará, Fragomeni (2011) e Fragomeni & Pereira (2013) descrevem um depósito de grafita que é interpretado como parte restante de uma zona de sutura oceânica entre os blocos Baturité e Caio Prado, no ciclo Brasiliano.

No estado do Rio de Janeiro, os trabalhos associados à grafita e manganês são resumidas na Tabela 3.

Autor (a)	Faixa Khondalítica	Terreno khondalítico	Domínio Tectonoestratigráficos	Mineral/elemento de interesse
Pereira & Guimarães (2012); Guimarães (2011)	Marangatu	entre Ocidental e Oriental	Megassequência Andrelândia e Juiz de Fora	manganês e grafita
Ramos (2011); Pereira <i>et al.</i> (2014)	Palma-Guaçuí	Ocidental	Megassequência Andrelândia e Juiz de Fora	ouro, grafita e manganês
Santos (2008)	São Fidélis	Oriental	Unidade Catalunha, Bela Joana	grafita
Dutra (2013)	Não definida	Ocidental	Megassequência Andrelândia e Juiz de Fora	Zn-Ag-Pb e grafita
Pacheco <i>et al.</i> (2019)	Não definida	Ocidental	Mega sequência Andrelândia e Juiz de Fora	Gondito, grafita
Benfeita (2020)	Palma-Guaçuí ?	Ocidental	Megassequência Andrelândia e Juiz de Fora	grafita
Gomes (2021) (esta dissertação)	Não definida	Ocidental	Megassequência Andrelândia e Juiz de Fora	grafita

Tabela 3 - Trabalhos desenvolvidos no Estado do Rio de Janeiro abordando Terrenos Khondalíticos.

Fonte: A autora, 2020.

## 2.7 Aspectos Econômicos

Segundo o sumário mineral da ANM – Agência Nacional de Mineração (HEIDER, 2018), a produção mundial de grafita natural foi de 1,2 milhão de toneladas. O Brasil ocupa o terceiro lugar na produção mundial (5,2 %), atrás da Índia (12,5 %) e China (65%), que lidera o *ranking* (Tabela 4). As principais reservas no Brasil ocorrem nos estados de Minas Gerais, Bahia e Ceará, onde foram produzidas aproximadamente 53,3 toneladas pela Nacional Grafite Ltda, em Minas Gerais, nos municípios de Itapecerica, Pedra Azul e Salto da Divisa (HEIDER, 2018). As exportações brasileiras de grafita atingiram cerca de 23468 toneladas em 2017, sendo destinados para Alemanha (25%), Estados Unidos da América (24%) e Bélgica (9%) (HEIDER, 2018).

Tabela 4 - Dados de reservas e produção mundial de grafita.

Discriminação	Reserva (10 <sup>3</sup> t)	Pre	odução (10 <sup>3</sup> t	)
Países	2017	2016	2017	(%)
Brasil	70.000	62	54	5,2
China	55.000	780	780	65
Índia	8.000	170	150	12,5
Canadá	-	21	30	2,5
Moçambique	17.000	22	23	1,9
Outros países	170.000	33	163	13,6
Total	270.000	1.200	1.200	100

Fonte: Heider, 2018.

Os direitos minerários para grafita no Brasil (Figura 21), indicam que os estados de Minas Gerais e Bahia detém a maior quantidade de processos expedidos até o momento.



Figura 21 - Mapa de processos minerários de grafita no país, informados pela Agência Nacional de Mineração – ANM (2020).

Legenda: Os polígonos vermelhos são referentes às áreas com ocorrência de processos minerários para grafita, e respectivos Estados estão destacados em cinza. Fonte: SIGMINE (2020), acesso em junho de 2020.

# 2.8 Espectroscopia Raman e aplicações no estudo de grafita

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica muito eficiente para a investigação nos ramos da química, ciência dos materiais, medicina, indústria, ciências da Terra e planetária (PASTERIS & BEYSSAC, 2020). Os primeiros estudos de espalhamento Raman foram realizados por Tuinstra & Koenig (1979), a partir de monocristais de grafita e de amostras com grafita microcristalina. Esta técnica tornou-se uma das mais importantes para caracterização de materiais grafíticos de interesse geológico, também sendo amplamente utilizada na indústria de hidrocarbonetos e carvão, no estudo de fases carbonosas, incluindo carbono grafítico (BEYSSAC & LAZZERI, 2012).

De acordo com Beyssac *et al.* (2002a; 2002b), rochas metassedimentares geralmente contém material carbonoso proveniente de matéria orgânica depositada nos sedimentos da rocha hospedeira. Com a evolução do metamorfismo nos sedimentos, a matéria orgânica é transformada progressivamente em grafita, denominado como processo de grafitização. Este processo é um indicador do grau metamórfico em materiais carbonosos, pois a estrutura destes materiais registra as condições de pico metamórfico. Este processo é considerado irreversível mesmo em condições de retrometamorfismo, pois o material carbonoso tende a permanecer na fase termodinamicamente estável (grafita) (BEYSSAC *et al.*, 2002a; 2002b). Devido à estas características, a espectroscopia Raman é considerada uma ótima ferramenta para investigação do grau de organização de materiais grafíticos e das condições metamórficas que foram expostos (BEYSSAC *et al.*, 2002a; 2002b).

No Cinturão Khondalítico de Kerala, a espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar o processo de grafitização e suas relações com o grau metamórfico, envolvendo rochas metapelíticas em fácies granulito (ZHANG & SANTOSH, 2019). Os autores compararam as intensidades do espalhamento Raman nas regiões de primeira e segunda ordem, que são representadas pelas bandas: D1, G, D2 (1<sup>a</sup> ordem) e S1, S2, S3 e S4 (2<sup>a</sup> ordem). De acordo com estes autores, conforme o metamorfismo aumenta, tais bandas tornam-se mais proeminentes, assim como há o surgimento do pico S2' no "ombro" esquerdo do pico S2, tornando-se uma evidência característica do alto grau de grafitização (ZHANG & SANTOSH, 2019).

Com relação às bandas do espectro Raman, Beyssac *et al.* (2002b), investigaram o processo de grafitização de materiais carbonosos utilizando espectroscopia Raman, difratometria de raios X e microssonda eletrônica. Os parâmetros quantitativos extraídos dos espectros Raman (centro do pico, altura, área, FWHM) podem ser utilizados para avaliar o grau de grafitização e consequentemente a temperatura do metamorfismo registrado pelas rochas.

Uma evolução sistemática do espectro Raman em carbono grafítico associado ao aumento progressivo do metamorfismo (Figura 22) é apresentado pelos autores Wopenka & Pasteris (1993). Neste modelo, estes autores compararam as bandas de primeira ordem e segunda ordem, onde é possível ver claramente a mudança no comportamento espectral de acordo com o aumento do grau metamórfico. As bandas D1 a D4 estão associadas com

defeitos na estrutura cristalina do mineral. A banda G é a principal banda que caracteriza as vibrações de grafita.



Figura 22 - Espectros Raman de grafita e seus graus metamórficos associados.

Legenda: A) a D) mostram o comportamento do espectro Raman da grafita de acordo com o aumento do grau metamórfico. E) As bandas de primeira ordem são caracterizadas por D1 a D4 e a banda G, que são as bandas características de grafita.

Fonte: A-D) Zhang & Santosh (2019); E) Buseck & Beyssac (2014).

# 2.9 Isótopos estáveis de carbono e aplicações no estudo de grafita

O carbono na natureza, ocorre em dois tipos de isótopos estáveis: <sup>12</sup>C e <sup>13</sup>C, em menor proporção, o carbono radioativo <sup>14</sup>C que é utilizado para datações (GARRET, 1963). A composição isotópica destes isótopos estáveis é utilizada para identificar fontes geológicas de carbono, de acordo com a proporção relativa dos isótopos <sup>13</sup>C e <sup>12</sup>C , expressos pela convenção  $\delta^{13}$ C ‰ (SANTOSH & WADA, 1993). Este tipo de análise é aplicado em diversos estudos paleoclimáticos, paleoambientais, mas também pode ser utilizado para investigar a origem de mineralizações de grafita.

No ciclo global do carbono, este pode ser transformado resumidamente nas seguintes formas distintas: origem abiogênica (inorgânica) e biogênica. O carbono inorgânico pode ocorrer por meio da precipitação de fluidos ricos em C-H-O, carbonatos e componentes oxidados como CO<sub>2</sub>, derivado de fontes mantélicas por descarbonatação (1) (Figura 23) (GOLUBIC *et al.*, 1979; SANTOSH & WADA, 1993; LUQUE *et al.*, 1998; HOEFS, 2018).

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$
 (1)



Figura 23 - Distribuição de valores referentes as porcentagens de isótopos de grafita e suas origens.

Legenda: Os valores de isótopos na escala de cor amarela referem-se a fontes biogênicas (-40 a -10); em azul a fontes mantélicas (-10 a -5) e em cinza para fontes de carbonáticas inorgânicos (-5 a 5). Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2014) e Luque *et al.* (2012).

E de acordo com Hoefs (2018), os principais reservatórios de carbono na crosta, são carbonatos marinhos e materiais orgânicos, que são diferenciados por sua composição isotópica de carbono. Os carbonatos são enriquecidos por isótopos de carbono relativamente mais pesado, apresentando média  $\delta^{13}$ C (‰) mais próximas à 0‰, enquanto materiais orgânicos, contém isótopos mais leves, em torno de  $\delta^{13}$ C = -25‰ (Figura 24).



Figura 24 - Principais valores de  $\delta 13C$  (‰) em reservatórios geológicos.

O carbono biogênico, portanto, é proveniente da matéria orgânica, preservada em ambiente redutor, depositada junto aos sedimentos marinhos, não-marinhos, proveniente de plantas, carvão, petróleo (Figura 24) (SANTOSH & WADA, 1993; LUQUE *et al.*, 1998; HOEFS, 2018) e rochas metapelíticas (Figura 23). Segundo Dissanayake *et al.* (2000), a grafita de origem biogênica podem ser considerada como bom geomarcador de antigas bacias oceânicas, também podendo ser aplicada em reconstruções continentais.

Segundo Luque *et al.* (2012), existe a possibilidade de grafita de diferentes origens (metamórfica e fluidos hidrotermais), ocorrerem na mesma rocha, podendo cristalizar-se em sobreposição. Para o reconhecimento de tais situações, geralmente é utilizado o uso de técnicas geoquímicas, como a determinação das razões estáveis de isótopos de carbono (LUQUE *et al.*, 2012).

Fonte: Adaptado de Hoefs (2018).

# **3 GAMAESPECTROMETRIA**

Um dos métodos utilizados na geofísica é a gamaespectrometria ou radiometria, que se baseia na contagem de raios gama emitidos por determinados elementos radioativos. Trata-se de um método de investigação amplamente utilizado na prospecção e pesquisa mineral, para pesquisa de alvos exploratórios relacionados a minerais radioativos e não radioativos. Também é uma excelente ferramenta para auxiliar no mapeamento geológico regional, contribuindo para o reconhecimento e delimitação de litologias na superfície terrestre, por meio de assinaturas gamaespectrométricas emitidas pelas rochas (KEAREY *et al.*, 2009).

Os principais isótopos radioativos investigados neste método são o Urânio (<sup>238</sup>U), o Tório (<sup>232</sup>Th) e o Potássio (<sup>40</sup>K), pois estes elementos estão presentes na maioria das rochas da crosta terrestre e que emitem maior radiação na superfície da Terra, resultado de suas respectivas desintegrações naturais (KEAREY *et al.*, 2009; RIBEIRO *et al.*, 2014).

A gamaespectrometria tem o princípio de medir as contagens (concentrações) de K, U e Th, que estão presentes em superfície, até 30 a 40 cm de profundidade terrestre, captando a radiação emitida de materiais intemperizados, solos e rochas aflorantes (FERREIRA *et al.*, 2016). Com isso, trata-se de um método essencialmente superficial. Alguns fatores podem interferir nas medidas radiométricas, como por exemplo: cobertura de solos espessos, vegetação densa, umidade excessiva no solo e nas nuvens, inversão térmica, entre outros (Ribeiro *et al.*, 2014).

Através da contagem das emissões de radiação gama ( $\gamma$ ) emitida pelos elementos radioativos, utiliza-se um espectrômetro contendo um cristal de iodeto de sódio que é sensível às variações energéticas dos raios gamma, no intervalo de 0,41 a 2,81Mev (Ribeiro *et al.*, 2013). A unidade é o elétron-volt (eV), que equivale à energia cinética adquirida por um elétron sob a ação do potencial de 1 volt, expressada em MeV (milhões de elétrons-volts). O espectro da radiação é apresentado na (Figura 25), mostrando onde os raios gama emitidos pelo (<sup>40</sup>K) se concentram, no pico energético de 1,46 MeV. Já os isótopos de <sup>238</sup>U e <sup>232</sup>Th não emitem radiação gama, no entanto os produtos gerados no decaimento radioativo, são utilizados como equivalentes dos mesmos, sendo o <sup>214</sup>Bi e <sup>208</sup>Tl, respectivamente.

Os dados gerados são dados em contagens por segundo (cps), que são posteriormente convertidos. O potássio é expresso em porcentagem, enquanto para o equivalente de urânio eU e equivalente de tório eTh as unidades são em partes por milhão (ppm). A contagem total

de todos os elementos, é expressa pela taxa de exposição, em  $\mu$ R/h (micro Roentgen por hora) (FERREIRA *et al.*, 2016).



Figura 25 - Espectro da radiação gama exibindo as posições das janelas de energia para cada elemento e da contagem total.

Para auxiliar na interpretação dos resultados gamaespectrométricos em K (%), eU e eTh (ppm), é necessário conhecer alguns aspectos destes elementos e comportamentos geoquímicos no ambiente, abundâncias relativas na crosta continental superior, ocorrência em minerais e rochas (FERREIRA *et al.*, 2016).

Para cada tipo de rocha, existe uma abundância relativa desses elementos, assim como existe uma diversidade de minerais radioativos que compõe as rochas, podendo ocorrer associada a um determinado tipo de ambiente. A Tabela 5 apresenta os principais minerais que contém estes elementos e o respectivo modo de ocorrência.

Fonte: Modificado de Ferreira et al. (2016).

	Minerais	Ocorrência
	Feldspato ortoclásio e microclínio	Principais constituintes em rochas ígneas ácidas e pegmatitos
	Muscovita	Principais constituintes em rochas ígneas ácidas e pegmatitos
Potássio	Alunita	Alteração em rochas vulcânicas
	Silvyta, Carnallita	Depósitos salinos em sedimentos
Tório	Monazita	Granitos, pegmatitos, gnaisses
	Torianita	Granitos, pegmatitos, pláceres
	Torita	Granitos, pegmatitos, pláceres
Urânio	Uraninita	Granitos, pegmatitos e em veios de Ag, Pb, Cu, etc.
	Carnotita	Arenitos

Tabela 5 - Tabela com os principais minerais radioativos.

Fonte: Modificado de Kearey et al. (2009).

## 3.1 Potássio

A principal ocorrência do potássio é em feldspatos potássicos, podendo ocorrer em argilominerais como a illita (diagenética ou produto de alteração mineral). O potássio ocorre frequentemente em rochas magmáticas ácidas, granitoides e correspondentes vulcânicos, assim como rochas metamórficas micáceas, feldspáticas e quartzo-feldspáticas, nos filitos, xistos e gnaisses (FERREIRA *et al.*, 2016). Em rochas sedimentares, ígneas intermediárias, basálticas e correspondentes metamórficos (anfibolitos), a concentração de potássio é menor, variando a concentração de baixa a moderada. Em ultramáficas, a concentração é muito mais baixa. O potássio é muito solúvel, com isso, este tem alta mobilidade perante o intemperismo e em alterações hidrotermais (RIBEIRO *et al.*, 2014).

# 3.2 Urânio e tório

Urânio e tório estão presentes comumente em minerais acessórios, como monazita, xenotímio, zircão, allanita, apatita, entre outros. Ocorrem também em rochas magmáticas e metamórficas quartzo-feldspáticas. Em grãos de zircão há registros de 100 a 200 ppm de óxido de tório e de 10 a 100 ppm de óxido de urânio. A solubilidade do urânio pode variar de acordo com o nível de oxigenação e pH, e quando são transportados por ações intempéricas são absorvidos por argilominerais e co-precitados com óxidos de ferro nos solos, concentrando-se em ambientes mais desenvolvidos que o potássio (WILFORD *et al.*, 2002).

Os minérios de urânio ocorrem em pegmatitos, sienitos, carbonatitos, granitos, gnaisses e folhelhos (RIBEIRO *et al.*, 2014). No caso do tório, com alto teor em monazita e zircão, acumula-se em depósitos de areia junto com outros minerais pesados, pois estes são mais resistentes ao intemperismo (DICKSON & SCOTT, 1997).



Figura 26 - Gráfico com os valores das concentrações radiométricas.

De maneira geral, o urânio e o tório correm em granitoides evoluídos (ricos em metais raros), juntamente com pegmatitos e aplitos. Existe uma tendência de que o teor de sílica está diretamente relacionado com o aumento dos elementos K, U e Th, conforme a figura (Figura 26) e a (Tabela 6) que descreve as concentrações médias dos radioelementos em rochas e solos da Austrália, com base em Dickson & Scott (1997).

	R	ocha			Solo	
Tipo de Rocha	K (%)	U (ppm)	Th	Κ	U	Th
			(ppm)	(%)	(ppm)	(ppm)
INTRUSIVAS						
granitoides	0,3-4,5	0,4-7,8	2,3-45	0,4-3,9	0,5-7,8	2,0-37
rochas gnáissicas	2,4-3,8	2,1-3,6	18-55	0,7-1,9	1,6-3,8	6,0-19,0
pegmatito	2,6-5,5	0,3-1,0	0,3-9,6	-	-	-
aplitos	0,6-4,0	1,0-8,0	3,0-20	-	-	-
quartzo-feldspatos	1,0-5,0	1,3-2,9	6,0-14,0	-	-	-
porfiríticos						
intrusivas intermediárias	0,7-5,6	0,1-1,2	0,8-6,1	0,7-3,4	1,5-2,6	2,9-8,4
intrusivas máficas	0,1-0,8	0,0-1,1	0,0-3,1	-	-	-
EXTRUSIVAS						
vulcânicas félsicas	2,0-4,4	1,4-13,0	13,0-	1,8-3,2	1,3-2,4	10,0- 18,0
			28,0			
vulcânicas	1,8-4,1	0,9-5,6	1,5-15,0	1,0-2,7	1,2-3,6	4,0-17,0
intermediárias						
andesitos com baixo-K	0,7-0,9	1,0-2,5	3,0-8,0	0,8-1,5	1,2-1,5	4,0-6,0
vulcânicas máficas	0,3-1,3	0,3-1,3	2,0-5,0	0,2-1,4	0,6-2,5	3,3-13,0
vulcânicas ultramáficas	0,2-0,9	0,3-0,9	0,0-4,0	-	-	-
SEDIMENTARES						
folhelhos arqueanos	0,4-1,6	0,3-1,3	1,0-5,0	-	-	-
outros tipos de folhelhos	0,1-4,0	1,6-3,8	10,0-55,0	0,7-3,0	1,2-5,0	6,0-19,0
arenitos	0,0-5,5	0,7-5,1	4,0-22,0	0,1-2,4	1,2-4,4	7,0-18,0
carbonatos	0,0-0,5	0,4-2,9	0,0-2,9	-	-	-

Tabela 6 - Variação da concentração média dos radioelementos em rochas e solos na Austrália.

Fonte: Modificado de Dickson; Scott, 1997.

#### 3.3 Comportamento gamaespectrométrico no relevo

Partindo dos conceitos sobre a origem e formas de ocorrência dos elementos K, U e Th, é possível obter uma compreensão mais abrangente sobre a distribuição destes no meio, por meio da análise das características do relevo, bem como o intemperismo, distribuição das drenagens, clima e regime de chuvas de um determinado local. Para ilustrar este cenário, a Figura 27 apresenta a resposta da radiação em um perfil topográfico esquemático. Nos locais onde o relevo apresenta-se mais aplainado, há o favorecimento de formação de regolito, resultante da lixiviação dos elementos radioativos, empobrecendo em K, U e Th. Por outro lado, quando o relevo é mais acidentado, formando escarpas, há altas concentrações radiométricas, que podem refletir o substrato rochoso, envolvendo locais com constante erosão por meio das drenagens (FERREIRA *et al.*, 2016). Em regiões com transporte e deposição de sedimentos fluviais, podem ocorrer a concentração de minerais pesados e/ou *placers*, envolvendo acúmulo de minerais de maior densidade, que também refletem altas contagens de eTh e eU quando há deposição de minerais contendo estes elementos em sua composição.



Figura 27 - Perfil topográfico esquemático ilustrando a influência dos processos geomorfológicos com relação as

#### Mapa Ternário 3.4

O mapa da Imagem Ternária, é gerado por meio da associação de três cores, estas, representam a máxima concentração de cada elemento radiométrico na imagem. Os padrões de cores que são mais comuns são em RGB (red, green, blue) ou CMY (cyan, magenta, yellow). O padrão RGB associa a cor vermelha ao potássio, o azul ao eU e o verde com eTh (Figura 28). O padrão CMY, representa o mesmo padrão de elementos do RGB, porém, é representada com as cores inversas. Este tipo de mapa é muito utilizado para auxiliar na elaboração de mapas geológicos, principalmente em regiões de difícil acesso. A alta concentração dos três elementos juntos, resulta no mapa na cor branca, no entanto, a ausência ou baixíssimas contagens dos três elementos, resulta em imagens de tons pretos (RIBEIRO et al., 2014).

Fonte: Modificada de Wilford et al. (1997).



Fonte: A autora, 2020, extraído no processamento da plataforma Oasis Montaj.

# 4 CONTEXTO GEOTECTÔNICO E GEOLÓGICO REGIONAL

Neste capítulo, apresenta-se uma breve contextualização geotectônica e divisões geológicas regionais, com base no levantamento de trabalhos anteriores e conjuntura atual sobre a evolução geológica dos metassedimentos da Megassequência Andrelândia.

Segundo Alkmin (2015), a porção oriental da Plataforma Sul-americana, é constituída por extensos terrenos pré-cambrianos, denominados por crátons e rodeados por sistemas orogênicos. A orogenia Brasiliana/Pan-Africana corresponde a um sistema de colisões entre os crátons, suas margens associadas, micro continentes e desenvolvendo arcos magmáticos, que resultaram na amalgamação do West Gondwana (Gondwana Ocidental) (HEILBRON *et al.*, 2004) (Figura 29). Estes sistemas foram divididos em quatro províncias orogênicas, denominadas por Almeida (1977) sendo: Província Mantiqueira, Borborema, Tocantins e São Francisco. Estas províncias preservaram importantes eventos geológicos durante o Neoproterozoico (BIZZI *et al.*, 2003) e Ciclo Brasiliano de Almeida (1967).

A Província Mantiqueira (Almeida *et al.*, 1981), é um sistema orogênico paralelo à costa atlântica sul e sudeste do Brasil, com direção principal NE-SW. Foi gerada durante a Orogenia Neoproterozoica Brasiliana-Panafricana, resultando na amalgamação do Paleocontinente Gondwana Ocidental (HEILBRON *et al.*, 2004). A evolução desta Província, está relacionada diretamente com o fechamento do oceano Adamastor, dispostos na margem leste e oeste do paleocontinente São Francisco-Congo (Figura 29), onde também foram gerados arcos magmáticos durante a subducção, que colidiram por processos de convergência diacrônica em relação ao paleocontinente (HEILBRON *et al.*, 2004).



Figura 29 - Mapa esquemático do Gondwana Ocidental e distribuição dos crátons e seus sistemas orogênicos.

Fonte: Alkmin, 2015.

# 4.1 Faixa Ribeira

Localizada na costa do Atântico Sul, na borda sul e sudeste do Brasil, a Faixa Ribeira (HEILBRON et al., 2000; 2004), integra parte do sistema orogênico denominado Província Mantiqueira (ALMEIDA et al., 1981) (Figura 30). Este cinturão orogênico se estende com direção NE-SW por aproximadamente 1400 km. Sua formação e estruturação ocorreu durante a Orogenia Brasiliana-Panafricana, entre o Neoproterozoico e o Cambriano (HEILBRON et al., 2004, 2008). Segundo Heilbron et al. (2004, 2008, 2017), a Faixa Ribeira é consequência de colisões diacrônicas por micro-continentes e arcos magmáticos na margem sudeste do Paleocontinente São Francisco. Essas colisões evoluíram, constituindo o conjunto de terrenos tectonoestratigráficos, que foram empilhados de leste para oeste na margem sul e sudeste do Cráton do São Francisco. A porção central da Faixa Ribeira é representada por quatro compartimentos tectônicos, denominados: Terrenos Ocidental, Oriental, Paraíba do Sul-Embu e Cabo Frio (HEILBRON et al., 2008; 2017; 2020) (Figura 31), separados por zonas de cisalhamento oblíquas, transpressivas destrais, incluindo falhas de empurrão, que foram continuamente amalgamados, formados em uma sequência de colagens com diferentes idades, variando em cerca de 620 Ma a 510 Ma (HEILBRON et al., 2004; 2008). A Tabela 7 exemplifica a compartimentação tectônica da parte central do Orógeno Ribeira e suas respectivas idades de colisões.



Figura 30 - Província Mantiqueira e seus orógenos associados.

Fonte: Adaptado de Alkmin, 2015.

Terrenos	Domínios Estruturais	Etapa de Colisão
	Domínio Autóctone	
Terreno Ocidental	Domínio Inferior (Andrelândia)	
	Domínio Superior (Juiz de Fora)	
Tamana Danaíba da Sul	Domínio Paraíba do Sul-Embu	Colisão I
Terreno Paralda do Sul	Domínio Cambuci	Cerca 620-600 Ma
Tamana Oriantal	Domínio Costeiro	Colisão II
Terreno Orientai	Domínio Italva	cerca de 580 Ma (605-560 Ma)
Tamana Caba Eria		Colisão III
Terreno Cado Frio		cerca de 520 (535-510 Ma)

Tabela 7 - Compartimentação Tectônica da parte central da Faixa Ribeira

Fonte: Modificado de Heilbron et al. (2016b).

Com relação à organização estratigráfica dos terrenos mencionados, estes foram subdivididos em categorias tectonoestratigráficas (Tabela 8), que resume as principais unidades deste conjunto tectonoestratigráfico, com destaque para as bacias de margem passiva, onde a Megassequência Andrelândia está incluída. As associações de margem passiva estão relacionadas com a etapa de abertura oceânica e as bacias de ante-arco e retroarco, representam a etapa de fechamento do oceano Adamastor, as bacias sin-colisionais representam bacias molássicas e de antepaís (HEILBRON et al., 2016; 2017).

Tabela 8 - Unidades Tectonoestratigráficas	da	Faixa	Ribeira.
--	----	-------	----------

Unidades	Terrenos				
Tectonoestratigráficas Ocidental Paraíba do Sul- Embu		Oriental	Cabo Frio		
Granitos Pós-colisionais (ca. 510-480 Ma)	Ausente	Muito raro	Granitos, poucos dioritos e gabros, pegmatitos	Somente pegmatitos	
Granitoides Sin- Colisionais III (ca.535-510 Ma)	Pequenos plútons mu controlados pelas zo	uito raros, nas de cisalhamento	Plútons fracamente foliados,leucogranitos e charnockitos	Leucossomas	
Bacias Sin a pós colisionais (ca. 605-565 Ma)	Bacias Transicionais				
Granitoides Sin- Colisionais I e II (ca. 605- 565 Ma)	Hornblenda/biotita granito metaluninosso foliado, frequentemente Ausente porfirítico, leucogranitos peraluminosos e granitos híbridos. Granitoides charnockíticos.				
Bacias de margem ativa (ca. 840-605 Ma)	Unidade A5 da Megassequência Andrelândia	Bacia de Bom Jesus do Itapaboana (Fore arc)	Bacias de São Fidélis, Italva e Búzios (Back arc)	Ausente	
Arcos Magmáticos Neoproterozoicos (ca. 840-605 Ma)		Arcos do Socorro e Serra da Bolívia (arcos cordilheranos)	Arcos Rio Negro e Serra da Prata (juvenil a continental maturo)	Ausente	
Bacias de Margem passiva (1000-760 Ma)	Megassequência Andrelândia	Bacia do Paraíba do Sul	Unidades inferiores do Grupo São Fidelis	Ausente	
Bacias Intracratônicas (ca. 1.7-1.3 Ga)	Bacias Carandaí e São João Del Rey	Ausente	Ausente	Ausente	
Embasamento rochosos (ca. 2.4 - 1.90 Ga e 2.8-2.6 Ga)	Complexos Mantiqueira e Juiz de Fora	Complexos Quirino e Taquaral	Ausente	Complexo da Região dos Lagos	

Fonte: Modificado de Heilbron et al. (2017), compiladas de Heilbron et al. (2000, 2004 e 2008).



Figura 31- Mapa Geotectônico da Faixa Ribeira Central com perfil geológico esquemático.

Legenda: 1 Coberturas quartenárias; 2 Bacias de rift Terciárias; 3 Rochas alcalinas; 4-9 Granitoides sin- a pós-colisionais; 10 Suítes São Primo e Anta; 11 Arco Magmático Rio Negro; 12-17 (Terreno Ocidental ) Megassequência Andrelândia (12-14): 12 Sequência Rio Turvo (A6-A5, fácies granulito de alta pressão); 13 Sequencia Rio Turvo; 14 Sequência Carrancas (A1+A2+A3); 15 Complexo Mantiqueira; 16 Fácies distal da Megassequência Andrelândia no Domínio Juiz de Fora; 17 Complexo Juiz de Fora; 18 Complexo Embu; 19 Grupo Paraíba do Sul; 20 Complexo Quirino; 21 Sucessão carbonática plataformal Italva; 22 Sucessão Costeiro; 23 Sucessão Búzios e Palmital; 25 Complexo da Região dos Lagos.

Fonte: Adaptado de Heilbron et al. (2000; 2004; 2017)

O Terreno Ocidental é reconhecido como a margem retrabalhada da paleoplaca do Cráton do São Francisco durante a Orogênese Brasiliana (HEILBRON et al., 2004; 2008). É constituído por intercalação de rochas metassedimentares, quartzitos, calcissilicáticas, paragnaisses miloníticos, além de expressivos níveis de granada-biotita gnaisses porfiroide e granada leucognaisses, que foram metamorfisados no estágio sin-colisional, onde ocorreu a fusão parcial das rochas metassedimentares (HEILBRON et al., 2004; 2008; 2016). Neste formou-se cobertura metassedimentar Neoproterozoica terreno. а denominada Megassequência Andrelândia, que recobriu o embasamento de idade Paleoproterozoica denominado Complexo Juiz de Fora (HEILBRON et al., 2007b; 2016). O Terreno Ocidental foi dividido em dois domínios estruturais, o Domínio Andrelândia e Domínio Juiz de Fora (Figura 32), com base nos seus respectivos embasamentos Complexo Mantiqueira e Juiz de Fora (HEILBRON et al., 2007; PACIULLO et al., 2000; HEILBRON et al., 2016b).

O Terreno Paraíba do Sul-Embu é constituído por embasamento de idade Paleoproterozóica que foi deformado em estágio tardio do Orógeno (HEILBRON *et al.*, 2016b) sendo este coberto por uma sucessão de rochas metassedimentares Neoproterozoicas, incluindo intercalações carbonáticas e calcissilicáticas (HEILBRON *et al.*, 2016b).

O Terreno Oriental é representado por diversos arcos magmáticos, formados durante o Neoproterozoico. Aqueles que se situam no estado do Rio de Janeiro, são classificados pelas suítes Serra da Prata, Serra da Bolívia e Complexo Rio Negro. Com idades variando entre 880 Ma para a Suíte da Prata à 630-600 Ma para o Complexo Rio Negro (HEILBRON *et al.*, 2016). Entre o Terreno Oriental e Ocidental, há um limite denominado LTC (Limite Tectônico Central – *CTB*) definido por Almeida *et al.* (1998) (Figura 32).

O Terreno Cabo Frio, foi amalgamado tardiamente à Faixa Ribeira entre 530-510 Ma (HEILBRON *et al.*, 2008), compreende as rochas do Complexo Região dos Lagos, é constituído de ortognaisses tonalíticos a graníticos, com enclaves dioríticos e lentes métricas de anfibolitos (HEILBRON *et al.*, 2016b).

#### 4.2 Terreno Ocidental – Domínio Superior

## 4.2.1 Domínio Superior: Complexo Juiz de Fora

Denominado como embasamento no Terreno Ocidental, o Complexo Juiz de Fora tem idade Paleoproterozoica de 1,7 Ga (HEILBRON et al., 2016). Ocorre intercalado com as rochas metassedimentares Neoproterozoicas da Megassequência Andrelândia (HEILBRON, 1993; HEILBRON et al., 2016). É constituído por ortogranulitos que variam composicionalmente entre noritos e charnockitos, enderbíticos a charnoenderbíticos, com ocorrências de estruturas migmatíticas evidenciadas por leucossomas esverdeados, mesossomas e melanossomas, indicando anatexia in situ (DUARTE et al., 2000). A mineralogia dos granulitos félsicos é representada por ortopiroxênio, clinopiroxênio, plagioclásio, K-feldspato, quartzo, hornblenda, biotita, zircão, allanita, minerais opacos, como sulfeto (HEILBRON et al., 2016). Segundo os autores, há ocorrência de granada localmente em porções mais gabroicas. Os granulitos máficos são compostos por plagioclásio, clinopiroxênio, hornblenda, ortopiroxênio e traços de minerais opacos como magnetita, ilmenita e pirita, quartzo, biotita, apatita, titanita, zircão, sericita e carbonato como minerais secundários (HEILBRON et al., 2016). Também podem conter granada e ortoclásio nos granulitos de tendência alcalina. Os granulitos ultramáficos são compostos por clinopiroxênio, ortopiroxênio, hornblenda, plagioclásio, ilmenita e quartzo, conforme (HEILBRON et al., 2016).

# 4.2.2 <u>Metassedimentos Neoproterozoicos - Megassequência Andrelândia</u>

No Terreno Ocidental, a Megassequência Andrelândia é constituída por uma sucessão supracrustal metavulcanossedimentar Neoproterozoica (PACIULLO, 1997; PACIULLO *et al.*, 2000); HEILBRON *et al.*, 2016). De acordo com Paciullo *et al.* (2003), esta Megassequência apresenta seis associações de litofácies (Tabela 9) estando metamorfisadas em fácies xisto verde até fácies granulito, interpretada como uma bacia sedimentar formada em margem continental intraplaca (PACIULLO, 1997).

MEGASSEQUÊNCIA ANDRELÂNDIA				
Litofácies	Litotipos	Unidades CPRM		
TOPO	A6 - biotita xistos e gnaisses mais grosseiros, intercalado com rochas calcissilicáticas, quartzitos, anfibolitos e gonditos.	Arantina		
	A5 - biotita xistos e gnaisses maciços ou laminados	Santo Antônio		
	A4 - filitos e xistos com quartzitos subordinados	Campestre		
	A3 - quartzitos e xistos	São Tomé das Letras		
BASE	A2 - biotita gnaisses bandados associados a quartzitos, xistos e anfibolitos A1 - biotita gnaisses finos, bandados, com anfibolitos associados.	São Vicente		

Tabela 9 - Distribuição das litofácies da Megassequência Andrelândia.

Fonte: Adaptado de Paciullo et al. (2003) e Salomão (2015).

As litofácies A1 a A6 definidas por Paciullo *et al.* (2000; 2003) foram renomeadas e correlacionadas no relatório da CPRM (TROUW *et al.*, 2008), denominando-as por Unidades, conforme a Tabela 9. A Unidade Arantina (A6) é interpretada por uma associação de litofácies mais distais da bacia, intercalada por rochas vulcânicas (TROUW *et al.*, 2003). As Unidades que apresentam grafita, apresentando níveis de filitos grafitosos, que correspondem a superfícies de inundação, são descritos na Unidade São Vicente e na Unidade Campestre (TROUW *et al.*, 2008).

No Terreno Ocidental, as rochas da Megassequência Andrelândia em grande parte são correlacionadas pelo Grupo Raposos, representado por um conjunto de paragnaisses, intensamente deformados e possivelmente sendo a porção mais distal na porção da Folha de Santa Rita do Jacutinga (HEILBRON *et al.*, 2007b; 2016). Estas rochas apresentam foliação milonítica e metamorfismo retrógrado (HEILBRON *et al.*, 2007b; 2016), suas idades de deposição variam de 1,0 a 0,79 Ga, de acordo com datações em zircões detríticos de paragnaisses intercalados com quartzitos, calcissilicáticas, anfibolitos e gonditos (VALERIANO *et al.*, 2003; VALLADARES *et al.*, 2004).

No Grupo Raposos, a unidade que compreende a área de estudos, é a Unidade Conservatória. Esta, ocorre intercalada aos ortogranulitos do Complexo Juiz de Fora, contém gnaisses de composição pelítica, são constituídos por granada, quartzo, plagioclásio, K-feldspato e biotita, assim como sillimanita fibrosa e espinélio (hercinita) (HEILBRON *et al.*, 2016). Os principais minerais acessórios são: monazita, zircão, apatita, turmalina e rutilo, podendo também conter ortopiroxênio e bandas ricas em quartzo. Os gnaisses quartzosos, apresentam bandas muito ricas em quartzo e aparecem em transição para quartzitos mais feldspáticos e micáceos, que contém muscovita, sillimanita, feldspatos, turmalina, zircão e minerais opacos (magnetita e ilmenita) (HEILBRON *et al.*, 2016). Estes gnaisses podem

apresentar variações milonitizadas, próximo às zonas de cisalhamento, com a presença de lentes e veios leucossomáticas e melanossomas ricos em aluminossilicatos, indicando a ocorrência de anatexia (HEILBRON *et al.*, 2016).

Existe uma variação deste gnaisse que é pobre em biotita, mas em K-feldspato e contém granada, apresentando lentes leucossomáticas contendo granada, ortopiroxênio, e textura granoblástica e milonítica quando próximas as zonas de cisalhamento (HEILBRON et al., 2016). Ocorrem adjacentes à melanossomas ricos em aluminossilicatos, com bandamento migmatítico (HEILBRON et al., 2016). É comum a ocorrência de texturas miloníticas nestas rochas, contendo bastante recristalização, matriz granoblástica, porfiroclastos de feldspato, granada e fitas de quartzo (HEILBRON *et al.,* 2016).

#### 4.2.3 Suíte Rio Turvo

A Suíte Rio Turvo, é caracterizada por lentes de ortognaisses, sendo denominados granada-biotita gnaisses de granulometria grossa, foliação não-contínua com ocorrência de megacristais de feldspato potássicos arredondados. A matriz contém biotita, quartzo, plagioclásio, granada, K-feldspato e secundariamente muscovita. Contém zircão, monazita, apatita e opacos como minerais acessórios (HEILBRON *et al.*, 2016). Ocorre na região do vale do Paraíba, Quatis, Volta Redonda e Barra do Piraí, compreende corpos graníticos do tipo-S interpostos nos metassedimentos da região. Podem ocorrer intercalados com rochas calcissilicáticas, quartzitos e enclaves de paragnaisses e apresentar foliação milonítica (HEILBRON, 1993; HEILBRON *et al.*, 2016). É denominado por leucogranito peraluminoso e sintectônico em relação ao pico metamórfico principal da Faixa Ribeira, com idade U-Pb em 579 +/- 2 Ma. (HEILBRON, 1993; MACHADO *et al.*, 1996; HEILBRON *et al.*, 2016).

#### 4.2.4 Arcabouço estrutural

Existem importantes zonas de cisalhamento dúcteis que ocorrem na Faixa Ribeira, com intensa deformação e altas temperaturas, intercaladas aos granulitos do Complexo Juiz de Fora e com metassedimentos da Megassequência Andrelândia (HEILBRON *et al.*, 2016b). No

Terreno Ocidental, estas zonas dúcteis destrais, que se estendem por todo o estado, com direção NE-SW, que se estende até a Zona de Cisalhamento Arcádia-Areal, compreendida como zona de sutura CTB - Limite Tectônico Central. Na porção interna deste Terreno, existem outras zonas importantes de deformação, como a Zona de Cisalhamento Paraíba do Sul e a Zonas de Cisalhamento Rio Preto. Além destas, no sul do Estado, próximos a área de estudos, ocorrem as Zonas de Cisalhamento Fumaça-Rio Preto e Quatis-Serra das Coroas (Figura 32) (HEILBRON *et al.*, 2016b).

Uma diversidade de estruturas rúpteis estão presentes no estado do Rio de Janeiro (Figura 32), relacionadas à tectônica de reativações brasilianas e Fanerozoicas, relacionadas regionalmente à fragmentação do Gondwana Ocidental e abertura do oceano Atlântico Sul (HEILBRON *et al.*, 2000). Tais estruturas, ocorrem transversais e oblíquas à Faixa Ribeira, são preenchidas por diques básicos e alcalinos de diferentes idades e uma diversidade de falhas e juntas. As reativações também foram geradas durante o Sistema de Riftes Continentais do Sudeste Brasileiro (RICCOMINI *et al.*, 2004), formando bacias de rift e brechas silicificadas, do Neógeno ao Quaternário, com direções E-W, NW, NNW, e NNE) ) (HEILBRON *et al.*, 2016b; HEILBRON *et al.*, 2000). Esta longa trajetória de deformações, reativações e a superposição dos eventos que resultaram em regiões com intensa descontinuidades dúcteis e rúpteis, favoreceram a dissecação do relevo por erosão.



Figura 32 - Mapa das principais zonas de cisalhamento dúctil presentes na região central da Faixa Ribeira.

Legenda – (1): Zona de Cisalhamento Fumaça-Rio Preto; (2) Zona de Cisalhamento Quatis-Serra das Coroas; (3) Zona de Cisalhamento Valença; (4) Zona de Cisalhamento Arrozal-Paraíba do Sul (Além Paraíba); (5) Zona de Cisalhamento Arcádia-Areal (CTB- Limite Tectonico Central); (6) Zona de Cisalhamento Santo Aleixo; (7) Zona de Cisalhamento Arpoador-Niteroi e (8) Zona de Cisalhamento Serra do Segrado. Fonte: Adptado de Heilbron *et al.* (2016b).
## 4.3 Metamorfismo no Terreno Ocidental

No setor central da Faixa Ribeira foram denominados três eventos metamórficos distintos:  $M_0$ ,  $M_1$ , e  $M_2$ . Em relação ao Terreno Ocidental, há registro do evento metamórfico  $M_0$  nas rochas do embasamento, no Complexo Juiz de Fora. Este evento é caracterizado pela paragênese mineral do ortopiroxênio (ortopiroxênio + clinopiroxênio + plagioclásio), que indica condições de facies granulito, incluindo arranjos granoblásticos e paragêneses associadas, que são anteriores ao desenvolvimento da foliação principal, formada durante o Brasiliano (HEILBRON et al., 2004; 2007b). Foram realizados cálculos termométricos nas rochas das proximidades de Juiz de Fora, que indicaram temperaturas entre 800 e 895°C (fácies granulito) para o pico metamórfico de  $M_0$ . Com relação à idade deste evento, há datações por Rb/Sr e U/Pb que indicam idades anteriores a 1,8 Ga, até 2,1 Ga, correspondendo ao pico metamórfico de  $M_0$ , correlacionado ao evento tectono-termal Transamazônico (DUARTE, 1998; MACHADO et al., 1996).

Em todas as rochas presentes nos domínios tectônicos do Terreno Ocidental, há registro do evento metamórfico  $M_1$ , que é contémporâneo a foliação gerada durante a Orogênese Brasiliana, atingindo pico térmico máximo durante ou posteriormente ao empilhamento dos domínios tectono-estratigráficos (HEILBRON et al., 2007b). A idade do metamorfismo foi datada entre 595 e 565 Ma (HEILBRON et al., 2007b).

O metamorfismo de  $M_1$  registra temperaturas máximas das facies anfibolito superior, próximo ao limite com a facies granulito. Os níveis de temperatura de  $M_1$ , provocaram anatexia em porções das unidades supracrustais, gerando granitoides do tipo-S, como a Suíte Rio Turvo (HEILBRON, 1993). De acordo com Duarte (1998), o evento metamórfco  $M_1$ registra paragêneses correspondentes à facies granulito e anfibolito superior, de evolução complexa.

Nas rochas do Domínio Juiz de Fora, foram feitos cálculos geotermobarométricos, que indicaram condições de T maiores que 750°C, e pressão entre 6 e 7 kb (DUARTE, 1998). Há inclusões fluidas ricas em CO<sub>2</sub> (de 92 a 100% em CO<sub>2</sub>) aprisionadas durante o evento  $M_1$  nas rochas do Domínio Juiz de Fora, que registraram descompressão isotérmica, retrometamorfismo durante o Transamazônico e picos metamórficos durante o Brasiliano (NOGUEIRA et al., 2004).

O episódio metamórfico  $M_{2,}$  registra recristalização e/ou crescimento de minerais metamórficos contemporâneos à fase de deformação  $D_{3,}$  que corresponde à  $M_{2.}$  No domínio

Andrelândia, na região norte, registrou paragêneses da *facie* xisto verte, de natureza retrógrada em relação as paragêneses de  $M_{1.}$ 

### 4.4 Terrenos Khondalíticos

A denominação de khondalito é atribuída para uma suíte composta de quartzogranada-sillimanita gnaisses com grafita-granada gnaisses, gnaisses quartzo-feldspáticos e quartzitos, que ocorrem hospedados nos depósitos de manganês de Orissa, na Índia (MEHNERT, 1971; SANTOSH, 1986). O principal interesse econômico no estudo de faixas khondalíticas, se deve por esta possibilitar uma variedade de depósitos minerais de ferro, manganês, bauxita e gemas. Em Kerala, na Índia e no norte da China, ocorrem depósitos de grafita de escala mundial contidos nestes tipos de faixas (PEREIRA *et al.*,2016).

Segundo Wang *et al*, (2011), os khondalitos são representados por um tipo de rocha em facies granulito, que compreende rochas metassedimentares ricas em alumínio, consistindo em sillimanita-granada gnaisses, associados com granada, quartzitos, rochas calcissilicáticas, mármores, gnaisses félsicos e granulitos máficos.

Na China, os khondalitos são Paleoproterozoicos, ocorrendo em diversas áreas do Cráton do Norte da China, envolvendo diversas províncias de complexos metamórficos (LIU *et al.*, 2016). De acordo com Liu *et al.* (2016), a história da evolução tectônica do Cinturão Khondalítico Paleoproterozoico está diretamente relacionada ao Cráton do Norte da China. Os protólitos deste cinturão consistem principalmente no conjunto das rochas das séries khondaliticas: gnaisses e granulitos aluminosos ricos em grafita, granada quartzitos, paragnaisses félsicos, rochas calcissilicáticas e mármores depositados em margem continental (LIU *et al.*, 2016).

Segundo Pereira *et al.* (2016), o termo khondalito não foi muito bem aceito pela comunidade geológica internacional, sendo restrito nas proximidades da Índia e Sri Lanka. Estudos mais recentes vem apresentando rochas khondalíticas na China (YANG *et al.*, 2014; WAN *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2009), Índia (BHATTACHARYA *et al.*, 2012; ZHANG & SANTOSH, 2019), no Brasil, em Minas Gerais e no sul do Cráton do São Francisco (COELHO *et al.*, 2019; TEIXEIRA *et al.*, 2017), no Ceará (SANTOS *et al.*, 2001; FRAGOMENI 2011) e no Rio de Janeiro, são resumidas na Tabela 10, mais a diante.

De forma resumida, as faixas khondalíticas são representadas por terrenos de *facies* granulito, apresentando gnaisses aluminosos derivados de metassedimentos migmatizados. No contexto da Faixa Ribeira, Pereira *et al.* (2016b) atribui os litotipos metassedimentares aluminosos intercalados por ortogranulitos, que ocorrem nos domínios dos Terrenos Ocidental e Oriental são correspondentes aos Terrenos Khondalíticos. Estes são denominados terrenos khondalíticos Ocidental e Oriental, correspondendo respectivamente as rochas metassedimentares da Megassequência Andrelândia e ortogranulitos do Complexo Juiz de Fora, no terreno khondalítico Ocidental e aos Domínios Cambuci, unidades Bela Joana e Catalunha no terreno khondalítico Oriental.

No Brasil, também são reconhecidas associações às rochas khondalíticas (Paleoproterozoicas) na porção sul do Cráton São Francisco (Itapecerica, Minas Gerais) (MIRANDA *et al.*, 2019), no Ceará (FRAGOMENI & PEREIRA, 2013) entre outros relatos em Miranda *et al.* (2019). Em Miranda *et al.* (2020), o autor aborda o contexto dos Khondalitos Paleoproterozoicos no Brasil (Figura 33). Teixeira *et al.* (2017) também aborda as rochas khondalíticas correlacionando a sucessão supracrustal rica em grafita de Itapecerica com as reconstruções paleogeográficas envolvendo o norte do Cráton da China, assim como em Coelho & Chaves (2019).

Os cinturões khondalíticos, em uma perspectiva geodinâmica, são constituídos por paragnaisses, relacionadas ao fechamento de antigas bacias sedimentares envolvidas em processos colisionais (subdução) e amalgamação continental. Nestes ambientes, estão os maiores depósitos de grafita conhecidos, na China por exemplo, em Zhang *et al.* (2019), são apresentados estudos correlacionando grau metamórfico dos depósitos de grafita por meio de espectroscopia Raman, além de isótopos de carbono e datações em zircão.



Figura 33 - Distribuição das ocorrências de Khondalitos Paleoproterozoicos no Brasil.

Legenda: Os polígonos em vermelho representam a ocorrência de rochas khondalíticas. Fonte: Miranda *et al.* (2020).

No Estado do Rio de Janeiro, as faixas khondalíticas ocorrem em seguimentos paralelos de direção NE-SW (Figura 34). O trabalho mais recente realizado no estado foi apresentado por Benfeita (2020), onde o autor descreve a ocorrência de gnaisses com grafita no contexto das faixas khondalíticas.

Em Pacheco *et al.*, (2019), os autores relatam uma significativa ocorrência de gondito, o maior do estado do Rio de Janeiro, denominado Gondito Rancho Novo, que foi associado à uma Faixa Khondalítica, contendo grafita disseminada e hospedados em sillimanita-granadabiotita gnaisse.



Figura 34 - Distribuição dos Terrenos Khondalíticos do Estado do Rio de Janeiro e nas regiões limítrofes do sudeste do Brasil.

Legenda – Em destaque amarelo, situam-se as Faixas Khondalíticas e as principais ocorrências manganesíferasgrafitosas. O polígono azul representa a área de estudos do projeto. Fonte: Pereira *et al.* (2016) e Falhas transcorrentes / zonas de cisalhamento extraídas de Sadowski & Campanha (2004).

A Tabela 10 resume os trabalhos realizadas no contexto das faixas Khondalíticas até o momento, no estado do Rio de Janeiro.

Autor (a)	Faixa Khondalítica	Terreno khondalítico	Domínio Tectonoestratigráficos	Mineral/elemento de interesse	
Pereira & Guimarães (2012); Guimarães (2011)	Marangatu	entre Ocidental e Oriental	Megassequência Andrelândia e Juiz de Fora	manganês e grafita	
Ramos (2011); Pereira <i>et al.</i> (2014)	Palma-Guaçuí	Ocidental	Megassequência Andrelândia e Juiz de Fora	ouro, grafita e manganês	
Santos (2008)	São Fidélis	Oriental	Unidade Catalunha, Bela Joana	grafita	
Dutra (2013)	Não definida	Ocidental	Megassequência Andrelândia e Juiz de Fora	Zn-Ag-Pb e grafita	
Pacheco <i>et al.</i> (2019)	Não definida	Ocidental	Mega sequência Gondito, grafi Andrelândia e Juiz de Fora		
Benfeita (2020)	Palma-Guaçuí ?	Ocidental	Megassequência grafita Andrelândia e Juiz de Fora		
Gomes (2021) (esta dissertação)	Não definida	Ocidental	Megassequência Andrelândia e Juiz de Fora	grafita	

Tabela 10 - Trabalhos desenvolvidos no Estado do Rio de Janeiro abordando Terrenos Khondalíticos:

Fonte: A autora, 2020.

## **5 RESULTADOS OBTIDOS**

## 5.1 Geologia Local e Petrografia

Segundo o mapa geológico da Folha de Santa Rita de Jacutinga (HEILBRON *et al.*, 2007b), a área de estudo compreende um conjunto de rochas supracrustais Neoproterozoicas, interpretada como o seguimento distal da margem passiva da Megassequência Andrelândia (HEILBRON *et al.*, 2016; 2020). Estes metassedimentos ocorrem interdigitados aos ortogranulitos do Domínio Juiz de Fora, que apresenta feições miloníticas, correspondendo ao embasamento de idade Paleoproterozoica (HEILBRON *et al.*, 2007a; 2016; 2020).

Com base no mapa da folha referenciada acima, foram extraídos os contatos geológicos para compor o mapa geológico local, utilizado também como base para os trabalhos de campo e comparação com os mapas aerogeofísicos. As rochas metassedimentares contextualizadas no conjunto da Megassequência Andrelândia por Heilbron *et al.* (2007b), foram o foco de interesse para a identificação de grafita nas expedições de campo, com destaque para a unidade metapelítica denominada por sillimanita-granada-biotita gnaisse, devido esta ser uma litologia típica associada com as mineralizações de grafita em rochas khondalíticas.

Buscou-se averiguar em campo, os nove pontos com indícios de grafita retirados do banco de dados da CPRM (**APÊNDICE A**), situados sobre os metapelitos da área de estudo, localizados nos arredores dos distritos de Ribeirão de São Joaquim e Santa Isabel do Rio Preto. Os pontos apontados JG-14, JG-13, JG- JG-33 (sul da área) e JG-54, JG-72 e JG-46 (nordeste da área) corresponderam com a presença de grafita conforme apontado pela CPRM, além destes, foram encontrados outros pontos com ocorrências (Figura 35) (**APÊNDICE A**, **B e C**).



Figura 35 - Contexto geológico local da área de estudos.



Fonte: Ocorrencias de grafita obtidas pela CPRM (GEOSGB, 2019). Mapa geológico: Heilbron et al. (2007a, 2007b).

Após o levantamento bibliográfico das cartas geológicas disponíveis, notou-se que a nomenclatura das unidades geológicas nos mapas geológicos elaborados pela CPRM (HEIBRON *et al.*, 2007a; HEIBRON *et al.*, 2016a) e do DRM (COSTA & RAPOSO, 1983) são diferentes. Com intuito em obter melhor compreensão e investigação propostos neste trabalho, buscou-se correlacionar de forma simplificada (Tabela 11) as unidades e seus correspondentes litológicos.

CPRM (2007)		CPRM (2016)		DRM (1983)						
TERRENO OCIDENTAL - DOMÍNIO SUPERIOR Megassequência Andrelândia										
	DOMÍNIO JUIZ DE FORA		GRUPO RAPOSO (NPrp)	UNIDADE TRÊS ILHAS						
Neoproterozoico	NPaq1 - Quartzitos	Unidade Conservatória	NPrpq1 - Quartzito puros ou impuros, micáceos a feldspáticos	Quartzitos e gnaisses quartzosos						
	NPaggn - Sillimanita- granada-biotita gnaisse		NPrpsgn - Granada-biotita gnaisse; sillimanita-granada-biotita gnaisse bandado, migmatítico, com	Gnaisses kinzigíticos (granada gnaisses) geralmente cataclásticos, com ou sem sillimanita, grafita, anfibólio, piroxênio						
	NPabgn - Biotita gnaisse bandado com intercalações de sillimanita-granada- biotita gnaisse (NPaggn), anfibolitos e rochas calcissilicáticas		intercalações de antibolito e quartzito							
			NPrpbgn - Biotita gnaisse bandado; (granada)-biotita gnaisse bandado com intercalaçõesde sillimanita-granada-biotita gnaisse, quartzito, anfibolito e rochas calcissilicáticas	Faixas cataclásticas: protomilonitos, milonito gnaisses, blastomilonitos e migmatização tarditectônica						
	COMPLEXO JUIZ DE FORA									
Paleoproterozoico	PP2jfgl - Ortogranulitos com as variando entre granoblástica a milonítica, com composição variando entre charnockítica a enderbítica, com lentes de granulitos máficos	PP2 ci	2jfgl - Ortogranulitos de composição variada, incluindo rochas harnockíticas, charno-enderbítica, enderbítica e rochas gabroicas. A ura varia de granoblástica. gnáissica a milonítica	Unidade Juiz de Fora – Rochas da suíte charnockítica, homogêneas a foliadas, incluindo frequentes tipos milonitizados e/ou diaftoréticos						

Tabela 11 - Correlação litológica adaptada dos Domínios Estruturais do Terreno Ocidental.

Fonte: Compilado dos mapas geológicos de Heilbron et al. (2007a; 2016a); Costa & Raposo (1983).

As unidades metassedimentares da Megassequência Andrelândia descritas no mapa de Heilbron *et al.* (2007b), foco das expedições de campo, são definidas por:

 a) Sillimanita-granada-biotita gnaisse (NPrpsgn) ocorrendo em forma de sequência estratificada composta por com intercalações de quartzitos impuros, rochas calcissilicáticas, anfibolitos e gonditos;  b) Biotita gnaisse bandado (NPasbgn) com intercalações de quartzitos puros a impuros, sillimanita-granada-biotita gnaisse e lentes de rochas calcissilicáticas e anfibolitos.

#### 5.1.1 Ortogranulitos Juiz de Fora

Intercalados aos metassedimentos, ocorrem rochas que representam o embasamento na área de estudo, sendo um exemplo ilustrado na Figura 36, representando uma amostra de ortogranulito. A amostra JG-38 (Figura 36) é composta bandamentos máficos de coloração verde escuro e félsicos levemente esverdeados (Figura 36A). Esta apresenta granulação fina à grossa, com textura granoblástica e milonítica, marcando a foliação da rocha. A fase máfica é composta por piroxênios (clinopiroxênio e ortopiroxênio) e anfibólios (hornblenda) (Figura 36D). A fase félsica é composta por porfiroblastos de quartzo e plagioclásio, o quartzo ocorre como porfiroclasto e como franjas de quartzo recristalizadas ao redor dos porfiroblastos de piroxênio (Figura 36C). O bandamento máfico apresenta minerais verde escuro de granulação grossa (figura 36B), como piroxênio e hornblenda.



Figura 36 - Amostra e fotomicrografia do ortogranulito do ponto JG-38 coletada no Complexo Juiz de Fora.

Legenda: A) Amostras contendo bandamento composicional félsico e máfico. B) e C) Contato entre as fases máficas (hornblenda e piroxênio) e félsicas de quartzo. D) Bandamento máfico com predomínio de hornblenda. Fonte: A autora, 2020.

# 5.1.2 Biotita gnaisse bandado e boudins associados

Nesta unidade, os afloramentos percorridos também ocorrem em avançado grau de alteração, são expostos em aberturas para extração de saibro e cortes de estradas/rodovias. Há diversas percolações de oxídos/hidróxidos de manganês secundários, entre os planos de fratura e foliações, ocorrendo de forma dispersa e se concentrando em algumas das rochas, como é exposto na Figura 37. Nesta mesma figura, o bandamento gnáissico é bem marcado e muito alterado, nota-se a formação de solo avermelhado, ocasionado principalmente pela decomposição da biotita.





Legenda: Contorno pontilhado amarelo representa um nível com expressiva percolação de óxidos/hidróxidos de manganês no biotita gnaisse bandado. Fonte: A autora, 2020.

É possível observar os bandamentos composicionais leucocráticos ricos em quartzo e feldspato e porfiroblastos de granada milonitizados (Figura 38B), em contato com as bandamentos máficos, ricos em biotita de cor avermelhada. Este afloramento apresenta nitidamente a ocorrência de granada, diferente de um biotita gnaisse bandado simples, e mais próximo de um granada-biotita gnaisse.

Figura 38 - Afloramento na região do biotita gnaisse bandando referente ao ponto JG-71.



Legenda: A) Em detalhe amarelo, os bandamentos de diferentes composições apresentam-se deslocados, possivelmente separados por uma falha. B) O detalhe do polígono verde exibe os porfiroblastos de granada com capa de alteração ferruginosa (setas amarelas). Fonte: A autora, 2020.

Alguns afloramentos são utilizados para a extração de saibro (Figura 39), sendo recorrentes na região, em consequência destas rochas apresentarem uma quantidade significativa de biotita alterada, feldspatos, que forma solos argilosos e são úteis para utilização em aterros locais. No topo do afloramento, são visíveis a existência de níveis enriquecidos em quartzo, formando lentes ou níveis mais leucocráticos.



Figura 39 - Extenso afloramento de biotita gnaisse bandado com níveis quartzosos no ponto JG-08.

Legenda – (a) Visão geral do afloramento expondo lentes centimétricas a métricas de quartzitos, com intercalações de biotita gnaisse bandado e rochas calcissilicáticas. (b) Detalhe para o contorno amarelo, delimitando um possível *boudin* calcissilicático em avançado estado de intemperismo. Contorno branco delimita o bandamento félsico. Fonte: A autora, 2019.

A amostra JG-09 (Figura 40) representa o biotita gnaisse bandado porfiroclástico. Consiste em bandamentos ricos em biotita intercalados com níveis mais ricos em quartzo (Figura 40B). Ocorrem diversos porfiroclastos de plagioclásio (35%) com deformação milonítica marcada pela foliação no entorno dos porfiroclastos (Figuras 40A e 40B). Estes, apresentam inclusões de biotita e opacos. A matriz é fina, com textura lepidoblástica, marcada por cristais de biotita (35%) orientados com a folição milonítica, contendo grãos de quartzo (20%) e porfiroclastos de quartzo (10%), além deste se apresentar recristalizado na foliação, em veios milimétricos. A textura milonítica é marcada fortemente pela biotita e por finos vesios de quartzo que envolvem os grãos maiores (Figura 40A e 40B). Não foi observada grafita neste litotipo.



Figura 40 – Fotomicrografia do biotita gnaisse bandado.

Legenda: A) Porfiroclasto de plagioclásio (Pl) envolvido pela foliação milonítica contendo biotita (Bt) e muscovita (Ms); B) Foliação da rocha marcada pela presença de níveis ricos em biotita (Bt) intercalados com níveis mais enriquecidos em quartzo (Qz), contendo porfiroclastos de quartzo também. Fonte: A autora, 2021.

Foram encontrados *boudins* calcissilicáticos (Figura 41A) e possivelmente anfibolíticos (Figura 41B) intercalados nos metassedimentos. Os *boudins* calcissilicáticos ocorrem em pequenos blocos centimétricos (Figura 42) a métricos, achatados e paralelo a folição, apresentando cor cinza escuro, com minerais máficos muito finos, e matriz contendo minerais muitos finos de cor clara. No ponto JG-52 (Figura 42B), observa-se um *boudin* calcissilicático/anfibolítico?, concordante com a foliação do biotita-granada gnaisse. Porém, apesar do ao alto grau de alteração nesta rocha, foi notada a presença de grafita no ponto JG-52 (Figura 42B), em pequenos *flakes* disseminados, apresentando semelhanças aos afloramentos da unidade sillimanita-granada-biotita gnaisse, e que não constam no mapeamento deste local.

Figura 41 - Afloramentos de biotita gnaisse bandado contendo *boudins*.



Legenda – (A) Destaque do contorno em amarelo delimitando o *boudin* com extensão centimétrica à métrica, intercalados ao biotita-granada gnaisse bandado. (B) Afloramento com *boudin* encaixado na folição do gnaisse dos ponto JG-52.

Fonte: A autora (2020).





Legenda: *Boudin* de rocha calcissilicática retirado do biotita gnaisse bandado. B) *Boudin* anfibolítico, com granulometria grossa dos minerais máficos. Fonte: A autora, 2020.

Em lâmina petrográfica, a amostra JG-30B (Figuras 43A e 43B) representa a fotomicrografia do *boudin* calcissilicático, apresentando granulação fina, foliação marcada pela ocorrência de cummingtonita (40%), anfibólio rico em Fe e Mg, com cristais tabulares de até 1 mm de comprimento, contendo múltiplas geminações, de caráter diagnóstico para este mineral. Apresenta textura granonematoblástica, contém plagioclásio (10%), quartzo (35%) recristalizado na matriz no contato com plagioclásio, monazita (< 1%), apatita (< 1%) e biotita (10%) paralelos à foliação, além de opacos (5%). O plagioclásio é notado pela

presença de geminação polissintética e inclusões de apatita. Também é notada a presença de biotita, ambos paralelos a foliação.

A amostra JG-28B (Figuras 43C e 43D), foi preparada a partir de um bloco de *boudin* centimétrico de cor cinza escuro, com porções esbranquiçadas contendo quartzo e feldspato. Esta rocha (Figuras 43C e 43D), apresenta textura porfiroblástica, contém cristais de ortopiroxênio (10%) no contato com porfiroblastos de plagioclásio (20%) e cristais grossos de anfibólio (65%). Foi possível observar anfibólios de granulometria grossa e ortopiroxênio prismático no contato com cristais de plagioclásio anédricos.

Figura 43 - Fotomicrografia dos boudins calcissilicáticos dos pontos JG-30B e JG-28B.

Legenda: A) Minerais observados em nicóis cruzados contendo cummingtonita (Cum), biotita (Bt), Pl (plagioclásio) e quartzo (Qz) da amostra JG-30B; B) A mesma amostra, sob nicóis paralelos, onde é possível observar que a cummingtonita apresenta pleocroísmo muito fraco, levemente marrom. C) Cristal de ortopiroxênio (Opx) entre os cristais de plagioclásio (Pl) em nicóis cruzados da amostra JG-28B. D) Hornblenda (Hb) com clivagens diagnósticas e cor de interferência de segunda ordem sob nicóis cruzados (amostra JG-28B). Fonte: A autora, 2021.

A amostra JG-12 (Figura 44A e 44B) representa a fotomicrografia de um *boudin* metamáfico possivelmente anfibolítico, apresentando granulação grossa, textura nematoblástica marcada por anfibólios orientados em toda a lâmina e textura granoblástica

próximo aos minerais apresentando desequilíbrio metamórfico, onde há formação de clinopiroxênio (10%), no contato com hornblenda (70%) e plagioclásio (12) (Figura 44A e 44B). Também há presença de quartzo (5%) e opacos (3%).

A amostra JG-05 (Figuras 44C e 44D), apresenta granulação fina à grossa, com textura granoblástica, contendo quartzo (5%) e apresentando finas coronas de granada que foram formadas no contato entre os grãos de plagioclásio (12%), clinopiroxênio (15%), anfibólios (45%) e opacos (8%), estes, formam pequenos simplectitos que se cristalizaram inclusos na granada (6%).



Figura 44 - Fotomicrografia dos Boudins de anfibolito encontrados no biotita gnaisse bandado.

Legenda: A) Amostra JG-12 com textura de desequilíbrio entre clinopiroxênio (Cpx), plagioclásio (Pl) e hornblenda (Hb), sob nicóis cruzados. B) Mesma rocha anterior, sob nicóis paralelos; C) Amostra JG-05 contendo coronas de granada (Gr) formada entre plagioclásio (Pl) e clinopiroxênio (Cpx) sob nicóis cruzados; D) Mesma rocha anterior, sob nicóis paralelos. Fonte: A autora, 2020.

# 5.1.3 Sillimanita-granada-biotita gnaisse

As rochas que foram reconhecidas nesta unidade, foram o foco principal das expedições de campo, devido esta unidade conter as ocorrências de grafita indicadas pela CPRM ao qual buscou-se verificar neste trabalho. Os afloramentos ocorrem geralmente muito intemperizados (Figura 45A), apresentando cor avermelhada, intercalada com porções leucocráticas de tom esbranquiçado e bandamentos bem marcados. Exceto algumas exceções, foram encontradas rochas mais preservadas.

Observou-se frequentemente a percolação de óxidos/hidróxidos de manganês secundários de entre a foliação e fraturas. Os afloramentos geralmente estão expostos em cortes de estradas rurais, rodovias e escavações para retirada de saibro. Estes são caracterizadas pela presença de sillimanita, podendo ser visualizada em amostra de mão, em raras exceções, como cristais alongados (prismáticos). Não é muito frequente conseguir visualizar este mineral, devido ao avançado grau de intemperismo nas rochas ou pelo pequeno tamanho e ocorrência dos grãos. A granada é o mineral que ocorre com maior frequência nesta unidade, podendo ser identificada facilmente nas amostras de mão e nos afloramentos, com granulometria variando de fina a grossa.



Figura 45 - Afloramento do sillimanita-granada-biotita gnaisse com grafita.

Legenda – (A) Setas amarelas indicando as marcas deixadas pela grafita ao passar o martelo no afloramento no ponto JG-14; (B) Afloramento do ponto JG-16 com foliação marcada pelas linhas tracejadas. Fonte: A autora, 2021.

Nesta unidade (sillimanita-granada-biotita gnaisse), ocorrem afloramentos com porções esbranquiçadas (leucossomas), ricos em feldspato e quartzo, com ocorrência de grafita disseminada (Figura 46), geralmente muito intemperizadas também. No entanto, foi possível observar uma exposição desta rocha mais preservada, sendo possível visualizar texturas migmatíticas, refletindo no alto grau de deformação (Figura 47A). Esta rocha apresenta bandamentos composicionais contendo leucossomas de composição granítica, ricos em quartzo, feldspato, granada e grafita (Figura 47B). O melanossoma é rico em biotita e também ocorre granada, podendo incluir quartzo. Também são muito frequentes texturas de milonitização (Figura 47B), apresentando minerais recristalizados marcando a foliação milonítica, contornando os porfiroclastos de feldspato e quartzo e porfiroblastos de granada. As principais ocorrências de grafita estão localizadas nesta unidade. A amostra JG-36 (Figura 47D) apresenta ocorrência da grafita *flake* no contato com a granada.

Figura 46 - Extenso afloramento do sillimanita-granada-biotita gnaisse em avançado grau de intemperismo. Ponto JG-31.



Legenda – (A) Detalhe no retângulo vermelho onde foi martelado para visualização das rochas; B) Detalhe do afloramento exposto, contendo grafita de cor cinza metálico (círculo vermelho). Fonte: A autora, 2019.



Figura 47 - Amostras do ponto JG-36 (sillimanita-granada-biotita gnaisse) com texturas de alto grau de deformação.

Legenda: A) Contornos em amarelo delimitando leucossoma e contornos em branco em volta de melanossomas; B) Rocha com textura milonítica apresentando porfiroclastos rotacionados de feldspato e porfiroblastos de granada com capa ferruginosa; C) e D) Porfiroblasto de granada com destaque para grafita ao redor do porfiroblasto. Fonte: A autora, 2020.

Em escala de afloramento foram observados diferentes bandamentos composicionais porém, estes podem ser notados também em escala centimétrica (Figura 48C) à milimétrica (Figura 48D). Na Figura 48A a amostra apresenta nível leucossomático dobrado em relação à foliação milonítica paralela (contorno branco tracejado). Na Figura 48B, a grafita pode ser visualizada com brilho metálico paralela a foliação da rocha da figura anterior (Figura 48A).



Figura 48 - Amostras do sillimanita-granada-biotita gnaisse com grafita com destaque para os níveis de leucossoma e melanossoma das amostras de mão.

Legenda: A) Amostra do ponto JG-14 contendo nível leucossomático dobrado envolvido por melanossoma; B) A grafita é notada concordante com a foliação; C) Amostra do ponto JG-16 com evidência do leucossoma contendo porfiroclastos de feldspato e no melanossoma, os porfiroblastos de granada deformados pela folição milonítica; D) Seção da amostra JG-16B exibindo tais bandamentos em escala milimétrica. Fonte: A autora, 2021.

Na Figura 49, são apresentadas amostras da rocha portadora de grafita em diversos níveis de alteração. Mesmo após os processos de deformação e posteriormente decomposição das rochas pelo intemperismo, a grafita permanece estável e preservada, sendo possível reconhecer os cristais pelo brilho metálito a acinzentado, contendo as palhetas disseminadas na foliação. Estas rochas quando muito alteradas, podem facilitar a desagregação da rocha e favorecendo a liberação da grafita durante o processo de desagregação destas, preservando melhor os cristais. Mesmo em condições de avançado grau de alteração das rochas (Figuras 49C, 49D e 49F), é possível observar a grafita *flake* disseminada nas rochas, com brilho característico (metálico) e grãos preservados.



Figura 49 - Amostras do sillimanita-granada biotita gnaisse com grafita em diversos estados de alteração.

Legenda: A) Amostra do ponto JG-33 exibindo uma porção leucossomática, onde a grafita ocorre disseminada ao redor da granada e entre os cristais de feldspato e quartzo; B) A rocha apresenta bandamento marcado pela abundância de quartzo, feldspato, granada e opacos, incluindo a grafita (JG-14); C), D) e F) Exibem amostras em avançado grau de alteração com grafita em detalhe; E) Amostra da rocha fresca com porções ricas em biotita contendo grafita. Fonte: A autora, 2021.

Com relação à análise da morfologia e tamanho dos cristais em lupa binocular, observou-se que a grafita mede entre 1 mm e 2 mm (Figura 50), na maior parte. Foi possível observar os milimétricos planos de clivagem com forma hexagonal, ao longo da superfície do *flake* de grafita (Figuras 50B; 50D). As palhetas em grande parte não apresentam planos

contínuos como nas micas, mas sim, estes pequenos planos formando contatos poligonais (hexagonais) (Figura 50B).



Figura 50 - Grãos de grafita em detalhe, visualizada em lupa, referente às amostras JG-11, JG-14, JG-33 e JG-61.

Legenda – A) Cristal de grafita flake com hábito lamelar. B) Cristal de grafita com hábito hexagonal nas clivagens internas. C) Cristais em formatos não definidos. D) Destaque em amarelo indicando os pequenos planos da grafita. Fonte: A autora, 2020.

Em lâmina petrográfica, foi possível observar a grafita nas amostras JG-11 e JG-16 do sillimanita-granada-biotita gnaisse. A grafita é um mineral opaco em nicóis paralelos (Figura 51D), com tom castanho amarelado e leve brilho em luz refletida (Figura 51A), e sob a luz refletida combinado com luz polarizada (nicóis cruzados), observa-se forte pleocroísmo de cor castanho escuro (Figura 51C). São observadas raras inclusões de monazita na grafita (Figura 51), apesar da monazita ocorrer frequentemente nestas rochas. Estas inclusões de monazita podem ser muito úteis para obter a idade mínima de formação da grafita nesta rocha, podendo ser investigada em estudos posteriores.



Legenda: A) Grafita observada em luz refletida; B) Grafita observada sob nicóis paralelos; C) Grafita em luz refletida com nicóis paralelos; D) Grafita em nicóis paralelos. Abreviações: Grafita (Gf), K-felspato (Kf), biotita (Bt), monazita (Mz) e quartzo (Qz).

Esta rocha apresenta bandamentos milimétricos contendo biotita e grafita (Figura 52), também incluindo granada e sillimanita, representando o bandamento mais próximo da origem da rocha, de natureza metapelítica (melanossoma), podendo incluir sillimanita (1,5%) de hábito idiomórfico contendo seção basal (Figura 53A) e prismático (Figura 53B).



Figura 52 - Grafita contida na foliação do sillimanita-granada-biotita gnaisse, amostra do ponto JG-16.

Legenda: A) Grafita (Gf) no contato com a biotita (Bt) e cristais de quartzo (Qz) sob nicóis cruzados; B) A mesma rocha anterior sob nicóis paralelo. Fonte: A autora, 2021.

Ocorrem porfiroblastos de granada (Figura 53C) e porfiroclastos de K-feldspato deformados pela foliação milonítica e contendo inclusões de biotita.



Figura 53 - Porfiroblastos de sillimanita em equilíbrio com grafita e biotita no sillimanita-granada-biotita gnaisse.

Legenda: A) Palhetas tabulares de grafita *flake* (Gf) em equilíbrio com sillimanita (Sil) (seção basal) e biotita (Bt); B) Lâmina em nicós paralelo e D) sob luz refletida com nicóis paralelos, contendo cristais prismáticos de sillimanita (Sil) e biotita (Bt) em contato com grãos de grafita (Gf) agrupados; C) Porfiroblasto de granada (Gr) contendo inclusões de biotita (Bt), envolvidas por quartzo (Qt) recristalizado e K-feldspato (Kf). Fonte: A autora, 2021.

A grafita aparenta ter cristalizado em duas gerações. Na primeira geração, ocorre associada com a biotita paralelo à foliação (melanossoma) intercalado com níveis ricos em quartzo (Figura 52). A segunda possível geração estaria associada à uma fase tardia, onde a grafita ocorre inclusa e entre os cristais de K-feldspato e quartzo recristalizados no leucossoma (Figura 54A). O K-feldspato apresenta contatos poligonais contendo inclusões parciais de grafita (textura poiquiloblástica) (Figura 54C). A grafita ocorre comumente em palhetas tabulares ou esfarradas na borda de porfiroclastos de K-feldspato associada à muscovita e quartzo (Figura 54B) e nas bordas dos porfiroblastos de granada, mais raramente.

Esta fase tardia poderia indicar um evento de descompressão isotérmica, onde os fluidos ainda permaneceram com altas temperaturas, sendo possível cristalizar a grafita e

recristalizar o K-feldspato e o quartzo. Tal fato poderia estar correlacionado conforme Nogueira *et al.* (2004) publicaram, onde foi notada a presença de fluidos ricos em  $CO_2$  nos metassedimentos das rochas supracrustais do Domínio Juiz de Fora, bem como seu embasamento. Neste trabalho, Nogueira *et al.* (2004) indicaram que estas rochas foram metamorfisadas em fácies granulito, apresentando descompressão isotérmica após o pico metamórfico Brasiliano.



Figura 54 - Cristais de grafita na borda de porfiroclatos de K-feldspato no sillimanita-granada-biotita gnaisse.

Legenda: A) Grão de porfiroclastos de K-feldspato (Kf) com bordas recristalizadas e no detalhe, um cristal de grafita (Gf); B) Detalhe da grafita da figura XA no contato com muscovita (Ms), quartzo (Qz) e K-feldspato; C) Porfiroclastos com contatos poligonais com inclusão de grafita no detalhe; D) Detalhe da grafita da figura XC sob luz refletida. Fonte: A autora, 2021.

São observados diversos grãos de sulfetos que podem ser confundidos com a grafita sob nicóis paralelos (Figura 55A). Somente em luz refletida é possível diferenciá-los, pois os sulfetos que ocorrem como calcopirita, apresentam colocação fortemente dourada (Figura 55B), diferente da grafita, que apresenta uma colocação bege, com brilho muito sutil (Figura 55B) e forte pleocroísmo de tom castanho escuro em luz refletida combinada com nicóis cruzados (luz polarizada). Também foram observados minerais metálicos como a hematita ou derivado deste mineral (Figura 55D).



Figura 55 - Cristais de grafita e demais opacos presentes na amostra de sillimanita-granada-biotita gnaisse.

Legenda: A) Lâmina sob nicóis paralelos contendo minerais opacos em destaque nas figuras XC e XB; B) Detalhe de grafita ao lado de sulfeto (calcopirita) em luz refletida; C) Grafita com pontas esfarrapadas e tabular exibindo pleocroísmo castanho/amarronzado; D) Grafita do tipo farrapo e grão prismático de possível hematita sob luz refletida. Fonte: A autora, 2021.

A paragênese observada por Gr+Sil+Bt+Kf+Qz+Ms, nas fotomicrografias descritas anteriormente (Figuras 52, 53, 54 e 55), apresentam características de que foram submetidas a médio a alto grau metamórfico, com pressão mínima de 0.4 (Gpa) e máxima em 1.0 (Gpa) e temperaturas variando de mínimo 500°C e > 800°C (Figura 56), correspondentes à facies granulito. Esta paragênese está relacionada com a formação de *melt* (leucossoma) de composição granítica (Kf+Qz) contendo grafita, fundidas a partir do pacote metapelítico. A grafita também está em equilíbrio com a sillimanita, biotita e granada (melanossoma) (Figuras 52 e 53), indicando sua formação em altas temperaturas tanto no leucossoma (Figura 54) como no melanossoma.



Figura 56 - Diagrama petrogenético para metapelitos com delimitação do campo de estabilidade aproximada do sillimanita-granada-biotita gnaisse.

Fonte: Winter, 2014.

# 5.1.4 Arcabouço Estrutural

Para representar as estruturas rúptil-dúcteis presentes na área de estudos, foram traçados os lineamentos estruturais (morfoestruturais), nos vales e topos morfológicos, utilizando como base o modelo digital de elevação do projeto ALOS PALSAR (2020). O diagrama de roseta apresentado na Figura 57, apresenta com grande expressão, lineamentos com direção N-S e NE-SW. As estruturas N-S estão relacionadas com a estruturas rúpteis Cenozoicas, relacionadas com as bacias tipo rift de Resende. As estruturas NE-SW, representam o arcabouço geológico regional, evidenciando estruturas dúcteis relacionadas às zonas de cisalhamento e possíveis reativações destas. Foi notado também, uma quantidade significativa de estruturas com direção NW-SE, que estão relacionadas no mesmo contexto das estruturas N-S. A concentração de estruturas rúpteis (N-S) e dúcteis (NE-SW) coincidem com uma grande parte dos pontos com grafita visitados. Estas estruturas podem contribuir para o avanço da erosão local, possibilitando maior percolação de água, esculpindo as rochas e resultando em afloramentos mais intemperizados.



Figura 57 - Mapa de lineamentos morfoestruturais para a região ao redor da área de estudos.

Legenda: Os lineamentos morfoestruturais estão em cor vermelha e o polígono azul representa a área de estudos. O diagrama de roseta contido no mapa, foi gerado a partir dos lineamentos traçados no mapa.

Fonte: A autora (2020). O modelo digital de elevação foi gerado a partir de imagens do projeto ALOS PALSAR (2020), resolução de 12m.

## 5.2 Aerogeofísica e caracterização petrográfica da grafita

No APÊNDICE D, encontra-se o artigo intitulado "Caracterização gamaespectrométrica e petrográfica de grafita flake disseminada em metassedimentos de alto grau metamórfico na região de Quatis, sul do estado do Rio de Janeiro" que foi submetido à Revista Geociências (conceito B2). Neste artigo, foram apresentados os resultados de análises qualitativas aerogeofísicas, descrição petrográfica da rocha hospedeira e da grafita, bem como suas texturas e dimensões. Os dados a seguir, abordam interpretações complementares ao artigo submetido.

# 5.2.1 Domínios Litogeofísicos

Os mapas aerogeofísicos foram utilizados para compor um mapa de interpretação litogeofísica sobre a área de estudos e seus limites. Foram processados mapas radiométricos e magnetométricos. Os mapas magnéticos gerados foram: da Amplitude do Sinal Analítico (ASA) (Figura 58) e Inclinação do Sinal Analítico ou *TILT* (Figura 59).



Fonte: A autora, 2020. O mapa foi sobreposto ao modelo digital de elevação ALOS PALSAR (2020).



Figura 59 - Mapa da Inclinação do Sinal analítico (*TILT*) sobre a área de estudos.

Legenda: Os lineamentos magnéticos foram traçados (linhas pretas) aproximadamente no centro das anomalias. Fonte: A autora, 2020. O mapa foi sobreposto ao modelo digital de elevação ALOS PALSAR (2020).

Com relação aos dados de aerogamaespectrometria, foram gerados os mapas radiométricos do canal do K (%), eU (ppm) e eTh (ppm) (Figuras 60, 61, 62, 63, 64 e 65) respectivamente.



Legenda: A área de estudo é destacada pelo polígono preto tracejado e contatos litológicos com contornos pretos extraídos de Heilbron et al. (2007). Os pontos pretos indicam os locais com grafita em afloramento. Fonte: A autora, 2020. O mapa foi sobreposto ao modelo digital de elevação ALOS PALSAR (2020).



Figura 61 - Mapa radiométrico do canal equivalente em tório eTh (ppm) sobre a de estudos.

Legenda: A área de estudo é destacada pelo polígono preto tracejado e contatos litológicos com contornos pretos extraídos de Heilbron et al. (2007). Os pontos pretos indicam os locais com grafita em afloramento. Fonte: A autora, 2020. O mapa foi sobreposto ao modelo digital de elevação ALOS PALSAR (2020).



Figura 62 - Mapa radiométrico do canal equivalente em urânio eU (ppm) sobre a de estudos.

Legenda: A área de estudo é destacada pelo polígono preto tracejado e contatos litológicos com contornos pretos extraídos de Heilbron et al. (2007). Os pontos pretos indicam os locais com grafita em afloramento. Fonte: A autora (2020). O mapa foi sobreposto ao modelo digital de elevação ALOS PALSAR (2020).



Figura 63 - Mapa radiométrico da razão eTh/K sobre a de estudos.

Legenda: A área de estudo é destacada pelo polígono preto tracejado e contatos litológicos com contornos pretos extraídos de Heilbron et al. (2007). Os pontos pretos indicam os locais com grafita em afloramento. Fonte: A autora (2020). O mapa foi sobreposto ao modelo digital de elevação ALOS PALSAR (2020).



Legenda: A área de estudo é destacada pelo polígono preto tracejado e contatos litológicos com contornos pretos extraídos de Heilbron *et al.* (2007). Os pontos pretos indicam os locais com grafita em afloramento. Fonte: A autora (2020). O mapa foi sobreposto ao modelo digital de elevação ALOS PALSAR (2020).

Figura 65 - Mapa radiométrico da razão eU/K sobre a de estudos.



Legenda: A área de estudo é destacada pelo polígono preto tracejado e contatos litológicos com contornos pretos extraídos de Heilbron *et al.* (2007). Os pontos pretos indicam os locais com grafita em afloramento. Fonte: A autora (2020). O mapa foi sobreposto ao modelo digital de elevação ALOS PALSAR (2020).

A partir do mapa da imagem Ternária (Figura 66), resultante da combinação e intensidade das contagens de K, eTh e eU no padrão de cores RBG, buscou-se delimitar de forma simplificada, regiões contendo padrões de cores semelhantes. Tais domínios, são constituídos com intuito de reconhecer e correlacionar padrões das assinaturas gamaespectrométricas com as litologias mapeadas em Heilbron *et al.* (2007), constituindo um mapa litogeofísico (RIBEIRO *et al.*, 2014) (Figura 67). Este mapa, resulta da interpretação e da análise qualitativa do Mapa Ternário (RGB), com auxílio dos demais mapas gamaespectrométricos gerados (K, eTh, eU) e das razões (eTh/K, eU/K e eU/eTh) (Figuras 63 a 65).



Figura 66 - Mapa da imagem ternária (RGB) sobre a de estudos.

Legenda: O polígono tracejado delimita a área de estudo e os contatos litológicos foram sobrepostos com contornos pretos extraídos de Heilbron *et al.* (2007). Os pontos em preto indicam os locais com grafita em afloramento.

Fonte: A autora, 2020. O mapa foi sobreposto ao modelo digital de elevação ALOS PALSAR (2020).

As concentrações destes mapas foram utilizadas para qualificar os valores dos domínios em: alta, média e baixa contagem dos elementos radiométricos (Tabela 12), semelhante a proposta de Chiarini *et al.* (2013).

Domínio litogeofísico	K (%)	eTh (ppm)	eU (ppm)	eU/K	eTh/K	eU/eTh
alto	> 1,03	> 31,29	> 2,47	> 2,7	> 36,42	> 0,077
médio	0,85 a 1,03	26,49 a 28,73	2,01 a 2,47	2,26 a 2,7	30,54 a 36,42	0,070 a 0,077
baixo	< 0,85	< 26,49	< 2,01	< 2,26	< 30,54	< 0,070
Domínio 1						
Sillimanita-granada-biotita gnaisses	baixo	alto	médio/alto	alto	alto	baixo
Biotita gnaisse bandado						
Domínio 2	baixo	baixo	baixo	médio	médio	médio
Quartzitos						
Domínio 3	alto	médio	médio	baixo	baixo	médio/alto
Charnockitos/leucossomas						
Domínio 4						
lentes de quartzitos intercalado com ortogranulitos Compl. Juiz de Fora	médio	baixo	baixo	baixo	médio	baixo
Domínio 5						
Ortogranulitos - Complexo Juiz de	baixo	médio	baixo	alto	alto	médio
Fora						
Domínio 6	alto	alto	alto	médio	médio	baixo
Granitoide Rio Turvo						
Fonte: A autora 2020						

Fonte: A autora, 2020.

Com isso, pode-se associar as respostas dos domínios com as litologias, obtendo assinaturas litogeofísicas para cada unidade geológica. Foram gerados cinco domínios gamaespectrométricos (litogeofísicos) qualitativos, contendo as anomalias e lineamentos magnetométricos levantados para a área investigada. Com isso, pode-se obter um mapa com as características geológico-geofísicas (Figura 67), auxiliando na interpretação da distribuição destas rochas e suas características.


Figura 67 - Mapa de domínios litogeofísicos qualitativos.

Fonte: A autora (2020). O mapa foi sobreposto ao modelo digital de elevação ALOS PALSAR (2020) e litologias de Heilbron *et al.* (2016).

O Domínio 1, apresenta-se em maior expressão na região estudada, exibindo altas contagens de eTh e eU, baixas concentrações de potássio. Este corresponde aos metassedimentos da Megassequência Andrelândia (biotita gnaisse bandado e sillimanitagranada-biotita gnaisse), tais rochas se formaram em ambientes marinhos contendo deposição de minerais argilosos e detríticos como a monazita. A monazita é um mineral que contém tório em sua composição, sendo esta, a principal fonte das contagens de eTh, refletindo diretamente na presença significativa do mineral nas rochas aflorantes. As razões gamaespectrométricas de eU/K e eTh/K são relativamente altas, correspondendo aos sillimanita-granada-biotita gnaisses, em contrapartida, a razão eU/eTh observada é muito baixa. No mapa litogeofísico (Figura 67), também constam domínios com anomalias magnéticas, extraídas a partir da amplitude do sinal analítico (ASA). Estão presentes algumas anomalias pontuais e alongadas com direção NE-SW, presentes neste domínio (dos metassedimentos), que possivelmente correspondem às rochas do embasamento que estão recobertas pelas rochas supracrustais ou que não foram mapeadas em maior detalhe. O Domínio 2, caracteriza-se por apresentar baixíssimas ou ausência de contagens para os três elementos gamaespectrométricos. Este domínio corresponde à faixa de quartzitos, que estão contidos nos metassedimentos da Megassequência Andrelândia. Os quartzitos mais puros são ricos em quartzo e são pobres em minerais contendo potássio, tório e urânio.

O Domínio 3 apresenta anomalias menos expressivas e mais pontuais, contém altas contagens de K, intermediárias para eU e eTh. As razões gamaespectrométricas são baixas para eTh/K e eU/K, indicando a presença de rochas ricas em potássio, podendo representar corpos migmatizados (leucossomas), de fusão parcial, ricos em K-feldspato.

O Domínio 4 caracteriza-se por baixas concentrações de eU e eTh e valores moderados para potássio, sendo semelhante ao domínio 5, porém difere-se pela presença de porções com altas contagens de potássio. Com base nas observações levantadas no mapa ternário e pela bibliografia, este domínio representa possivelmente rochas do embasamento (granulitos/charnockitos). As razões de eU/K e eTh/K não mostram um padrão bem definido, sendo relativamente baixas.

O Domínio 5 delimita anomalias de baixa contagem para K e eU, com concentrações médias para eTh, que foram correlacionadas com as rochas ortogranulíticas do embasamento (Complexo Juiz de Fora). As razões de eTh/K e eU/K são relativamente altas e neste domínio há expressivas correspondências de anomalias magnéticas (ASA) e lineamentos magnéticos, com mesmo *trend* regional dos gnaisses (NE-SW).

O Domínio 6, é representado por anomalias de cor branca, referente à altas concentrações dos três elementos radiométricos. Esta característica corresponde às rochas félsicas, graníticas, assim como intrusões pegmatíticas.

#### 5.3 Flotação

Os resultados da flotação obtidos (Tabela 13) são referentes às amostras deslamadas e uma amostra não deslamada (JG-14a). Os concentrados não apresentaram um desempenho plenamente satisfatório, devido a quantidade de material fino que flotou junto com a grafita (argilas, micas, feldspatos e silicatos), que dificultaram a concentração da grafita neste processo de flotação.

_	Amostra não deslamada	Peso inicial (g)	Concentrado (g)	Concentrado (%)	Rejeito
_	JG-14a	600,0	14,5	2,4	520,6
	JG-14d	543,0	32,6	6,0	509,1
as	JG-16	543,0	9,0	1,6	533,2
stra nač	JG-61 A	519,8	19,7	3,8	500,1
Amo deslar	JG-61 B	514,8	15,1	2,9	499,70
	JG-46	364,7	10,4	2,8	354,3
	JG-77	435,8	27,4	6,3	410,0

Tabela 13 - Valores obtidos no processo de flotação.

Fonte: A autora, 2021.

Nesta amostra (Figura 68), observa-se os grãos de grafita de cor metálica, contendo *flakes* com granulação fina à média, dispersos na matriz de coloração terrosa contendo argilominerais, micas e demais impurezas contidas na rocha. A amostra JG-16 (Figura 68), apresentou visualmente a melhor concentração dentre as demais amostras, contendo material mais acinzentado e com maior concentração de grãos finos de grafita.

Figura 68 - Concentrado das amostras deslamadas JG-14a e JG-16 em lupa binocular.



Fonte: A autora, 2020.

#### 5.4 Difratometria de Raios X

Os difratogramas obtidos pelo concentrado de grafita da amostra JG-14 (Figura 69), não foi deslamada, apresenta diversas fases minerais do contexto geológico regional metamórfico como por exemplo, sillimanita. Com significativa expressão, ocorrem fases minerais argilosas e micáceas, como caulinita, muscovita e illita, que estão coerentes com o grau de alteração destas rochas. O quartzo também foi observado, assim como as micas e nos argilominerais, representandos pelos diversos picos nos difratogramas, que coincidem muito próximo aos picos da grafita, desta forma não sendo possível obter uma boa visualização e separação dos mesmos.



Figura 69 - Difratograma de raios X da amostra JG-14a.

#### 5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura somente em seção polida da amostra JG-14, resultando nas imagens da Figura 70. Foram selecionados alguns pontos da amostra para identificar as fases minerais que estão presentes junto à grafita (APÊNDICE E). Notou-se que há expressiva presença de caulinita e biotita intercalados aos

Fonte: A autora, 2020.

cristais de grafita na amostra. Além destes minerais, foi possível identificar a presença de ilmenita, sillimanita (Figura 70A) e quartzo (Figura 70D).

Com relação à grafita, esta apresenta tons de cinza escuro, muito próximo aos tons da resina. De uma forma geral, estes cristais apresentam-se em formas de lamelas tabulares, alguns levemente dobrados (Figura 70D, 70F), com palhetas apresentando textura lamelar bem definida (Figura 70A, 70D) e esfarrapadas (Figura 70B, 70D, 70F e 70G). O material flotado também apresenta cristais de cristais com dobras milimétricas nas pontas das palhetas (Figura 70H).

Foi verificada localmente a ocorrência de óxido/hidróxido de manganês, possivelmente associado à percolações secundárias ricas neste elemento, que é frequente em fraturas e planos de foliação.



Figura 70 - Imagens de alta resolução do concentrado (flotado) da amostra JG-14a obtidas por MEV.

Legenda: A) Grão contendo palhetas de grafita intercaladas com caulinita, sobrepostos por ilmenita, sillimanita e biotita; B) Grafita em palhetas entrelaçadas no contato com caulinita e pontas esfarrapadas; C) Ocorrência de óxido de manganês; D) Grafita lamelar com pontas esfarrapadas em contato com biotita e quartzo; E) Lamelas tabulares com pontas esfarrapadas de grafita intercaladas com caulinita; F) Floco de grafita levemente dobrado, intercalado com caulinita; G) Flocos esfarrapados; H) Cristais de grafita dobrados; I) Grafita e silicatos associados (sillimanita e caulinita). Fonte: A autora, 2020.

# 5.6 Espectroscopia Raman

Foram analisados oito espectros de espalhamento Raman, referente às amostras JG-14, JG-16, JG-33 e JG-61, sendo que, em cada amostra foram medidos dois espectros nos cristais (a1 e a2). Em cada amostra, foram calculados por meio de ajustes de curvas (espectros das bandas) os parâmetros: centro do banda (cm<sup>-1</sup>), altura (intensidade por unidade arbitrária), área (cm<sup>-1</sup>) e a largura a meia altura (FWHM) (cm<sup>-1</sup>) das bandas existentes nas amostras (APÊNDICE F). Os dados calculados dos espectros são expostos no (APÊNDICE F e G). Na Figura 72, constam os espectros e as respectivas bandas reconhecidas. Dentre elas, foram identificados os picos de primeira ordem: D1, G (Figura 71B) e na segunda ordem S1, S2, S2'e S4 (Figura 71C).

A análise dos espectros Raman da grafita mostraram que, em todos os espectros observados, a banda G apresenta picos bem definidos, agudos e com diferentes intensidades (unidades arbitrárias: a.u). Esta banda (G), consiste na principal característica de grafita, sua assinatura espectral. A banda D, e seus derivados (D1, D2, D3 e D4), estão relacionadas a defeitos internos à estrutura do cristal de grafita. Não foram identificados picos na banda D2, bem como os picos D3 e D4, pois estes dois últimos indicam as bandas de grafita com baixa cristalinidade (NEMANICH & SOLIN, 1979).



Legenda: A) Deslocamento Raman com destaque das regiões de primeira e segunda ordem e seus respectivos picos calculados; B) Bandas D1 e G; C) Bandas de segunda ordem: S1, S2, S2' e S4 presentes na amostra. Fonte: A autora, 2021.

A banda S2 (~2700 cm<sup>-1</sup>) (Figura 71C) contém um pico secundário denominado S2' com valor muito próximo ao S2. Segundo Zhang & Santosh, (2019), a banda S2 e seu pico secundário S2', não ocorrem em todos os tipos de grafita, mas estão presentes em amostras com elevado grau de cristalinidade. Esta banda foi observada em todas as amostras, ocorrendo de forma bem definida, centradas em média de 2724,1 cm<sup>-1</sup> (S2) e em 2689,9 cm<sup>-1</sup> (S2') (APÊNDICE F).



Figura 72 - Espectros do deslocamento Raman das amostras investigadas.

Legenda: Em cada amostra analisada, foram medidas duas regiões distintas, diferenciadas pelos espectros azul e vermelho. Fonte: A autora, 2020.

A presença da banda S2'e a ausência da banda S3, de acordo com os resultados observados em Zhang & Santosh (2019), indicam que estas características correspondem com o alto grau de grafitização. Este mesmo autor ressalta que os picos proeminentes de segunda ordem (S1, S2, S3 e S4), estão relacionados com a intensidade do grau metamórfico.

Apesar das equações de Busemann *et al.* (2007) e Cody *et al.* (2008) serem baseadas para cálculos de temperatura e picos metamórficos em meteoritos, este método foi aplicado nos depósitos de grafita no norte da China (YAN *et al.*, 2020) que obtiveram resultados coerentes com o grau metamórfico das rochas encaixantes, atingindo altas temperaturas (até fácies granulito) registradas nos cristais de grafita.

Com relação a banda D1, as amostras JG33 a1, JG-16 a1 e JG-16 a2 apresentaram medidas de intensidade muitíssimo baixas ou praticamente ausentes. Consequentemente, estas mesmas amostras apresentaram as maiores temperaturas calculadas (Tabela 17) e (APÊNDICE G). Assim como, estas amostras apresentaram os menores valores da largura a meia altura (FWHM) e intensidade R1. Para calcular os valores de temperatura expostos da Tabela 14, foram utilizados os valores de largura total à meia altura FWHM (cm<sup>-1</sup>), extraídos das bandas D1 de cada amostra, de acordo com as fórmulas detalhadas na seção de Metodologia (1.7).

As temperaturas obtidas, são características de fácies anfibolito superior a granulito, que correspondem ao grau metamórfico dos ortogranulitos do Complexo Juiz de Fora e podem ter contribuído nos processos de migmatização, com a formação de leucossomas provenientes do pacote metapelítico.

Amostra	Posição central do pico (cm <sup>-1</sup> )		Valor do pico (u.a.)		FWHM (cm <sup>-1</sup> )		Intensidade R1	temperatura do pico metamórfico em °C	
	D1	G	D1	G	D1	G	(D1/0)	fórmula 1	fórmula 2
JG-14 a1	1352,43	1583,4	3,8	270,4	45,2	16,43	0,014	719,2	767,2
JG-14 a2	1352,3	1583,2	4,4	191,0	45,9	15,12	0,023	716,3	765,3
JG-16 a1	1350,0	1583,2	3,2	367,8	36,34	14,01	0,009	757,7	792,7
JG-16 a2	1347,7	1583,7	0,8	292,7	32,3	13,62	0,003	775,6	804,3
JG-61 a1	1350,8	1583,3	10,8	394,6	45,42	14,80	0,027	718,1	766,5
JG-61 a2	1351,4	1583,2	3,9	228,8	44,3	15,13	0,017	723,0	769,8
JG-33 a1	1353,9	1583,7	1,6	490,8	35,4	13,50	0,003	762,0	795,5
JG-33 a2	1351,1	1583,7	5,6	367,8	43,4	14,03	0,015	726,8	772,3
média	1351,195	1583,431	4,3	325,49	41,024	14,58	0,014	737,3	779,2

Tabela 14 - Parâmetros utilizados para cálculo de temperatura da grafita por espectroscopia Raman.

Legenda: As amostras com destaque em negrito apresentam as maiores temperaturas e menores valores de intensidade R1. Os dados destacados em negrito correspondem às amostras com maiores valores de temperatura. Fonte: A autora, 2021.

A intensidade das razões D1/G (R1) resultaram em valores entre 0,003 a 0,027, com média 0,014. Os dados plotados no gráfico contendo a relação R1 versus Banda G (Figura 73), evidenciam que os pontos JG-33 e JG-16 contém os menores valores de R1 em comparação com as demais amostras. Estas mesmas amostras apresentaram as maiores temperaturas calculadas pelo espalhamento Raman (Tabela 14).



Figura 73 - Razão entre a intensidade R1 e a banda G obtidos pela espectroscopia Raman nas amostras investigadas.

Fonte: A autora, 2021.

## 5.7 Isótopos estáveis de carbono

Com intuito de investigar a fonte do carbono que formou a grafita no sillimanitagranada-biotita gnaisse, foram analisadas as razões isotópicas de carbono dos cristais de grafita das amostras JG-14A, JG-16 e JG-61. Os resultados das análises dos isótopos  $^{13}C/^{12}C$ obtidas no LGQM – Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (APÊNDICE H), são apresentados na Tabela 15:

Tabela 15 - Resultados da razão dos isótopos estáveis de carbono das amostras analisadas

Amostra	JG-14a	JG-16	JG-61
<sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C (%	-20,711	-19,990	-17,291
C/ C (/0	-20,527	-18,220	-17,256
média	-20,619	-19,105	-17,2735

Fonte: A autora, 2021.

As amostras apresentaram razões que variam entre  $\delta^{13}C = -20,711$  a -17,256 ‰ (Figura 74), que correspondem à fonte de carbono biogênico. De acordo com o levantamento bibliográfico, estes valores estão dentro da faixa de valores para fontes de carbono biogênico (LUQUE *et al.*, 2012; HOEFS (2018). A amostra JG-14A, apresenta os valores de isótopos mais leves do total amostrado, dentro da margem do limite para fonte biogênica, assim como foi observado para a amostra JG-16, contendo valores muito próximo a -20 ‰, no limite deste parâmetro biogênico (Figura 74). No entanto, de acordo com os dados compilados de Fragomeni (2011), a amostra JG-61, que apresenta os valores razoavelmente mais próximos de 0 ‰, na faixa de  $\delta^{13}C = -17,2$ ‰, saindo da margem (faixa) biogênica.



Figura 74 - Valores dos isótopos de carbono obtidos neste estudo e faixa de valores para fontes de carbono possíveis.

O ponto JG-61 (Figura 75), referente a análise JG-61, exibe porções ricas em feldspato e uma quantidade de quartzo maior em relação ao restante do afloramento, podendo se tratar de fluidos com carbono de origem abiogênica.

Fonte: Adaptado de Fragomeni, 2011.



Fonte: A autora, 2020.
Legenda: A) Exposição do afloramento contendo destaque em amarelo para possível *boudin*; B) Destaque da porção do afloramento mais enriquecida com quartzo.

# 6 DISCUSSÕES

# 6.1 Geologia local

Na porção nordeste da área de estudos, observou-se uma maior exposição de pontos com grafita. Isto se deve por que o possível "horizonte ou camada" com ocorrências de indícios de grafita segue nesta mesma direção. Nesta área, não foi possível realizar um perfil perpendicular em campo, devido à dificuldade de acesso aos afloramentos, causada pela alta declividade local. No entanto, os afloramentos estudados encontrarem-se paralelos ao rio que atravessa o Distrito de Santa Isabel do Rio Preto – RJ, e seguem na direção (NE-SW) deste Distrito. (Figura 76).

Figura 76 – Estrada ao longo dos pontos da porção nordeste da área de estudo.



Fonte: A autora, 2020.

Nesta parte da área de estudos, a unidade que consta no mapa de Heilbron *et al.*, 2007 está mapeada como predomínio do biotita gnaisse bandado, porém, foi notada a presença de grafita em diversos pontos nesta região, contendo afloramento intensamente intemperisados.

#### 6.2 Petrografia do sillimanita-granada-biotita gnaisse com grafita

Conforme observado na descrição petrográfica da rocha hospedeira da grafita, é possível que existam duas gerações de formação deste mineral. A primeira está relacionada com o evento de maior temperatura, que atingiu o pico metamórfico resultando na formação de sillimanita e grafita em equilíbrio com biotita. O segundo possível evento, se deu com a recristalização de K-feldspato contendo inclusões de grafita, estando relacionado possivelmente a um evento de descompressão isotérmica após o pico metamórfico no Brasiliano (Nogueira *et al.*, 2004). Estes autores investigaram as inclusões fluidas das rochas supracrustais do Domínio Juiz de Fora e seu embasamento, obtendo valores de 92 a 100% de  $CO_2$  nas inclusões dos metassedimentos e pico metamórfico entre 6 e 8kb e 750°C a 800°C.

# 6.3 Aerogeofísica

Sobre os dados aerogeofísicos, apesar da qualidade dos dados ser adequada para investigação regional das rochas, neste trabalho demonstrou-se efetivo para a identificação dos alvos da pesquisa, porém, não apresenta a resolução adequada um nível de detalhe que defina algum horizonte relacionada as rochas contendo grafita. O relatório de informes minerais da CPRM (Sousa & Matos, 2020) recomenda também a utilização de dados eletromagnéticos do domínio da frequência aéreos e terrestres para a pesquisa de alvos com potencial, para refinar os dados apresentados na campanha de gamaespectrometria.

#### 6.4 Flotação

A respeito do processo de flotação executado, este resultou em diversas impurezas de silicatos e argilominerais que dificultaram a concentração da grafita. Nestes testes, observamos a dificuldade de desagregação do material junto a grafita, gerando perdas e diminuindo a quantidade de grafita no concentrado. Os reagentes utilizados para esta flotação foram querosene agindo como coletor e MIBC (metil-isso-butil-carbinol), como espumante.

Tais reagentes são frequentemente empregados na flotação de grafita (Ribeiro, 2016). Em uma segunda tentativa, adicionamos silicato de sódio como espumante, para atuar como depressor dos silicatos presentes na amostra, mas não houve diferença no concentrado, pois a amostra continuou com grande quantidade de impurezas como nos testes anteriores.

#### 6.5 **Difratometria de raios X**

A difratometria de raios X foi feita com a amostra do concentrado obtido na flotação. O método de preparação utilizado (método do pó), favoreceu a orientação dos minerais. Consequentemente, alguns minerais mantiveram a mesma orientação durante a montagem, como os silicatos quartzo e micas, que coincidiram com os picos de grafita, dificultando a identificação deste mineral no espectro. Para obter melhores resultados, as amostras necessitam ser preparadas com a menor orientação possível das fases minerais, na tentativa de melhorar a contagem dos picos e tentar obter uma análise quantitativa com a aplicação do método de Rietveld. Uma outra alternativa para melhorar a quantificação da grafita por meio de difratometria de raios X, é abordada no trabalho de Yan *et al.* (2020), onde os autores realizaram a comparação dos difratogramas antes e após o ataque químico com HF e HCl na amostra com grafita. Após a digestão dos ácidos, a amostra apresentou uma boa exibição e intensidade do pico com direção (002) da grafita, que foi utilizada como parâmetro para cálculo de temperatura do mineral (YAN *et al.*, 2020).

# 6.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman de grafita investigados neste trabalho são similares aos espectros obtidos em Belém (2006); Zhang & Santosh (2019); Yan *et al.* (2020), notados por apresentar picos bem definidos nas bandas D1, G, S1, S2 e S4. As intensidades das razões D1/G (R1) calculadas neste trabalho resultaram na média de 0,014. Comparando-se aos valores obtidos em Zhang & Santosh (2019), os valores obtidos para R1 menores que (<0,5) calculados a partir dos depósitos chineses de grafita, indicam alto grau de grafitização. Valores maiores

que (>0,5), indicam um grau de grafitização relativamente baixo (ZHANG & SANTOSH, 2019), implicando em grafita com baixa cristalinidade.

A banda D (D1, D2, D3 e D4), é caracterizada por exibir os defeitos dos planos cristalinos e presença de outros átomos no cristal (BENY-BASSEZ & ROUZAUD, 1984). Esta banda é progressivamente removida conforme o processo de grafitização evolui, permitindo um rearranjo e maior organização cristalina, podendo atingir a ordem triperiódica do mineral (BENY-BASSEZ & ROUZAUD, 1984). Nas amostras analisadas, as bandas D2, D3 e D4 estão ausentes, e a banda D1 foi identificada em todas as amostras e com baixas intensidades, em algumas amostras é quase ausente. Estas observações também indicam alto grau de cristalinidade e elevado grau metamórfico, de acordo com Beyssac *et al.* (2002b) e demonstrado em Rantitsch *et al.* (2016); Zhang & Santosh (2019).

Devido as medidas de espectroscopia Raman terem sido efetuadas em duas regiões distintas de um mesmo grão, pode-se observar que há distinção na cristalinidade de acordo com a posição medida. As ocorrências de imperfeições da banda D1, também foi observada em Miranda *et al.* (2019), onde exibiu diferentes pontos com medidas de espectroscopia Raman e seus respectivos espectros medidos. Neste trabalho, os espectros extraídos da superfície de uma amostra de grafita da região de Itapecerica, Minas Gerais, revelaram a ocorrência das bandas D1, D2 e D3 e a ausência destas de acordo com a posição dos pontos (Miranda *et al.*, 2019).

O aparecimento da banda S2' foi analisado como indicativo de alto grau de grafitização por Zhang & Santosh (2019), da mesma forma que ocorre nas amostras investigadas neste trabalho. Os cálculos de temperaturas aplicados neste trabalho, também foram executados no trabalho de Yan *et al.* (2020), no entanto, os autores acrescentaram a utilização de parâmetros dos cristais de grafita por meio DRX com os geotermômetros obtidos por espectroscopia Raman.

# 6.7 Isótopos estáveis de carbono

Sobre os resultados dos isótopos estáveis de carbono das amostras, estes indicam fonte biogênica, segundo as faixas de assinaturas obtidas em (LUQUE *et al.*, 2012; HOEFS, 2018), foi possível observar que as amostras apresentadas acima, cuja razão isotópica varia entre  $\delta^{13}C = -20,711$  à -17,256 ‰, correspondem à assinatura biogênica (Figura 77).



Figura 77 - Variações dos valores referentes às assinaturas (fontes) de isótopos estáveis de carbono.

Legenda: A) Assinaturas de carbono obtidas em Luque *et al.*, 2012; B) Fontes de reservatório de carbono extraídas de Hoefs (2018). Fonte: Extraído de Luque *et al.* (2012) e Hoefs (2018).

Também foi realizada a comparação dos dados obtidos nesta dissertação, com as variações de assinaturas compiladas por Fragomeni (2011) e Crawford & Valley (1990) (Figura 78). De acordo com Fragomeni (2011), a margem de carbono biogênico é de -30 a -20 ‰, de fontes magmáticas varia entre -7 ‰ a -5 ‰ e de sedimentos carbonáticos em -9,7 a 0 ‰. Crawford & Valley (1990) apresentam assinaturas de fontes biogênicas e carbonatos variando entre  $\delta^{13}$ C = -29,6 a -8,9 ‰. Dentre as amostras analisadas na área de estudo, a amostra JG-14A, é a que apresenta as razões de isótopos mais precisa para fonte biogênica. As amostras JG-16 e JG-61, exibem valores próximos a de  $\delta^{13}$ C = -20 ‰, que consistem em razões sutilmente mais pesadas de isótopos de carbono do que a amostra JG-14A. É possível que a grafita formada nestas rochas possam conter mistura de distintas fontes de carbono, contendo uma pequena fração de carbono abiogênico (mais pesado), proveniente de rochas carbonáticas (calcissilicáticas) ou fluidos derivados por descarbonatação, de fontes distantes (mantélicas?) durante o metamorfismo regional progressivo.



Figura 78 - Assinaturas de razões isotópicas estáveis de carbono e respectivas fontes.

Os gnaisses investigados em Crawford & Valley (1990) apresentam assinatura de mistura de fontes biogênica com carbonatos (Figura 78). Os gnaisses analisados ocorrem intercalados em mármores no sudeste da Pennsylvania (Estados Unidos da América), em Honey Brook Upland (CRAWFORD & VALLEY, 1990). A grafita formada nestes gnaisses foi gerada a partir de lamas ricas em material orgânico e carbonatos, associados a pegmatitos, em fácies anfibolito superior a granulito inferior (CRAWFORD & VALLEY, 1990). Estes gnaisses apresentam semelhanças no grau metamórfico, porém na área de estudos não foram observados níveis ricos em carbonatos, mas sim, centimétricos *boudins* de rochas calcissilicáticas que poderiam ter contribuído como fontes de carbono para a formação de grafita.

Huff & Nabelek (2007) realizam análises em rochas metapelíticas localizadas em Black Hills, em Dakota Sul (EUA) (Figura 77A). De acordo com os autores, a assinaturas obtidas entre  $\delta^{13}C = -14,4$  a -22,8 ‰, correspondem a fluidos gerados predominantemente por material orgânico, maturados durante o metamorfismo, bem como pela desidratação de filossilicatos e descarbonatação de rochas calcissilicáticas (HUFF & NABELEK, 2007).

No depósitos Chineses, a grafita de origem biogênica é encontrada em cinturões metamórficos Paleoproterozoicos de médio a alto grau metamórfico, em larga escala nos arredores da bacia de Qaidam (YAN *et al.*, 2020). Em Yang *et al.* (2014), a grafita

disseminada ao longo da foliação que ocorre em depósitos *stratabound* contém assinatura de isótopos de carbono negativa aproximadamente de ca. –25.5‰.

No Brasil, existem registros de grafita de origem biogênica singenética e epigenética ( $\delta^{13}$ C entre -30 e 20‰), na Província Borborema, no Distrito de Aracoiába-Baturité (Ceará) (FRAGOMENI, 2011; FRAGOMENI & PEREIRA, 2013). As rochas deste Distrito também correspondem à uma sequência supracrustal paraderivada, mas depositadas em talude continental, que são interpretadas como parte restante de uma zona de sutura oceânica entre os blocos Baturité e Caio Prado, no ciclo Brasiliano.

Na região de Marangatu, na área da Fazenda Vista Alegre, Guimarães (2011) obteve assinatura isotópica de  $\delta^{13}$ C no valor de -18,202 ‰, concluindo também origem biogênica singenética, relacionadas à Faixa Khondalítica Marangatu (Pereira & Guimarães, 2012).

# 6.8 Relações entre cristalinidade e fonte de carbono da grafita utilizando a espectroscopia Raman e isótopos estáveis de carbono

A aplicação da espectroscopia Raman na investigação da cristalinidade da grafita pode ser usada para monitorar o grau de grafitização da amostra, com base nos parâmetros de defeitos cristalinos (Banda D) e demais bandas características do mineral (Beyssac *et al.*, 2002a,b). O grau de grafitização pode indicar a temperatura do metamorfismo ocorrido, podendo ser utilizada como ferramenta de investigação térmica durante sua evolução e petrologia metamórfica (Beyssac *et al.*, 2002a, b; Kosacov *et al.*, 2020).

Os isótopos de carbono fornecem informações sobre o tipo de reservatório de carbono que formaram a grafita, que também pode estar associado ao tipo de processo geológico que transportou o carbono e/ou fluidos ricos em carbono (metamórfico, mantélico, hidrotermal, orgânico, carbonático, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Conforme demonstrado em Neubeck *et al.* (2020) (Figura 79), a origem da mineralização da grafita foi investigada com base na análise de isótopos de carbono e suas respectivas temperaturas de formação, utilizando a espectroscopia Raman para cálculo termométricos. Os autores acima concluíram que, a grafita da Mina de *Los Pobres* (Ronda, Espanha), foi formada em três gerações distintas (magmática, metamórfica e hidrotermal), e em cada uma foi associada um tipo de grafita, com base no aumento da temperatura e nível de cristalinidade dos cristais (Neubeck *et al.*, 2020).



Figura 79 - Tipos de grafita e respectivas temperaturas de formação e fonte de isótopos.

Fonte: Extraído de Neubeck et al. (2020).

As informações obtidas na Figura 90, com relação à grafita *flake* apresentam semelhanças aos dados obtidos nesta dissertação. Na figura do trabalho de Neubeck *et al.* (2020), o mineral foi formado em temperaturas elevadas, acima de 600°C, em ambiente redutor, com carbono proveniente de material orgânico mas com possibilidade de contaminação de carbono de outro reservatório. Nesta dissertação, as assinaturas dos isótopos estáveis de carbono obtidas, consitem em assinatura majoritariamente biogênica, além das temperaturas elevadas por meio da espectroscopia Raman. Assim como a formação dos metassedimentos e metapelitos em porções distais da Megassequência Andrelândia, indicam ambiente redutor, que possibilitou a preservação da matéria orgânica durante a sedimentação.

# CONCLUSÕES

No geral, a concentração de grafita nos metapelitos investigados é muito variável, podendo atingir cerca de 2% em alguns pontos restritos, com destaque para os afloramentos JG-14, JG-16, JG-61, JG-46 e JG-77. Na maioria dos pontos visitados, os *flakes* são muito dispersos, devido a distribuição do mineral nestas rochas não se mostrar de forma homogênea ou em uma camada específica. No entanto, pode-se notar que, os pontos destas ocorrências, seguem o alinhamento do *trend* regional das rochas, com direção NE-SW, formando duas sequências de pontos nesta mesma direção.

A grafita apresenta-se como cristais bem definidos, com granulometrias que podem ser aplicadas em diversas setores da indústria. Os diferentes hábitos dos cristais refletem impurezas que ocorrem junto ao mineral, podendo gerar dificuldades na flotação, mas ao mesmo tempo favorecem o desplacamento do mineral em camadas mais finas, facilitando a exfoliação das camadas deste mineral.

Os testes de flotação não foram amplamente satisfatórios, mas poderiam ser melhorados com a adequação dos processos de desagregação e dos reagentes (coletores e espumantes). O mesmo se aplica aos resultados de difratometria de raios X, que poderiam ser melhorados, seguindo a preparação quantitativa e aplicando método de Rietveld.

Os espectros Raman de primeira e segunda ordem demonstram que os cristais de grafita apresentam espectro característico para alto grau de cristalinidade e de grafitização (R1 <0,5), refletindo diretamente o grau metamórfico ao qual foram submetidos e sobre as rochas encaixantes, em fácies granulito. As temperaturas calculadas por este método, indicaram que quanto menor o valor de FWHM calculado, a partir do espectro da banda D1, maiores temperaturas são obtidas. A análise por espectroscopia Raman em cristais de grafita, podem contribuir para futuros estudos relacionados aos processos de caracterização metamórfica envolvidos na formação destes metassedimentos.

Os dados aerogeofísicos corresponderam bem na identificação de rochas metassedimentares, com destaque para as rochas de natureza mais metapelítica evidenciadas pelas elevadas contagens de eTh (ppm) e correlação com eU (ppm). Apesar da aerogeofísica utilizada não ter a resolução mais adequada para a investigação em detalhes das rochas, esta pode identificar diferentes contrastes litológicos, auxiliando na interpretação do conjunto das rochas envolvidas e sua dinâmica geomorfológica.

Com relação a avaliação do grau de alteração das rochas, quanto mais laterizadas, mais facilmente a grafita é liberada e consequentemente extraída da rocha, devido este mineral permanecer estável aos processos de intemperismo, sendo facilmente visualizado nas amostras de solo e rochas decompostas. Em contrapartida, durante o processo de concentração mineral (flotação da grafita), uma expressiva fração de argilominerais (material fino) flota juntamente com o mineral de interesse, dificultando a concentração, sendo necessário recorrer a outros métodos para lixiviação destas impurezas a fim de obter maiores concentrações do mineral.

Com base em todas as observações de campo obtidas, amostras de rocha, análise dos cristais em lupa e petrografia, é provável que a grafita, pelo menos em grande parte, tenha origem singenética, formada pelo processo de grafitização durante o progressivo metamorfismo regional de alto grau. Os cristais estão disseminados nos metapelitos, ora concordantes com a foliação de melanossomas ricos em biotita, ou nos leucossomas junto com porfiroblastos de granada e feldspato. Até o momento não foram encontrados veios de quartzo contendo grafita que pudessem indicar uma origem epignética (hidrotermal), formando grafita do tipo *lump*.

Sobre os resultados dos isótopos estáveis de carbono das amostras, estes indicaram fonte biogênica, cuja razão isotópica varia entre  $\delta^{13}C = -20,711$  a -17,256 ‰, podendo conter alguma fração de mistura de fontes inorgânicas na amostra com valor próximo a -17‰.

Nas observações petrográficas, a grafita apresenta inclusões de monazita, que poderiam auxiliar na identificação da idade mínima da formação deste mineral. A formação da grafita no sillimanita-granada-biotita gnaisse, indica equilíbrio com fases minerais de alta temperatura. Esta, está associada com fluidos ricos em K-feldspato e quartzo, além de ocorrem em contato com a biotita na foliação, gerando dúvida em respeito à quais fases de cristalização estariam associadas a geração deste mineral.

Recomenda-se realizar análises de geotermobarometria nas rochas portadoras de grafita para obter parâmetros de temperatura mais precisos e realizar uma comparação com as temperaturas obtidas pela espectroscopia Raman, a fim de avaliar a sensibilidade e precisão do geotermômetro utilizado neste trabalho. Também é sugerido maiores análises de isótopos estáveis de carbono para as diferentes bandamentos composicionais, a fim de avaliar se há homogeneidade das assinaturas, ou de fato estas apresentam os mesmos padrões de origem do carbono.

# REFERÊNCIAS

ALKMIN, F.F. Geological background: A tectonic panorama of Brazil. In: Vieira et al. (eds): Landscapes and Landforms of Brazil. World Geomorphological Landscapes, Springer, p. 9–17. 2015.

ALMEIDA, F. F. M. Origem e Evolução da plataforma brasileira. Rio de Janeiro, DNPM, 36 p. (Boletim 241), 1967.

ALMEIDA, F. F. M. O Cráton do São Francisco. Revista Brasileira de Geociências, 7:349-364, 2017.

ALMEIDA, J.C.H., TUPINAMBÁ, M. Geometric and kinematic analysis at the Central Tectonic Boundary of the Ribeira Belt, southeastern Brazil. In: CONG. BRAS. GEOL., 40, Belo Horizonte. Anais... Belo Horizonte: SBG, 1998, v. 1, p. 32. 1998.

ALOS PALSAR. <u>ASF DAAC</u> 2015, ALOS PALSAR Radiometric Terrain Corrected Hi res; Includes Material © JAXA/METI 2007. Acessado por <u>ASF DAAC</u> em 25 junho de 2020. DOI: <u>https://doi.org/10.5067/JBYK3J6HFSVF</u>.

BENFEITA, J. V. E. Potencial em grafita dos terrenos Khondalíticos do Estado do Rio de Janeiro. A faixa de gnaisse com grafita da região de Barra Mansa e Volta Redonda. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação Geociência, Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 84p. 2020.

BASTOS, L.P.H. Geoquímica orgânica e isótopos estáveis aplicados à caracterização de ambientes hipersalinos: estudos de depósitos Permiano e Aptiano-Albiano do registro geológico brasileiro. Tese de Doutorado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2021.

BELEM, J. Caracterização Mineralógica, Física e Termobarométrica de Minérios de Grafita da Província Grafítica Bahia-Minas. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais.180 p. 2006.

BELÉM, JULIA. Grafita. In: PEDROSA-SOARES, Antonio Carlos; VOLL, Eliane; CUNHA, Edson Campos (coordenadores). Recursos Minerais de Minas Gerais On Line: Síntese do conhecimento sobre as riquezas minerais, história geológica, meio ambiente e mineração de Minas Gerais. Belo Horizonte: Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMIG). 2018. Acesso em 06 jan. 2020.

BENY-BASSEZ C, ROUZAUD JN. Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectroscopy. ScanningElectron Microsc 119–132. 1985.

BEYSSAC, O.; GOFFÉ, B.; CHOPIN, C.; ROUZAUD, J.N. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: A new geothermometer: Journal of Metamorphic Geology, v. 20, p. 859–871. doi:10.1046/j.1525-1314.2002.00408.x. 2002a.

BEYSSAC, O.; ROUZAUD, J.N.; GOFFÉ, B.; BRUNET, F.; CHOPIN, C. Graphitization in a high pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study. Contributions to Mineralogy & Petrology 143 (1), 19–31. 2002b.

BEYSSAC, O., & RUMBLE, D. Graphitic carbon: A ubiquitous, diverse, and useful geomaterial: Elements, v.10, p. 415–420. doi:10.2113/gselements.10.6.415. 2014.

BIZZI, L.A., SCHOBBENHAUS, C., VIDOTTI, R. M., GONÇALVEZ, J.H. Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: textos, mapas & SIG: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 692p. 2003.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Plano Nacional de Mineração 2030. Brasília: MME, 2010.

BRITO, H., B.S., PIUMBINI, J.S.M DA LUZ, E.M.D., NASCIMENTO, E. M. D. Caracterização e prospecção de grafita do Complexo Jequitinhonha. Geologia USP, Série Científica, São Paulo, v.187, n.1, p.67-84. 2018.

BUSECK, P.; BEYSSAC, O. From Organic Matter to Graphite: Graphitization. Elements, v. 10, n. 6, p. 421-426, 2014.

BUSEMANN, H., ALEXANDER, M.O., NITTLER, L.R.. Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microRaman spectroscopy. Meteoritics & Planetary Science 42, 1387–1416. 2007.

CPRM - Projeto Aerogeofísico Rio de Janeiro. Relatório Final do Levantamento e processamento dos dados magnetométricos e gamaespectrométricos. Prospector Aerolevantamentos e Sistemas Ltda. Volume I. CPRM Programa Geologia do Brasil PGB. 2012.

CPRM - Projeto Aerogeofísico São José Dos Campos – Resende. Relatório Final do Levantamento e processamento dos dados magnetométricos e gamaespectrométricos. Microsurvey Aerogeofísica e Consultoria Científica Ltda. Volume I. CPRM Programa Geologia do Brasil PGB. 2013.

CODY, G. D., ALEXANDER, C.M.O., YABUTA, H., KILCOYNE, A. L. D., ARAKI, T., ADE, H., DERA, P., FOGEL, M., MILITZER, B., MYSEN, B. O. Organic thermometry for chondritic parent bodies. Earth & Planetary Science Letters 272, 446-455. 2008.

COELHO, R.M. & CHAVES, A.O. Pressure-temperature-time path of Paleoproterozoic khondalites from Claudio shear zone (southern São Francisco craton, Brazil): Links with khondalite belt of the North China craton. Journal of South American Earth Sciences, 94, p.102250. 2019.

CONDIE, K.C., BORYTA, M.D., LIU, J., QIAN, X. The Origen of khondalites: Geochemical evidence from the Archean to early Proterozoic granulite belt in the North China craton. Precambrian Research, 59 (3-4): 207-223. 1992.

COSTA, M. R.A. & RAPOSO, F.O. Projeto Carta Geológica do Estado do Rio de Janeiro. Folhas de Santa Rita de Jacutinga, Nossa Senhora do Amparo e Rio Preto. Escala 1:50.000. Rio de Janeiro. Departamento de Recursos Minerais - DRM, Serviço Geológico do Estado do Rio de Janeiro. 1983.

CHIARINI, M.F.N.; OLIVEIRA, A.C.; OLIVEIRA, R.G., PINTO, L.G.R.; DE SORDI, D.A.; ANDRADE, J.B.F. e CORREA, R.T. Proposição de métodos de representação e de interpretações de aerogamaespectrometria e aeromagnetometria, CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Relatório interno. 29pp. 2013.

CRAWFORD, W.; VALLEY, J. Origin of graphite in the Pickering gneiss and the Franklin marble, Honey Brook Upland, Pennsylvania Piedmont. Geological Society of America Bulletin, v. 102, n. 6, p. 807-811. 1990.

DARDENNE, M. A.; SCHOBBENHAUS, C. Metalogênese do Brasil, Brasília: Editora Universidade de Brasília, 392 p. 2001.

DIAS, T. G. Caracterização geoquímica e geocronológica do Complexo Jequitinhonha na área-tipo, Orógeno Araçuaí. Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte, MG. Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal de Minas Gerais, 120p. 2012.

DICKSON, B. L., & SCOTT, K. M. Interpretation of aerial gamma-ray surveys-adding the geochemical factors. AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics, 17, p. 187-200. 1997.

DISSANAYAKE, C. B., ROHANA, C., BOUDOU, J. P. Biogenic Graphite as a Potencial Geomarker: Application to Continental Reconstructions of Pan-African Gondwana Terrains Gondwana Research. [S;1.], v.3, n. 2, p. 405-413. 2000.

DODD, M. S.; PAPINEAU, D.; SHE, Z.; MANIKYAMBA, C.; WAN, Y.; O'NEIL, J.; KARHU, J.A.; RIZO, H.; PIRAJNO, F. Widespread occurrences of variably crystalline 13C-depleted graphitic carbon in banded iron formations. Earth and Planetary Science Letters, 512, 163-174. <u>https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.01.054</u>. 2019.

DUARTE, B.P. Evolução tectônica dos ortognaisses dos Complexos Juiz de Fora e Mantiqueira na região de Juiz de Fora, M.G.: Geologia, petrologia e geoquímica. Inst.de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutoramento 284pp. 1998.

DUARTE, B. P.; HEILBRON, M.; CAMPOS NETO, M.C. Granulite/Charnockite from the Juiz de For a Domain, Central Segment of Brasiliano Ribeira Belt. Revista Brasileira de Geociências. São Paulo. 30(3): 358-362. 2000.

DUTRA, A.C.D. Metalogenia em terrenos de alto grau: Contexto Geológico e Propostas para o modelo de geração das mineralizações sulfetadas de Rio Claro, RJ. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Análises de Bacias e Faixas Móveis, Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 124p. 2013.

GUIMARÃES, P. V. Contexto Geológico – Geotectônico da Faixa Manganesífera – Grafitosa localizada entre Itaperuna (RJ) e Volta Grande (MG). Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Análises de Bacias e Faixas Móveis, Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 111p. 2011.

GARRETT, A.B. Carbon14 dating: Willard F. Libby. Journal of Chemical Education 40 (2), 76. 1963.

GEOSGB (2019). Dados, Informações e Produtos do Serviço Geológico do Brasil. Disponível em <<u>http://geosgb.cprm.gov.br></u>. Acesso em: agos/2019.

GOLUBICS., KRUMBEIN, W., SCHNEIDER, J. The carbon cycle. In: Trudinger, P.A., Swaine, D.J. (Eds.), Biogeochemical Cycling of Mineral-Forming Elements. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 29–45. 1979

FRAGOMENI, P.R. Levantamento e estudo das ocorrências de grafita do Distrito Grafitífero Aracoiába-Baturité, CE. Tese de Doutorado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 114p. 2011.

FRAGOMENI, P. R. P.; PEREIRA, R. M. The grafite mineralization in the Aracoiába-Baturité District (CE): geotectonic and metallogenetic implications. Brazilian Journal of Geology, 43 (2): 223-234, jun, 2013.

FERREIRA, F.J.F., WEIHERMANN, J.D., BARÃO, L.M., FEDALTO, G., CASTRO, L.G., STEVANATO, R. Tópicos especiais em Cartografia Geológica. Edição 2, capítulo: Gamaespectrometria Aérea e sua aplicação na Cartografia Geológica. Editor: Rubens José Nadalin, pp 303-334. 2016.

HASUI, Y. A grande Colisão Pré-Cambriana do sudeste brasileira e a estruturação regional. São Paulo, UNESP, Geociências, v.29, n, 2. p.141-169. 2010.

HEIDER, M.Sumário Brasileiro Mineral 2018 – Grafita Natural. ANM – Agência Nacional de Mineração, Sede: Brasília, 2018.

HEILBRON, M., MOHRIAK, W., VALERIANO, C.M., MILANI, E., ALMEIDA, J.C.H., TUPINAMBÁ, M. From collision to extension: the roots of the South-eastern continental margin of Brazil. In: Talwani, Mohriak (Eds.), Atlantic Rifts and Continental Margin. AGU Geophysical Monograph Series, vol. 115, 354 pp. 2000.

HEILBRON, M., PEDROSA-SOARES, A.C., CAMPOS-NETO, M., SILVA, L.C., TROUW, R.A., JANASI, V. A província Mantiqueira. In: V. Mantesso, A, Bartorelli, C.D.R. Carneiro, B.B. Brito Neves (eds.). Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. Editora Beca, São Paulo, p. 203-235, 2004.

HEILBRON, M., VALERIANO, C., ALMEIDA, J. C. H., TUPINAMBÁ, M., NOGUEIRA, J. R., JUNHO, M.C., ROIG, H., MEDEIROS, R., EIRADO, L. G., RIBEIRO, A., PACIULLO, F., TROUW, R., SILVA. R.R., RAMOS, R., GUEDES, E., VALENÇA, J., TOLETO, C., COSTA, I., OLIVEIRA, I. Mapa Geológico, Folha Santa Rita do Jacutinga: SF-23-Z-A-II., escala 1:100.000, Rio de Janeiro: UERJ, CPRM. 2007a.

HEILBRON, M.; ALMEIDA, J.C.H; EIRADO SILVA, L.G.; PALERMO, N.; TUPINAMBÁ, M.; DUARTE, B.P.; VALLADARES, C.; RAMOS, R.; SANSON, M.; GUEDES, E.; GONTIJO, A.; NOGUEIRA, J.R.; VALERIANO, C.; RIBEIRO, A.; RAGATKY, C.D.; MIRANDA, A.; SANCHES, L.; MELO, C.L.; ROIG, H.L.; DIOS, F.B.; FERNÁNDES, G.; NEVES, A.; GUIMARÃES, P.; DOURADO, F.; LACERDA, V.G. Programa Geologia do Brasil: nota explicativa das folhas de Santa Rita do Jacutinga (SF-23-Z-A-II); Barra do Piraí (SF-23-Z-A-III); Volta Redonda (SF-23-Z-A-V) e Angra dos Reis (SF-23-Z-C-III). Rio de Janeiro/Minas Gerais: UERJ/CPRM. 2007b.

HEILBRON, M. Evolução tectonometamórfica da seção Bom Jardim de Minas (MG) - Barra do Piraí (RJ). Setor central da Faixa Ribeira. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 268 p.1993.

HEILBRON, M., VALERIANO, C.M., TASSINARI C.C.G., ALMEIDA J.C.H., TUPINAMBÁ, M., SIGA JR. O., TROUW, R.A.J. Correlation of Neoproterozoic terranes between the Ribeira Belt, SE Brazil and its African counterpart: comparative tectonic evolution and open questions. In: Pankhurst R.J., Throw R.A.J., Brito-Neves B.B., De Wit M.J. (eds.). West Gondwana: Pre-Cenozoic Correlations across the South Atlantic Region. London, Geological Society, Special Publication, 294, p. 211-232, 2008.

HEILBRON, M., EIRADO, L.G. & ALMEIDA, J. Orgs. Mapa Geológico e de Recursos Minerais do Estado do Rio de Janeiro. Escala 1:400.000. Programa Geologia do Brasil (PGB), Mapas Geológicos Estaduais. CPRM-Serviço Geológico do Brasil, Superintendência Regional de Belo Horizonte, 183p. 2016a.

HEILBRON, M; EIRADO, L. G; ALMEIDA, J. Orgs. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Rio De Janeiro: Texto Explicativo do Mapa Geológico e de Recursos Minerais. Belo Horizonte, CPRM – Programa Geologia do Brasil, 182p. 2016b.

HEILBRON, M., CORDANI, U., ALKMIN, F.F. São Francisco Craton, Eastern Brasil. Tectonic Genealogy of a Miniature Continent. Regional Geology Reviews, Editora: Springer, 331p. 2017.

HEILBRON, M. et al. Proterozoic to Ordovician geology and tectonic evolution of Rio de Janeiro State, SE-Brazil: insights on the central Ribeira Orogen from the new 1:400,000 scale geologic map. Brazilian Journal of Geology, v. 50, n. 2, 2020.

HOEFS, J. Stable Isotope Geochemistry. Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment. 2018.

HUFF, T.A.; NABELEK, P. I. Production of carbonic fluids during metamorphism of graphitic pelites in a collisional orogen – An assessment from fluid inclusions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, pp. 4997-5015. doi:10.1016/j.gca.2007.08.001. 2007.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <u>https://www.ibge.gov.br/geociencias/downloads-geociencias.html</u>. Acesso em 25 de junho de 2020.

KEAREY, P., BROOKS, M., HILL, I. Geofísica de Exploração. Tradução: Coelho, M. C. M, Oficina de Textos, São Paulo, 429p. 2009.

KLEIN, C. & DUTROW, B. Manual de ciência dos minerais. Tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat. – 23.ed. – Porto Alegre: Bookman, 716 pp. 2012. KWIECIŃSKA, B & PETERSEN, H. I. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification – ICCP system. International Journal of Coal Geology. 57, pp. 99-116. doi:10.1016/j.coal.2003.09.003. 2004.

LANDIS, C.A. Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 30, n. 1, p. 34–45, 1971. Disponível em: https://doi.org/10.1007/BF00373366. 1971.

LUQUE, F.J., PASTERIS, J.D., WOPENKA, B., RODAS, M., AND BARRENECHEA, J.F. Natural fluid- deposited graphite: Mineralogical characteristics and mechanisms of formation: American Journal of Science, v. 298, p. 471–498. doi:10.2475/ ajs.298.6.471. 1998.

LUQUE, F.L. CRESPO-FEO, E; BARRENECHEAM J.F. ORTEGA, L. Carbon isotopes of graphite: Implications on fluid history. Geoscience Frontiers 3 (2) (2012) 197-207. doi:10.1016/j.gsf.2011.11.006. 2012.

LUQUE, F.J.; HUIZENGA, J.M; CRESPO-FEO, E.; WADA, H.; ORTEGA, L.; BARRENECHEA, J.F. Vein graphite deposits: geological settings, origin, and economic significance. Miner Deposita. 49: 261-277. DOI 10.1007/s00126-013-0489-9. 2014.

MEHNERT, K.R. Migmatites and the Origen of Granitic Rocks. Elsevier Publishing Company, 405 p. 1971.

MACHADO, N.; VALLADARES, C.; HEILBRON, M. & VALERIANO, C. U-Pb geochronology of the central Ribeira Belt (Brazil) and implications for the evolution of the Brazilian Orogeny. Precambriam Research, 79: 347-361. 1996

MINDAT Mindat.org. Disponível em: <a href="https://www.mindat.org/min-1740.html">https://www.mindat.org/min-1740.html</a>>. Acesso em 20 out. 2020.

MIRANDA, D.A., CHAVES, A.O., CAMPELLO, M.S., RAMOS, S.L.L. M. Origin and thermometry of graphite from Itapecerica supracrustal succession of the southern Sao Francisco Craton by C isotopes, X-ray diffraction and Raman spectroscopy: International Geology Review, doi:10.1080/00206814.2018.1564073. 2019.

MIRANDA, D.A.; CHAVES, A.O.; DUSSIN, I.A.; PORCHER, C.C. Paleoproterozoic khondalites in Brazil: a case study of metamorphism and anatexis in khondalites from Itapecerica supracrustal succession of the southern São Francisco Craton. International Geology Review. doi.org/10.1080/00206814.2020.1716273. 2020.

MOMMA, K. & IZUMI, F. VESTA 3: for tree-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. Journal of Applied Crystallography, 44, p. 1272-1276. Disponível em:< <u>http://jp-minerals.org/vesta/en/doc.html</u>>. Acesso em: 20 out. 2020.

NEMANICH, R.J.; SOLIN, S.A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. Phys Rev. B 20(2):392–401. 1979.

NEUBECK, A., BROMAN, C., IVARSSON, M., HOLM, N. G., WHITEHOUSE, M., NILSSON, S., GEPPERT, W. AND GERVILLA, F. Isotopic Signatures of Carbon in the 'Los Pobres' Graphite Mine, Ronda, Spain. Journal of Petrology, v. 61, n. 4. 2020.

NEUMANN, R; SCHENEIDER, C.L; ALCOVER NETO, A. Caracterização Tecnológica de Minérios. In: LUZ, A.B; SAMPAIO, J.A; ALMEIDA, S.L.M. Tratamento de Minérios. 4 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, Cap. 3, p. 54-109. 2004.

NOGUEIRA, J.R., CHOUDHURI, A. & BELLO, R.M. Inclusões fluidas e caminhos P-T retrometamórficos em granulitos do Complexo Juiz de Fora. Revista Brasileira de Geociências, 34(4): 509-520. 2004.

PACHECO, T. S.; SILVA, F. J., GUIMARÃES, P. V. Gondito Rancho Novo: Significativa ocorrência de manganês a leste de Conservatória, Rio de Janeiro. Simpósio de Geologia do Sudeste, Campinas, SP. GEOSUDESTE, 2019.

PACIULLO, F.V.P.; RIBEIRO, A.; ANDREIS, R.R. AND TROUW, R.A.J. The Andrelândia Basin, a Neoproterozoic intra-plate continental margin, southern Brasília belt. Revista Brasileira de Geociências, 30: 200-202. 2000.

PACIULLO, FABIO V. P.; RIBEIRO, ANDRÉ; TROUW, RUDOLPH A.J. Geologia da Folha Andrelândia 1: 100.000. In: Pedrosa Soares, A. C.; Noce, C.M.; Trouw, R.A.J.; Heilbron, M.. (Org.). Geologia e Recursos Minerais do Sudeste Mineiro, Projeto Sul de Minas- Etapa I (COMIG, UFMG, UFRJ, UERJ), Relatório Final. 1 ed. Belo Horizonte, 2003, v. I, p. 84-119. 2003.

PASTERIS, J.D. & BEYSSAC, O. Welcome to Raman Spectroscopy: Successes, Challenges, and Pitfalls. Elements, vol. 16, pp. 87-92. doi: 10.2138/gselements.16.2.87. 2020.

PEREIRA, R.M. & GUIMARÃES, P. A Faixa Khondalítica Marangatu e a Descoberta de Novas Mineralizações de Grafita no N-NW do Estado Do Rio De Janeiro. Geociências, v. 31, n. 2, p. 197-205, São Paulo, UNESP. 2012.

PEREIRA, R.M., RAMOS, G.V., NEUMANN, R. Mineralização aurífera estratiformestratabound em terreno de alto grau metamórfico: as ocorrências de Palma-MG e Laje do Muriaé - RJ. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE EXPLORAÇÃO MINERAL, SIMEXMIN, VI, P49. ADIMB, Ouro Preto, Minas Gerais, 2014.

PEREIRA, R.M., NEUMANN, R., SALOMÃO, M., GUIMARÃES, P.V., RAMOS, G.V., DUTRA, A.C., PEDROSO, E. Terrenos Khondalíticos: Principais Domínios para Manganês, Grafita, Ouro e Zinco no Estado do Rio De Janeiro e regiões limítrofes. GEONOMOS, 24(1), 41-51. 2016.

RICCOMINI, C., SANT´ANNA, L.G., FERRARI, A.L. 2004. Evolução geológica do Rift Continental do Sudeste do Brasil. In: V. Mantesso-Neto, A. Bartorelli, C. Dal Ré carneiro & B.B. Brito Neves (orgs.) Geologia do Continente Sul-Americano – Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. Beca, p. 383-405.

RAMOS, G.V. Metalogenia em Terrenos de Alto Grau Metamórfico. Estudo de caso: distribuição e controle das ocorrências auríferas na região compreendida entre Palma - MG e Laje do Muriaé - RJ. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Análise de Bacias e Faixas Móveis da Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 120 p. 2014. RANTITSCH, G., LÄMMERER, W., FISSLTHALER, E., MITSCHE, S., AND KALTENBÖCK, H.. On the discrimination of semi-graphite and graphite by Raman spectroscopy: International Journal of Coal Geology, v. 159, p. 48–56. doi:10.1016/j.coal.2016.04.001. 2016.

ROBINSON, G. R.; HAMMARSTROM, J. M.; DONALD, W. O. Graphite. In: SCHULZ, K.J.; DEYOUNG JR., J.H.; SEAL, R. R., II; BRADLEY, D. C. (ed). Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply. Virginia: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802. p. J1-J24. https://doi.org/10.3133/pp1802J. 2017.

RIBEIRO, V. B., MANTOVANI, M. S. M., LOURO, V. H. A. Aerogamaespectrometria e suas aplicações no mapeamento geológico. Terrae Didática,10(1):29-51. 2014. SADOWSKI, G. R.; CAMPANHA, G. A. C. Grandes Falhas no Brasil Continental. In: Mantesso-Neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, C. D. R; Brito Neves, B. B. (Org.). Geologia do Continente SulAmericano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca. p. 407-421. 2004.

SALOMÃO, M.S. Relações entre os terrenos Embu e Ocidental na porção central da Faixa Ribeira, no leste do Estado de São Paulo. Tese de Doutorado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 206p. 2015.

SANTANA, M. S.; DANTAS, M. E. Carta de padrões de relevo: município de Quatis, RJ. Rio de Janeiro: CPRM, 1 mapa, color. Escala 1:45.000. 2018.

SAMPAIO, J. A. (Ed.); FRANÇA, S. C. A. (Ed.); BRAGA, P. F. A. (Ed). Tratamento de minérios: práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM, 570p. 2007.

SANTOSH, M., WADA, H. A Carbon Isotope Study of Graphites from the Kerala Khondalite Belt, Southern India: evidence for CO2 infiltration in Granulites. The Journal of Geology 101 (5), 643–651. 1993.

SANTOSH, M. Nature and evolution of metamorphic fluids in the Precambrian khondalites of Kerala, South India. Precambrian Research, 33(4): 283-301. 1986.

SANTOS, T.J.S.S.; NETO, J.A.N.; HACKSPACHER, P.C. Petrografia e litogeoquímica das rochas do embasamento cristalino da região de Granja – CE. Revista de Geologia, v. 14, p. 33-48. 2001.

SANTOS, T.M.B. Petrologia, geoquímica e termocronologia das rochas granulíticas do sector São Fidélis - Santo Antonio de Pádua (zona central da Faixa Ribeira, Rio de Janeiro, SE do Brasil. Lisboa, 235 p. Tese (Doutorado em Geologia) - Universidade de Lisboa. 2008.

SIGMINE - Sistema de Informações Geográficas da Mineração. Disponível em <u>http://sigmine.dnpm.gov.br/webmap</u>. Acesso em junho/2020.

SIMANDL, G.J., PARADIS, S., AND AKAM, C. Graphite deposit types, their origin, and economic significance. In: Simandl, G.J. and Neetz, M. (Eds.), Symposium on Strategic and Critical Materials Proceedings, November 13-14, 2015, Victoria, British Columbia, British

Columbia Ministry of Energy and Mines, British Columbia Geological Survey Paper 2015-3, pp. 163-171. 2015.

SOUSA, M. J. & MATOS, D. R. Projeto Avaliação do Potencial de Grafita no Brasil: Fase 1. Informe de Recusos Minerais. Série Minerais Estratégicos, n. 5. Marcelo Januário de Sousa, Débora Rabelo Matos (Org.) – São Paulo: CPRM, 136 p. 2020.

RIBEIRO, T. M. G. Caracterização de minério de grafita de Almenara – MG. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, MG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. 108 p. 2016.

TAGIRI, M. A measurement of the graphitizing degree by the X-ray powder diffractometer: Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, v. 76, p. 345–352. 1981.

TEIXEIRA, W., OLIVEIRA, E.P., PENG, P., DANTAS, E.L., HOLLANDA, M.H.B.M. U-Pb geochronology of the 2.0 Ga Itapecerica graphite-rich supracrustal succession in the São Francisco Craton: tectonic matches with the North China Craton and paleogeographic inferences. Precambrian Research. 293, 91–111. 2017.

TOPODATA – Banco de Dados Geomorfométricos do Brasil. Disponível em <a href="http://www.webmapit.com.br/inpe/topodata">http://www.webmapit.com.br/inpe/topodata</a>. Acesso em 25 junho de 2020.

TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. The Journal of Chemical Physics.Vol. 53, n° 3. pp 1126-1130, 1970.

VALERIANO, C.M.; MACHADO, N.; SIMONETTI, A; VALLADARES, C.S.; SEER, H.; SIMÕES, L.S. A. U-Pb ages of detrital zircons and provenance of Proterozoic metasedimentary units around southwestern and southern São Francisco craton. In: IV South American Symposium on Isotope Geology, Short Papers, Salvador, v.1. p. 300-303. 2003.

VASCONCELLOS, R.M., METELO, M.J., MOTTA, A.C., GOMES, R. D. Geofísica em Levantamentos Geológicos no Brasil. Rio de Janeiro. Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais – CPRM, Serviço Geológico do Brasil, 164p. 1994.

WAN, Y., LIU, D., DONG, C., XU, Z.Y., WANG, Z., WILDE, S.A., YANG, Y., LIU, Z., ZHOU, H.Y. The Precambrian khondalite belt in the Daqingshan area, North China Craton: evidence for multiple metamorphic events in the Paleoproterozoic era. Geological Society, London, Special Publications, 323: 73-97. 2009.

WANG, F., LI, X.P., CHU, H., ZHAO, G. Petrology and metamorphism of khondalites from the Jiming complex, North China Craton. International Geology Review, 53: 212-229. 2009.

WILDE, S.A., DORSETT-BAIN, H.L., AND LENNON, R.G. Geological setting and controls on the development of graphite, sillimanite and phosphate mineralization within the Jiasmusi Massif—An exotic fragment of Gondwanaland located in north-eastern China?: Gondwana Research, v. 2, no. 1, p. 21–46. 1999.

WILFORD, J. Airborne Gamma-Ray Spectrometry. Cooperative Research Centre for Landscape Environments and Mineral Exploration, Geoscience Australia, Canberra, 46-52p. 2002

WILFORD, J.R., BIERWIRT, P.N., CRAIG, M.A. Application of airborne gamma-ray spectrometry in soil/regolith mapping and applied geomorphology. Journal of Australian Geology & Geophysics, Canberra, 17(2), 201-216p. 1997.

WINTER, J. D. Principles of Igneous and Metamorphic Petrology, Second Edition. Pearson Education Limited, Inc. Published by Pearson Prentice Hall, 745 pp. 2014.

WOJDYR, MARCIN. Fityk : a general-purpose peak fitting program. Journal of Applied Crystallography, p. 1126-1128 Disponível em: <a href="http://scripts.iucr.org/cgibin/paper?S0021889810030499">http://scripts.iucr.org/cgibin/paper?S0021889810030499</a>>. Acesso em: 24 nov. 2020.

WOPENKA, B. PASTERIS, J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies grafite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. American Mineralogist, 78, pp. 533-557, 1993.

YANG, Q.-Y, SANTOSH, M., WADA, H. Graphite mineralization in Paleoproterozoic khondalites of the North China Craton: A carbon isotope study. Precambrian Research, 255, pp.641-652. 2014.

YAN, M., ZHANG, D., HUIZENGA, J. M., WEI, J., LI, H., LI, G., HUANG, X., ZHANG, X., ZHAO, S. Mineralogical and isotopic characterization of graphite deposits in the western part of the North Qaidam Orogen and East Kulun Orogen, northeast Tibetan Plateau, China. Ore Geology Reviews 126 (2020) 103788. 2020.

ZHANG, C. & SANTOSH, M. Coupled laser Raman spectroscopy and carbon stable isotopes of graphite from the khondalite belt of Kerala, southern India. Lithos, 334-335, pp.245-253. 2019.



<b>APÊNDICE B</b> –	Tabela com	descrição dos	pontos de	afloramentos
	1 00 0100 0 0111		pontos	

Ponto	Coord. X	Coord. Y	Descrição do afloramento	Litologia	Grafita	Amostra
JG-01	589996	7526154	Gnaisse saprolítico com bandamento leucocrático rico em felsdpatos alterados, com percolação de óxido de Mn.	regolito de gnaisse	não encontrado	não
JG-02	589991	7526153	Mesmo aspecto do ponto anterior, ausência de percolação de óxido de Mn.	regolito de gnaisse	não encontrado	não
JG-03	588674	7525951	Mesma rocha do ponto anterior, mas com aspecto mais fino, com percolações de óxido de Mn.	regolito de gnaisse	não encontrado	não
JG-04	588387	7525774	Regolito (gnaisse alterado) com aspecto milonítico, levemente bandada, contém muito quartzo, felsdpatos alterados para caulinita, mica, biotita. Há percolação de óxido de Mn. Foliação: 155/30 dip/dip. <i>Boudin</i> caicissilicático (anfibolito?).	rocha e regolito. Gnaisse (regolito) e <i>boudin</i> calcissilicático	Indício: pouquíssimos flakes	sim
JG-05	588377	7525739	Granulometria fina, rocha melanocrática	<i>boudin</i> calcissilicático/ anfibolito?	não	sim - lâmina petrográfica
JG-06	587099	7525935	Gnaisse alterado, bandado, rico em quartzo e feldspato, com porfiroclastos de feldspato	rocha alterada	não	sim
JG-07	586918	7526183	Gnaisse rico em quartzo, biotita e feldspato, contendo veios centimétricos de quartzo. Foliação: 132/25	regolito de gnaisse	não	não
JG-08	586895	7526321	Amplo afloramento, área de extração de saibro, com grande exposição de níveis métricos de gnaisse e quartzito, percolações de óxido de Mn, e possível <i>boudin</i> calcissilicático alterados na parte inferior seguindo o bandamento da rocha.	Regolito	não	não
JG-09	586836	7526495	Gnaisse rico em biotita, contendo porfiroclastos de feldspato e quartzo. Aspecto bandado e milonítico.	Gnaisse rocha fresca a semi alterada	não	sim - lâmina petrográfica
JG-10	586691	7526802	Mesmo gnaisse do ponto anterior, porém com bandamento menos incipiente	Gnaisse alterado	não	sim
JG-11	586540	7526973	Bloco de rocha ao lado esquerdo da estrada, sentido Norte. Ao lado direito encontra-se um rio com rochas aflorantes. Rocha muito rico em biotita, com bolsões de grafita e disseminada nos planos de foliação em contato com a biotita, contém granada, sillimanita.	Bloco de rocha fresca	Sim bem visível	sim - 2 lâminas petrográficas
JG-12	586417	7527192	Bloco rolado de cor escura, no colúvio. Contém minerais estirados de cor preta (anfibólios/piroxênio?)	Boudin calcissilicático/anfibolito?	Não	sim - lâmina petrográfica

Ponto	Coord. X	Coord. Y	Descrição do afloramento	Litologia	Grafita	Amostra
JG-13	585916	7529359	Afloramento muito decomposto.	Regolito/solo residual	indício: pouquíssimos flakes	sim
JG-14	585447	7530221	Afloramento com gnaisse bandado, foi identificado grafita em todos os níveis do afloramento (leucocrático e máfíco). A grafita encontra- se disseminada entre os planos da foliação. Na parte leucossomática (rica em feldspato de quartzo).	regolito de gnaisse	Sim bem visível	sim
JG-15	582495	7529203	Gnaisse alterado e blocos	Regolito e blocos de rocha	não	não
JG-16	582532	7528828	Afloramento exposto, limpo, com bandamento visível, foliação 130/25. Foi possível identificar grafita. A rocha contem sillimanita, granada, biotita e porfiroclastos de feldspato. A grafita ocorre paralela a foliação da biotita e sillimanita.	Rocha semi-alterada	Sim bem visível	sim - 2 lâminas petrográficas
JG-17	582568	7528846	Regolito muito alterado da mesma rocha anterior. Contém grafita também.	Regolito muito alterado	Sim	sim
JG-18	576022	7525057	Biotita gnaisse sem granada aparente. Há percolação de Mn, contem quartzo, biotita e feldspato. Aspecto milonítico.	Regolito	não	não
JG-19	575970	7525438	Mesma rocha do ponto anterior, porém aspecto mais fino.	Regolito	não	não
JG-20	576054	7525982	Extenso afloramento de cor avermelhada, rico em muscovita branca, há percolação de Mn, muito rico em biotita alterada. Aspecto muito argiloso (vermelho), contém quartzo e não foi identificado grafita.	Regolito	não	sim
JG-21	576186	7526251	Mesma rocha e aspecto do ponto anterior. Há maior percolação de Mn.	Regolito	não	não
JG-22	576343	7526301	Afloramento muito alterado com rocha bem decomposta, rico em muscovita, biotita bastante alterada e fino. Não foi identificado Grafita, ponto indicado pelo LEXMIN.	Regolito	não	sim
JG-23	576727	7527411	mesma rocha do ponto anterior, mas com níveis mais ricos em quartzo e muscovita. Há percolação de Mn nas fraturas da rocha.	Regolito	não	não
JG-24	577665	7528409	Gnaisse com bandamento marcante (foliação 138/20), gnaisse rico em quartzo com cristais grossos e feldspatos, há minerais máficos (anfibólios?) e mineral verde escuro. Contém também biotita que marcam o bandamento máfico.	Gnaisse fresco	não	sim - 2 lâminas
JG-25	577467	7529378	Gnaisse alterado contendo biotita, muscovita, sillimanita e rico em quartzo. Não foi encontrado grafita. Há percolaçao de Mn.	Regolito	não	sim
JG-26	577202	7529974	Ponto semelhante ao anterior, rocha muito alterada, não foi identificado grafita e nem sillimanita.	Regolito	não	não
Ponto	Coord. X	Coord. Y	Descrição do afloramento	Litologia	Grafita	Amostra
-------	----------	----------	---	--	---------	------------------------
JG-27	576970	7530432	Gnaisse bem alterado, rico em biotita, com porfiroclastos de feldspato alterados, veios finos de quartzo. Feldspatos com aspecto cataclástico, deformados.	Rocha alterada, blocos	não	sim
JG-28	576453	7532417	Gnaisse quartzítico, rocha friável, alterada, com níveis ricos em quartzo, feldspato alterado, biotita, bandamento bem marcado. Lentes ricas em biotita. <i>Boudin</i> calcissilicático alterado, com cores alarajadas e avermelhados, minerais máficos (anfibólio).	Gnaisse alterado e <i>boudin</i> máfico	não	sim - lâmina boudin
JG-29	576365	7533521	Gnaisse com porfiroclastos milonitizados de feldspato, granada, quartzo, biotita.	Rocha fresca	não	sim - 2 lâminas
JG-30	588884	7530930	Extenso afloramento de biotita gnaisse com granada, feldspato (pórfiroclastos), biotita. Bandamento intercalado com <i>boudin</i> calcissilicático. <i>Boudin</i> :colocação cinza escura e minerais castanhos.	Rocha fresca	não	sim - 2 lâminas
JG-31	589238	7532006	Extenso afloramento com regolito bandado bem alterado. Foi identificado poucos flakes de grafita, com níveis leucocráticos ricos em feldspato, quartzo e sillimanita e mais máfico com bandas ricas em biotita alterada (vermelho)	Regolito	Sim	sim
JG-33	602944	7538094	Afloramento bem exposto e em frente ao Mirante da Serra das Belezas. Gnaisse rico em feldspatos alterados, quartzo, biotita alterada, cristais de grafita disseminados.	Rocha muito alterada	sim	sim
JG-34	602833	7537899	lente de rocha maciça de cor escura intercalado no sillimanita gnaisse, a lente aproxima-se de um <i>boudin</i> estirado.	Boudin máfico	não	sim
JG-35	602160	7538022	Afloramento de gnaisse muito intemperizado, com percolação de Mn, rico em feldspatos e quartzo	Regolito	não	não
JG-36	601606	7537933	Afloramento no alto do terreno. Acesso um pouco difícil. O gnaisse apresenta textura migmatítica, com bandas leucossoma rico em feldspato e quartzo, melanossoma rico em biotita.	Rocha fresca	não	sim
JG-37	600924	7537910	Afloramento de gnaisse muito intemperizado, de cor avermelhada, semelhante aos anteriores.	Regolito	não	não
JG-38	600097	7538264	Afloramento com granulitos do embasamento. A rocha contem bandamentos máficos (minerais escuros e verdes) e bandas leucocráticas (quartzo, feldspato)	Rocha fresca - embasamento	não	sim
JG-39	598368	598368	Bioita gnaisse com boa exposição, acesso ariscado por conter ninho de vespas.	Rocha fresca	não	não
JG-40	597937	7540791	Afloramento de gnaisse muito intemperizado, com percolação de óxido de Mn, e veios leucocráticos cortando a foliação da rocha.	Regolito	não	não
JG-41	594953	7534891	Rocha alterada, saibro	Regolito	não	não
JG-42	594913	7534886	Afloramento muito intemperizado, muito avermelhado, muito solo.	regolito	não	não

Ponto	Coord. X	Coord. Y	Descrição do afloramento	Litologia	Grafita	Amostra
JG-43	594885	7534891	idem ao anterior, com bandamentos mais visíveis do gnaisse.	regolito	não	não
JG-44	595618	7534630	Afloramento bem exposto e muito alterado. Contem bandamentos leucocráticos e máficos bem definidos e com muita percolação de Mn, as grafitas não aparecem disseminadas por todos os níveis, contem granada alterada (capa de óxido de Mn)	Regolito	Sim	sim
JG-45	600376	7543532	Boudin calcissilicático alterado	Rocha boudin alterado	não	sim
JG-46	601484	7543850	Afloramento pequeno, próximo ao solo, com grafita bem visível. Cor avermelhada alaranjada, rocha bem decomposta, mas possível ver feldspatos, biotitas alteradas. Foliação 124/15, com percolação de Mn.	Regolito	sim - bem visível	sim
JG-47	601342	7543903	Saibreira com grafita, menos quantidade que o ponto anterior.	Regolito	sim	não
JG-48	601256	7543936	Idem ao interior, mas sem grafita	Regolito	não	não
JG-49	601253	7543903	Idem ao anterior, sem grafita.	Regolito	não	não
JG-50	601242	7543871	Afloramento no alto da colina (estrada), Rocha bem alterada, de cor avermelhada, foi identificado grafita.	Regolito	sim	não
JG-51	601214	7543850	Rocha bem decomposta, contem grafita na parte avermelhada (rica em biotita alterada - metapelítica), foliação 124/25. Na região leucocrática (feldspatos alterados) não foi identificada grafita	Regolito	sim	sim
JG-52	601146	7543841	Gnaisse muito alterado, vermelho, com grafita na região rica em biotita alterada, é intercalado a um <i>boudin</i> máfico conservado, foliação do gnaisse 140/40.	Regolito e <i>boudin</i> calcissilicático/anfibolítico	sim	não
JG-53	601070	7543895	<i>Boudin</i> máfico/calcissilicático? centimétrico a métrico, encaixado na foliação de gnaisse bem alterado, de cor avermelhada, apresenta pouca grafita próximo ao <i>boudin</i> , foliação do gnaisse 165/32	Regolito com pequeno <i>boudin</i> máfico	não	não
JG-54	601027	7543861	Barranco avermelhado, muito intemperizado, sem grafita	Regolito	não	não
JG-55	600981	7543881	Rocha muito alterada, mesmo aspecto das anteriores, contém grafita.	Regolito	sim	não
JG-56	600908	7543879	Gnaisse bem alterado, com bandamento bem marcado, contem percolações de Mn entre a foliação, veio de quartzo, folição 80/42, sem grafita aparente.	Regolito	não	não
JG-57	600218	7543585	Gnaisse muito alterado, rica em quartzo, feldspato e níveis de biotita alterada.	regolito	não	não
JG-58	596852	7542437	Saindo da cidade, sentido Leite Sousa na est. do cemitério. Afloramento de gnaisse muito alterado, avermelhado, contem bandamento onde foi observado grafita (pouca) na parte mais metapelítica.	Regolito	sim	não

Ponto	Coord. X	Coord. Y	Descrição do afloramento	Litologia	Grafita	Amostra
JG-59	597661	7542696	Gnaisse muito intemperizado, rico em feldspato alterado, biotita alterada (vermelho), quartzo, muscovita estirada. Pouca percolação de Mn.	regolito	não	não
JG-60	597820	7542787	Gnaisse muito alterado, com níveis leucocráticos (feldspato, quartzo) e avermelhado (biotita alterada), com níveis cinzas (rocha calcissilicática?)	regolito	não	não
JG-61	597880	7542959	Afloramento com rochas alteradas, bandamento marcado (foliação 155/42; 130/62), veios de quartzo, bandas leucocráticas (ricas em feldspato e quartzo) e avermelhadas (rico em biotita alterada), aspecto migmatítico.	Regolito/ rocha alterada	Sim - bem visível	sim
JG-62	597907	7542993	mesma rocha anterior, mas sem grafita.	Regolito	não	não
JG-63	598163	7543008	Biotita granada gnaisse bandado, com <i>boudin</i> calcissilicático/anfibolito?	Rocha fresca	não	sim
JG-64	598399	7543198	mesma rocha anterior, mas semi-alterada.	regolito	não	não
JG-65	598532	7543260	biotita gnaisse bandado.	Rocha fresca	não	não
JG-66	598869	7543444	Saibreira, rocha muito decomposta, com bandamento,	Regolito	sim	não
JG-67	598958	7543419	Rocha semidecomposta, biotita gnaisse bandado	Rocha semi-decomposta	não	não
JG-68	599346	7543211	Abertura para retirada de saibro, rocha muito alterada do biotita gnaisse bandado.	regolito	não	não
JG-69	598785	7543594	Gnaisse bem intemperizado, com percolação de Mn, há poucos flakes de grafita no contato com <i>boudin</i> calcissilicática/anfibolito	regolito	não	não
JG-70	599758	7543538	Rocha muito alterada, sem bandamento visível, cor avermelhada com percolação de Mn	regolito	não	não
JG-71	599904	7543770	Ganisse com bandamentos bem marcados de lentes leucocráticas e máficas, percolação de Mn entre foliação. Contem porfiroblastos de granada grossas (2 a 3cm com capa Mn). Aparenta falhas/fratura. Pouca grafita.	Regolito	indicio, pouca grafita	não
JG-72	599973	7543752	Pequeno afloramento de gnaisse alterado, com pouca grafita, semelhante ao ponto anterior.	regolito	sim	não
JG-73	600368	7543551	Rocha bem alterada, abertura de retirada de saibro, com pouca grafita, há percolação de Mn.	Regolito	indício, pouca	não
JG-74	600611	7543607	Afloramento de rocha muito intemperizada, elúvio vermelho, com pouca exposição de gnaisse rico em feldspato e quartzo.	Regolito	não	não
JG-75	596340	7541741	Afloramento de gnaisse bem alterado dentro da cidade de Sta Rita do Rio Preto. Rico em feldspato e biotita alterada.	regolito	não	não

Ponto	Coord. X	Coord. Y	Descrição do afloramento	Litologia	Grafita	Amostra
JG-76	596408	7541694	Subindo estrada para rodovia RG-137, afloramento bem decomposto, semelhante ao anterior.	regolito	não	não
JG-77	596514	7541574	Afloramento bem alterado pequeno próximo a entrada da cidade e residências, na estrada que liga a cidade de Sta Isabel do RP. Grafita é facilmente visualizada. O gnaisse não tem bandamento evidente, muito alterado, rico em feldspato, quartzo.	Regolito	sim	Sim
JG-77 b	596536	7541574	Mesma rocha do ponto anterior, sem grafita.	regolito	não	não
JG-78	596610	7541448	Idem ao anterior, bem alterada, sem grafita	regolito	não	não
JG-79	596748	7541251	Abertura para extração de saibro, bem decomposto, sem estrutura, cor avermelhado, sem grafita.	regolito	não	não
JG-82	575379	7528590	Bloco de regolito alterado, de coloração vermelha, com grafita disseminada. A grafita é abundante e bem visível.	Bloco de rocha muito alterada	sim	não
JG-83	575093	7528934	Afloramento muito alterado de coloração avermelhada, com pouquíssima grafita.	Regolito muito alterado	Indício de grafita. Poucos flocos	não

# $AP \hat{E} NDICE C$ – Tabela simplificada de pontos de campo e grafita da CPRM

Ponto	Coord. X	Coord. Y	Grafita	Ponto/ID	Coord. X	Coord. Y	Grafita
JG-01	589996	7526154		JG-47	601342	7543903	Х
JG-02	589991	7526153		JG-48	601256	7543936	
JG-03	589991	7526153		JG-49	601253	7543903	
JG-04	589991	7526153		JG-50	601242	7543871	Х
JG-05	589991	7526153		JG-51	601214	7543850	Х
JG-06	589991	7526153		JG-52	601146	7543841	Х
JG-07	589991	7526153		JG-53	601070	7543895	
JG-08	589991	7526153		JG-54	601027	7543861	
JG-09	589991	7526153		JG-55	600981	7543881	Х
JG-10	589991	7526153		JG-56	600908	7543879	
JG-11	589991	7526153	Х	JG-57	600218	7543585	
JG-12	589991	7526153		JG-58	596852	7542437	Х
JG-13	589991	7526153	Х	JG-59	597661	7542696	
JG-14	589991	7526153	Х	JG-60	597820	7542787	
JG-15	589991	7525153		JG-61	597880	7542959	Х
JG-16	582532	7528828	Х	JG-62	597907	7542993	
JG-17	582568	7528846	Х	JG-63	598163	7543008	
JG-18	582568	7528846		JG-64	598399	7543198	
JG-19	576039	7525086		JG-65	598532	7543260	
JG-20	576039	7525086		JG-66	598869	7543444	Х
JG-21	576039	7525086		JG-67	598958	7543419	
JG-22	576039	7525086		JG-68	599346	7543211	
JG-23	576039	7525086		JG-69	598785	7543594	
JG-24	576039	7525086		JG-70	599758	7543538	
JG-25	576039	7525086		JG-71	599904	7543770	
JG-26	576039	7525086		JG-72	599973	7543752	Х
JG-27	576039	7525086		JG-73	600368	7543551	
JG-28	576039	7525086		JG-74	600611	7543607	
JG-29	576039	7525086		JG-75	596340	7541741	
JG-30	588884	7530930		JG-76	596408	7541694	
JG-31	589238	7532006	Х	JG-77	596514	7541574	Х
JG-33	602944	7538094	X	JG77B	596536	7541564	
JG-34	602833	7537899		JG-78	596610	7541448	
JG-35	602160	7538022		JG-79	596748	7541251	
JG-36	601606	7537933		JG-82	575379	7528590	Х
JG-37	600924	7537910		JG-83	575093	7528934	X
JG-38	600097	7538264		96235	585356	7530294	X
JG-39	598368	7540583		96238	585676	7529702	X
IG-40	597937	7540791		96239	585857	7529339	X
JG-41	594953	7534891		96364	594904	7534917	x
JG-42	594913	7534886		96203	597048	7542434	x
IG-43	594885	7534891		93207	600456	7543583	x
IG-44	595618	7534630	X	93209	600457	7543579	x
IG-45	600376	7543532	11	93210	601632	7543881	X
JG-46	601484	7543850	X	96279	602913	7538090	X

Os pontos de grafita da CPRM (GEOSGB, 2019) constam com o **ID do afloramento**.

APÊNDICE D – Artigo submetido para a Revista Geociências

Caracterização gamaespectrométrica e petrográfica de grafita *flake* disseminada em metassedimentos de alto grau metamórfico na região de Quatis, sul do estado do Rio de

# Janeiro

# Gamma spectrometric and petrographic characterization of disseminated flake graphite in high grade metamorphic sediments in the Quatis region, southern Rio de Janeiro State

Jailane de Sousa Gomes<sup>1</sup>, Marcelo dos Santos Salomão<sup>1</sup>, Francisco José da Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>UERJ – Universidade de Estado do Rio de Janeiro. Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. E-mails: <u>jailane3@gmail.com</u>; lexmin.uerj@gmail.com

<sup>2</sup>UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. BR-465, Km 7. Seropédica, Rio de Janeiro. E-mail: fjosilva@ufrrj.br

Resumo: A grafita *flake* investigada, ocorre na região sul do estado do Rio de Janeiro (SE Brasil), e está disseminada em metassedimentos (gnaisses metapelíticos) Neoproterozoicos de alto grau metamórfico (até fácies granulito), interdigitados com as rochas ortogranulíticas (embasamento) do Complexo Juiz de Fora. Esses litotipos são relacionados tectonicamente ao Domínio Superior do Terreno Ocidental, pertencente à Faixa Ribeira Central. Dados de aerogamaespectrometria e aeromagnetometria foram utilizados para reconhecer os padrões de assinaturas dos gnaisses e rochas encaixantes. As concentrações de eTh são expressivas em toda área onde ocorrem os gnaisses associados com a grafita, exibindo correlação com o canal de urânio. Nos perfis geológico-geofísicos, há semelhanças entre os dados aéreos e terrestres, no entanto, o eU e eTh também se apresentam correlacionados, diferente do potássio, que apresentou variações, sem um padrão definido. Os grãos de grafita ocorrem associados ao sillimanita-granada-biotita gnaisse com grafita, comumente junto da biotita, estando deformados pela foliação milonítica. A grafita apresenta diferentes hábitos, tendo sido classificados em palhetas tabulares (45%), tabulares com pontas esfarrapadas (21%), farrapo (31%) e seção basal (hexagonal) (3%). O tamanho dos cristais varia entre muito fino (pó) (41,7%), *flake* largo (11,7%) e *extra large* (11,2%) para os cristais maiores que 0,30 mm da amostra.

Palavras-chave: aerogeofísica, gamaespectrometria, khondalito, grafita *flake* singenética, Rio de Janeiro.

Abstract: The investigated flake graphite occurs in the southern region of Rio de Janeiro State (SE Brazil), and is disseminated in high grade Neoproterozoic metasediments (metapelitic gneisses) (up to granulite facies), interdigitated with the orthogranulitic rocks (basement) of the Juiz de Fora Complex. These lithotypes are tectonically related to the Ocidental Terrain Superior Domain, belonging to the Central Ribeira Belt. Aerogamma spectrometry and aeromagnetometry data were used to recognize the signature patterns of the gneisses and surrounding rocks. The eTh concentrations are expressive throughout the area where the gneisses associated with graphite occur, exhibiting correlation with the uranium channel. In the geological-geophysical profiles, there are similarities between the airborne and ground data, however, eU and eTh are also correlated, unlike potassium, which showed variations, without a defined pattern. Graphite grains occur associated with sillimanite-granada-biotite gneiss with graphite, commonly next to biotite, being deformed by milonite foliation. The graphite shows different habits, having been classified into tabular reeds (45%), tabular with ragged edges (21%), ragged (31%) and basal (hexagonal) section (3%). Crystal size varied between very fine (dust) (41.7%), flake wide (11.7%) and extra large (11.2%) for the crystals larger than 0.30 mm of the sample.

Keywords: aerogeophysics, gamma-ray spectrometry, khondalite, syngenetic flake graphite, Rio de Janeiro.

Introdução

Contexto geológico regional e local

Materiais e métodos

Dados aerogeofísicos

Gamaespectrometria terrestre

Petrografia

Resultados e discussões

Análise aerogeofísica qualitativa

Perfis geológico-gamaespectrométricos

Sillimanita-granada-biotita gnaisse com grafita e hábitos dos flakes

Caracterização granulométrica

Conclusões

Agradecimentos

Referências

# **INTRODUÇÃO**

A grafita do tipo *flake* é um mineral de relevante interesse econômico, sendo considerado como um dos minerais estratégicos no Brasil (Sousa & Matos, 2020; Brasil, 2010). Devido à versatilidade de suas propriedades, é utilizado amplamente na indústria de refratários, aço, baterias, alta tecnologia, nanotecnologia e para a obtenção do grafeno. A grafita é formada por monocamadas de carbono e apresenta estrutura hexagonal, formando palhetas cristalinas, que podem ser comercializadas em três tipos industriais: veio, *flake* e amorfo (ROBINSON et al., 2017; Simandl et al., 2015). Também podem ser classificadas de acordo com a morfologia do tipo *flake* em palhetas tabulares, tabulares com pontas esfarrapadas, farrapos e seção basal

(hexagonal) (Belém, 2006). O Brasil tem um grande potencial para este mineral, detém a quarta maior reserva mundial de grafita cristalina do tipo *flake*, atrás da Rússia & Ucrânia (1<sup>a</sup>), China (2<sup>a</sup>) e Madagascar (3<sup>a</sup>), na posição global de grafita em toneladas métricas (Sousa & Matos, 2020; Robinson et al., 2017). É o terceiro maior produtor deste tipo de grafita (5,2%), depois da China (65%) e Índia (12,5%) (Heider, 2018; Sousa & Matos, 2020).

A área de estudo, está localizada no sudeste do Brasil, no sul do estado do Rio de Janeiro, nos municípios de Porto Real, Quatis e Valenca, incluindo os distritos de Santa Isabel do Rio Preto (Valença) e Ribeirão de São Joaquim (Quatis). As rochas desta região se contextualizam geotectonicamente na porção central da Faixa Ribeira (FR). A Faixa Ribeira compreende um cinturão orogênico estruturado ao longo da Orogenia Brasiliana-Panafricana, resultando na amalgamação do Supercontinente Gondwana (Figura 1A). Os litotipos presentes no presente estudo são representados por biotita gnaisse bandado, sillimanita-granada-biotita gnaisse, quartzitos, calcissilicáticas e gonditos, interdigitados com os ortogranulitos do Complexo Juiz de Fora. Segundo Pereira et al. (2016), o conjunto destes metassedimentos estão associados à Faixas Khondalíticas que ocorrem por todo o Estado do Rio de Janeiro. Neste, são reconhecidas as Faixas Khondalíticas Marangatu, Palma-Guaçuí e São Fidélis, associadas a diversas ocorrências de grafita, Mn, Au e Zn/Ag (Pereira et al., 2012; Pereira et al., 2014; Pereira et al., 2016). O termo khondalito é mais frequente em países asiáticos, como por exemplo na Índia (Cinturão Khondalítico Kerala), constituído por faixas de granada-biotita-(± grafita) gnaisses e granada-sillimanita-biotita-(± grafita) gnaisses, essencialmente aluminosos, com ocorrência de quartzitos, gonditos, calcissilicáticas e anfibolitos, metamorfisados em fácies granulito (Wilde et al., 1999). Na China, consistem em cinturões khondalíticos da porção ocidental da Cordilheira de Altyn Tagh, contendo rochas metapelíticas, pelito-arenosas ricas em alumínio (Zhang et al., 2000). No Brasil, também são reconhecidas rochas khondalíticas (Paleoproterozoicas) na porção sul do Cráton São Francisco (Itapecerica, Minas Gerais) (Miranda et al., 2019), no Ceará (Fragomeni & Pereira, 2013) entre outros relatados em Miranda et al. (2019).

A formação da grafita ocorre durante o processo de grafitização, de caráter irreversível, resultante do aumento progressivo do grau metamórfico condicionado às rochas contendo material rico em carbono (Buseck & Beyssac, 2014). O material carbonoso é rearranjado em estruturas (camadas) com estabilidade termodinâmica estáveis, concentrando o carbono puro (Buseck & Beyssac, 2014). Os depósitos formados ocorrem em rochas metassedimentares, podendo ocorrer da seguinte forma: tipo amorfo (microcristalino), lump e flake cristalino, relacionados com o grau metamórfico e ambiente geotectônico de formação (Simandl et al., 2015, Robinson et al., 2017). Em cinturões metamórficos, são encontrados os tipos flake (origem singenética) disseminados em metapelitos ricos em material carbonoso de origem biogênica, gerados durante o metamorfismo regional e no contato com intrusões pegmatíticas e ígneas (ROBINSON et al., 2017; Sousa & Matos, 2020). O tipo *lump* (veio) é epigenético, ocorre em zonas de cisalhamento, no contato com intrusões ígneas, sendo gerado por fluidos ricos em carbono, em zonas de alto grau metamórfico, precipitados após o pico metamórfico (ROBINSON et al., 2017). A grafita microcristalina, é originada por metamorfismo de contato em rochas sedimentares ricas em carbono, como o carvão (ROBINSON et al., 2017). Por meio da caracterização petrográfica e textural é possível reconhecer o grau de impureza associado aos cristais de grafita, assim como obter uma avaliação do potencial prospectivo de rochas portadoras de grafita (Sousa & Matos, 2020).

A investigação de mapas aerogeofísicos é uma excelente ferramenta para o reconhecimento de estruturas geológicas e litologias regionais favoráveis relacionadas com as mineralizações de interesse. A gamaespectrometria pode ser utilizada para delimitar, de forma regional, os limites geológicos em superfície, diferenciando rochas metassedimentares e intrusões ígneas em faixas móveis, que compõem um cenário de médio a alto grau

metamórfico, favorável à formação de grafita de elevada cristalinidade, provenientes de rochas metassedimentares ricas em carbono. A análise aerogeofísica qualitativa apresentada neste trabalho, teve como intuito verificar a existência de anomalias magnetométricas e analisar o padrão de assinaturas radiométricas nos metassedimentos relacionadas com as rochas com grafita, bem como as rochas encaixantes. Tal tem por objetivo enriquecer a interpretação geológica, em escala regional e local, contribuindo para obter maiores informações prospectivas e geofísicas das rochas investigadas.

# **CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL E LOCAL**

A área do presente estudo, está inserida no contexto geológico do segmento Central da Faixa Ribera (FR) (HEILBRON et al., 2000; 2004), que integra parte do sistema orogênico denominado Província Mantiqueira (Almeida et al., 1977). A Faixa Ribeira compreende um cinturão orogênico que foi estruturado ao longo da Orogenia Brasiliana-Panafricana (Figura 1A), durante o Neoproterozoico até o Cambriano (HEILBRON et al., 2004; 2008) no sudeste do Brasil. Segundo os autores (HEILBRON et al., 2004; 2008), este orógeno foi gerado pelas sucessivas colisões diacrônicas envolvendo micro-continentes e arcos magmáticos na porção sul e sudeste da margem continental do Paleocontinente São Francisco (PSF), o que formou um conjunto de terrenos tectonoestratigráficos. Estes terrenos, empilhados de leste para oeste na margem do PSF, são denominados por Terreno Ocidental, Oriental, Paraíba do Sul-Embu e Cabo Frio (HEILBRON et al., 2020) (Figura 1B). O Terreno Ocidental é interpretado como a margem retrabalhada do PSF, dividido nos Domínios Superior e Inferior, que correspondem às unidades do embasamento, recobertos por sucessão supracrustal uma metavulcanossedimentar Neoproterozoica (HEILBRON et al., 2004; 2008) denominada Megassequência Andrelândia (Paciullo, 2000). O Domínio Inferior (Andrelândia), contém embasamento denominado pelo Complexo Mantiqueira e o Domínio Superior (Juiz de Fora) é composto por ortogranulitos Paleoproterozoicos do Complexo Juiz de Fora (Figura 1B) (HEILBRON et al., 2007b; 2016).

Figura 1. Mapa Geotectônico da Faixa Ribeira Central com perfil geológico esquemático.

A Megassequência Andrelândia (Paciullo, 2000) foi agrupada nas sequências deposicionais Carrancas e Serra do Turvo (Paciullo, 2003), separadas por discordâncias regionais e subdividas em litofácies (Paciullo, 2000; 2003). As rochas do embasamento são compostas por ortogranulitos de composição básica à ácida (Complexo Juiz de Fora) (HEILBRON et al., 2007b). Apresentam cor esverdeada, texturas granoblásticas e miloníticas, contendo enderbitos, charno-enderbitos, charnockitos (HEILBRON et al., 2007b). As rochas supracrustais presentes na área de estudo, consistem em biotita gnaisse bandado, com intercalação de quartzitos puros a felspáticos, granada gnaisse, rochas calcissilicáticas e anfibolitos (HEILBRON et al., 2007b). Também são frequentes paragnaisses miloníticos e níveis de granada-biotita gnaisses, sillimanita-granada-biotita gnaisses (com ocorrência de grafita) e granitos do tipo S (Suíte Rio Turvo) (HEILBRON et al., 2007b). Estão presentes texturas migmatíticas, formando leucossomas e melanossomas ricos em biotita (HEILBRON et al., 2007b). A grafita é observada, de forma disseminada, em gnaisses metapelíticos de alto grau metamórfico correspondentes aos metassedimentos da Megassequência Andrelândia (HEILBRON et al., 2007b; 2016).

Os granitos da Suíte Rio Turvo, datados em 579±6 por (U-Pb em monazita) (Machado et al., 1996), são resultantes de fusão parcial dos metassedimentos no pico metamórfico, durante o estágio colisional (HEILBRON et al., 2007b).

Figura 2. Mapa geológico da área de estudo e arredores.

# **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **Dados Aerogeofísicos**

Para a realização das análises aerogeofísicas foram utilizados os dados magnetométricos e gamaespectrométricos obtidos pelo Serviço Geológico do Brasil - CPRM, no domínio do GeoSBG (2019), dos Projeto Aerogeofísico 1105 - São José dos Campos-Resende, (CPRM, 2013) e 1117 - Rio de Janeiro (CPRM, 2012). A altura de voo foi de 100 m, com linhas principais N-S espaçadas em 500 m. O processamento destes dados foi realizado no software Oasis Montaj e integrados em ambiente georreferenciado no QGIS (versão 3.10). Os dados magnéticos, foram interpolados no método bidirecional, com célula de grid (125 m), com aplicação do filtro cosseno direcional, para correção dos desnivelamentos das linhas de voo N-S. Para o processamento dos dados radiométricos, foi utilizado o método de interpolação da mínima curvatura, com grid de 125m, equivalente a 1/4 do espaçamento entre as linhas de voo (Vasconcellos et al., 1994). Foram extraídos perfis aerogamaespectrométricos, em seções perpendiculares ao trend principal (direção NNW-SSE) das rochas hospedeiras de grafita. Os perfis possibilitam obter informações e contrastes entre os limites litológicos, servindo de base e complemento para a campanha de gamaespectrometria terrestre. Foram produzidos os mapas da Amplitude do Sinal Analítico (ASA) e Inclinação do Sinal Analítico - ISA (TILT). O primeiro, indica as delimitações das anomalias magnéticas, independente da inclinação do campo da Terra, exibidas diretamente acima da fonte (corpos) (Reeves, 2005). O ISA, (TILT: total horizontal derivate) (Miller & Singh, 1994), é utilizado para auxiliar na identificação de estruturas geológicas e respectivos lineamentos magnéticos. Foi gerado a partir do Campo Magnético Anômalo, sem redução ao polo.

A aeromagnetometria é um método potencial geofísico, que investiga as anomalias do campo

magnético da Terra, causadas pelos diferentes minerais magnéticos das rochas da crosta terrestre,

refletindo suas propriedades físicas em subsuperfície. A suceptibilidade magnética nos

minerais ferromagnéticos é muito baixa em rochas sedimentares e elevada em rochas ígneas básicas, por conterem quantidades elevadas de magnetita (Kearey et al., 2009).

A gamaespectrometria é um método amplamente utilizado para auxílio em mapeamentos geológicos, pesquisa e exploração mineral. A partir da radiação natural emitida pelos isótopos de <sup>40</sup>K, <sup>238</sup>U e <sup>232</sup>Th, presentes em rochas e solos, é possível detectar suas respectivas contagens de raios gamma, a partir de cerca de 30 cm da superfície terrestre (Minty, 1997). O comportamento dos radioelementos pode variar de acordo com a paisagem, de acordo com a mobilidade destes elementos na superfície, permitindo também o reconhecimento de litologias. Em geral, o potássio ocorre em feldspatos potássicos e micas, em rochas félsicas, como granitos, granitoides, pegmatitos (IAEA, 2003; Dickson & Scott, 1997). O urânio é menos abundante na crosta terrestre, encontra-se em óxidos (uraninita) e nos silicatos monazita, zircão, allanita, que são minerais acessórios frequentes de rochas ígneas e metamórficas (IAEA, 2003). A mobilidade de urânio é maior com relação ao tório, pois o urânio tende a ser lixiviado das rochas e incorporado em argilominerais, óxidos de ferro sendo, sob condições de ambientes redutores, incorporado em carbonatos e pirita (Dickson & Scott, 1997). O tório ocorre geralmente em minerais pesados, principalmente em monazita, allanita e zircão (Dickson & Scott, 1997). Estes são minerais resistato e tendem a se acumular em depósitos de areia, junto com outros minerais pesados. Estes também ocorrem em rochas félsicas, ricas em sílica, assim como em rochas metamórficas (Dickson & Scott, 1997).

#### Gamaespectrometria Terrestre

Foram medidos 20 pontos de gamaespectrometria na área de estudo, divididos em dois perfis (Figura 2B), por meio do gamaespectrômetro modelo RS-230 BGO/Super-SPEC, fabricado pela *Radiation Solutions Inc*, do Laboratório de Exploração Mineral (LEXMIN/UERJ). Possui um detector de cristal de Óxido de Germanato de Bismuto de 6.3" (103cm) e projetado para operar com 512 canais em um intervalo de 0,1 a 3 Mev. Os dados

coletados foram processados pelo *software* Oasis Montaj da Geosoft Inc. versão 6.4.2, com interpolação pelo método da mínima curvatura.

# Petrografia

Após várias etapas de campo, foram produzidas lâminas delgadas e polidas no Laboratório Geológico de Preparação de Amostras (LGPA) da UERJ. As seções delgadas foram analisadas em microscópio petrográfico Zeiss, modelo Axioskop 40, de luz transmitida e refletida para a descrição da mineralogia da rocha, texturas, estruturas, tamanhos dos cristais de grafita, contagens e classificação dos tipos de *flakes* existentes. As medidas dos cristais e fotografias foram feitas com a câmera Zeiss, modelo AxioCam ERc5s, editados com auxílio do programa AxioVision 4.8.

# **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### Análise aerogeofísica qualitativa

A análise aerogeofísica qualitativa, teve como intuito investigar as assinaturas aeromagnetométricas e aerogamaespectrométricas nos metassedimentos da área de estudo e correlacionar com as rochas portadoras de grafita e arredores. No magnetometria, foram gerados os mapas geofísicos da Amplitude do Sinal Analítico (ASA) e Inclinação do Sinal Analítico – ISA (*TILT*). No ASA são observadas anomalias magnéticas, possivelmente relacionadas às rochas do embasamento ou a intrusões ígneas, contendo a existência de minerais ferromagnéticos (ilmenita, magnetita). A partir dos lineamentos magnéticos traçados a partir do mapa *TILT* (Figura 3B), notou-se que os lineamentos são regionais com direção NE-SW, associados ao embasamento, mas também, representando zonas de cisalhamento, como por exemplo a do Rio Preto, a norte da área. Neste sentido, notam-se também lineamentos E-W ao sul da área, que podem estar relacionados com as brechas tectônicas preenchidas por material silicoso e ferruginoso, associadas com a bacia tipo rifte de Resende

(HEILBRON et al., 2007b). Não foram observadas anomalias magnéticas significativas nos metassedimentos.

Figura 3. Mapas aeromagnetométricos gerados sobre a área de estudo e arredores.

Os mapas aerogamaespectrométricos foram gerados com o intuito de conhecer feições radiométricas das rochas investigadas e observar os contrastes regionais existentes. Foram processados os mapas radiométricos do canal de K (%), eTh (ppm) e eU (ppm), as razões eU/K, eTh/K, eU/eTh e da imagem Ternária (Figuras de 4A a 4F). Estes mapas foram sobrepostos aos contatos litológicos, aos pontos com grafita e modelo digital de elevação, para auxiliar na correlação e análise das assinaturas gamaespectrométricas das rochas.

Figura 4. Mapas radiométricos da área de estudo e arredores.

O mapa do canal do potássio (Figura 4A) apresenta baixas contagens (menores que 0,85%) na maior parte dos metassedimentos, assim como nas rochas do embasamento. Apresenta valores mais elevados nas proximidades do granitoide Rio Turvo, devido à presença de feldspatos ricos em potássio. Nos pontos com grafita, os valores são baixo a médios, entre 0,33% a 1,03 %. O mapa do canal urânio (Figura 4B) apresenta variações nas concentrações, com contagens médias à altas (acima de 2,16 ppm) nos metassedimentos. Mesmo não apresentando uma boa correlação entre as concentrações de eU com as rochas contendo grafita, o elemento radiométrico apresenta correlação com as medidas de eTh nos pontos de grafita analisados. O mapa do elemento Tório (eTh), exibe de forma mais expressiva as assinaturas dos metassedimentos. Apresenta altas contagens maiores que 38.75 ppm, sendo o este o principal elemento para delimitação das rochas metapelíticas onde há presença de grafita. Os valores mais baixos são encontrados nos quartzitos enquanto que concentrações médias estão presentes no embasamento. Os mapas das razões radiométricas podem ser úteis para mostrar contrastes nas concentrações radiométricas que não estão bem definidos nos

mapas dos canais anteriores. Devido à grande expressão de eTh nos metassedimentos, não foi possível distinguir os limites entre os gnaisses observados localmente. Analisando o mapa da razão de eTh/K e eU/K (Figuras 4D e), apresentam uma delimitação mais definida nas concentrações de tório e urânio, colocando em evidência a rocha hospedeira de grafita. O mapa de eU/eTh apresenta valores muito baixos em todo o pacote metassedimentar, devido a diferença entre as altas concentrações de tório em relação ao urânio.

O mapa da imagem Ternária (Figura 5), foi gerado a partir da combinação dos canais de K, eTh e eU, representados em cores no padrão RGB (*Red, Green, Blue*), onde cada cor representa a máxima contagem do respectivo elemento gamaespectrométrico. A cor vermelha corresponde ao canal de potássio, a cor verde ao canal do tório e a cor azul ao canal do urânio. Neste mapa, foram destacados o padrão de cor verde, correspondente aos gnaisses ricos em minerais como monazita e zircão (ricos em tório) correspondem também às rochas com ocorrências de grafita. E em branco, o padrão que é rico nos três elementos, associados aos corpos graníticos, como o leucogranito tipo-S sintectônico da Suíte Rio Turvo, derivados da fusão dos metassedimentos (HEILBRON 1993). Em comparação aos contatos geológicos, não foi possível distinguir os limites entre as unidades biotita gnaisse bandado e sillimanitagranada-biotita gnaisse, pois ambos apresentam assinaturas semelhantes em relação ao radioelemento tório.

Figura 5. Mapa da imagem Ternária no padrão (RGB).

#### Perfis geológico-gamaespectrométricos

A partir da coleta de dados por gamaespectrometria terrestre (GT) foram montados perfis radiométricos (Figuras 6A e 6A), correlacionados aos perfis de gamaespectrometria aérea (GA) (Figuras 6B e 6B). Os perfis exibem faixas verticais contendo as assinaturas 1, 2 e 3, alinhados com os pontos de aquisição de GT, ocorrências de grafita e com a seção geológica esquemática. A assinatura 1 corresponde ao principal interesse desta investigação,

correspondendo a rocha hospedeira de grafita: sillimanita-granada-biotita gnaisse. Seus valores são resumidos na Tabela 1, contendo as contagens dos canais de K (%), eTh (ppm) e eU (ppm) pelos respectivos métodos (GT e GA). No perfil 1 (GT) (Figura 6A), a assinatura 1 exibe valores com pouca variação nos três elementos radiométricos. No entanto, o ponto C2, localizado no contato com o biotita gnaisse bandado, apresenta queda dos valores de urânio e potássio. Nos dados aéreos do perfil 1 (Figura 6B), as contagens variam um pouco, porém, próximo ao ponto JG-16 estes valores apresentam razoável aumento. No perfil 2 (Figura 7A), a assinatura 1 dos canais radiométricos (GT) de eU e K (%), também apresentam queda dos valores de urânio e potássio no contato com o biotita gnaisse bandado (ponto JG-13). Com relação ao perfil 2 (GA) (Figura 7B), os três canais variam ao longo do perfil, no entanto, apresentam aumento dos valores de tório e urânio nas regiões mais rebaixadas do relevo (perfil MDT). É possível exista acúmulo de minerais pesados nas drenagens e adsorção do urânio do solo residual. A assinatura 2 no perfil GT foi correlacionada ao biotita gnaisse bandado (Figura 6A e 7A), apresentando pouca variação de tório e urânio e moderada para o potássio. Esta assinatura não apresentou uma correlação clara com os dados aéreos (GA) (Figuras 6B e 7B). A assinatura 3 exibe correlação com as rochas embasamento somente nos pontos 5 e D do GT (Figuras 6A e 7A), apresentando valores semelhantes nos dois perfis realizados.

Tabela 1. Valores dos canais radiométricos dos perfis geológico-geofísicos.

Figura 6. Seção geológico-geofísica esquemática do Perfil 1.

Figura 7. Seção geológico-geofísica esquemática do Perfil 2.

No geral, comparando os dados terrestres e aéreos, a assinatura 1 (Tabela 1), apresentou correlação em ambos os perfis geológico-geofísicos (Figuras 6 e 7), contendo pouca variação das concentrações dos radioelementos. Porém, os dados terrestres desta assinatura, apresentaram valores mais elevados de eU (ppm) e K (%) em comparação com as contagens

do perfis aéreos. Considerando que nas medições terrestres, o contato com a rocha é direto, além do tempo de exposição para contagem ser maior que por via aérea, as concentrações podem apresentar-se mais refinadas e definidas.

# Sillimanita-granada-biotita gnaisse com grafita e texturas dos flakes

Esta unidade, ocorre em afloramentos expostos em cortes de estradas/rodovias com avançado grau de alteração, formando solo residual, regolitos e saprólitos. Apresenta bandamento composicional bem marcado (Figura 8A) e frequente percolação de óxido de manganês secundário, entre a foliação e nas fraturas. Estas rochas apresentam alto grau de deformação, sendo caracterizadas pela formação de bandamentos composicionais milonitizados, que ocorrem em escala métrica (afloramento) à milimétrica (Figura 8B). Esta rocha exibe textura granoporfiroblástica, de granulação fina a grossa, com feições migmatíticas. As bandas félsicas são compostas por leucossoma granítico contendo quartzo, feldspato e cristais de grafita disseminadas paralela à foliação (Figura 8C) e na borda dos porfiroblastos de granada e k-feldspato. Nos bandamentos metapelíticos (melanossomas), apresentam cor cinza escuro ou avermelhada, são ricos em biotita, apresentam granada, sillimanita, quartzo, feldspato e palhetas de grafita disseminadas na foliação. Os cristais de grafita apresentam-se como *flakes* milimétricos (Figuras 8F e 8G), ocorrendo disseminados por toda a rocha (Figuras 8C e E). Compõem cerca de 2% da rocha, são bem formados (idioblásticos), formando palhetas muito finas, com granulometria menor que 2 mm, ora deformados, ocorrendo geralmente em contato com a biotita, na mesma direção da foliação (Figura 9C) e com sillimanita (Figura 9D) e ao redor de porfiroclastos de feldspato (Figuras 9A e 9B). A biotita (25%) marca a foliação milonítica da rocha, intercalada entre veios de quartzo milimétricos. Inclusões de monazita e zircão são frequentes na biotita, notadas também por halos de alteração gerados pela radioatividade dos minerais radioativos (Figuras 9C e 9E). Os porfiroblastos de granada (10%) são idioblásticos (Figura 9F), contém inclusões de biotita, quartzo e opacos, incluindo sulfetos (1,5%). Os porfiroclastos de feldspato (plagioclásio 15%) e porfiroblastos de k-feldspato (10%), contém inclusões de biotita e monazita, são rodeados por veios de quartzo recristalizado (Figura 9A), apresentam texturas de desequilíbrio com intercrescimento de quartzo e k-feldspato. São deformados pela foliação milonítica, assim como os cristais de granada (Figura 9F). Os porfiroblastos de sillimanita (1,5%) são idioblásticos, apresentam seção basal e clivagem bem marcada (Figuras 9B e D), ocorrendo no contato com a biotita e grafita. O quartzo (35%) ocorre em veios recristalizado e como fitas levemente dobradas ao longo da foliação milonítica. Os minerais opacos incluem a grafita e sulfetos, que são visíveis em luz refletida podendo ser diferenciados da grafita geralmente pela cor dourada, sem pleocroísmo.

Figura 8. Aspectos das rochas hospedeira de grafita (sillimanita-granada-biotita gnaisse com grafita).

Figura 9. Aspectos gerais em lâmina petrográfica da rocha portadora de grafita.

O sillimanita-granada-biotita gnaisse (Figura 9), pertencente ao conjunto das rochas da Megassequência Andrelândia ou Grupo Raposos (HEILBRON et al., 2016). São ricas em minerais aluminosos, de natureza pelítica, com deposição dos sedimentos intercalados com material orgânico, que são interpretadas como rochas de margem passiva distal, de fundo marinho (HEILBRON et al., 2007b; 2016).

Os cristais de grafita formam palhetas bem cristalizadas com variações morfológicas, e neste trabalho foram agrupadas em três tipos (Figura 10), sendo definidas de acordo com a classificação proposta por Belém (2006). As palhetas do tipo tabular (Figuras 10A e 10B) podem ocorrer intercaladas entre a biotita, quartzo, feldspato e até em equilíbrio com a sillimanita. Porém não são frequentes minerais interlamelares (clivagens) e apresentam pontas mais verticalizadas. É o tipo de hábito de grafita com menos impurezas. Este mesmo tipo de cristal tabular, mas quando apresentam pontas com terminações soltas e esfarrapadas, são

denominados por palhetas com pontas esfarrapadas (Figura 10C). Assim, quando o mineral apresenta pontas totalmente soltas e lamelas internamente desprendidas, preenchidas com quartzo, biotita e argilominerais, são classificadas como do tipo farrapo (Figura 10D). Este tipo de hábito inclui muitas impurezas (ganga) em um único cristal de grafita, porém, que podem facilitar o desprendimento de diversas palhetas em um único cristal. O hábito menos observado, é a grafita do tipo hexagonal ou seção basal (Figuras 10E e 10F), que pode ser facilmente confundida com outros opacos, como sulfetos, que ocorrem frequentemente próximos à grafita. A grafita pode ser diferenciada entre os demais opacos (como sulfetos) por exibir forte pleocroísmo diagnóstico de cor marrom (Figura 10B). Com relação aos sulfetos que ocorrem na presença de grafita (Ramos, 2011) e Pereira et al. (2016) descrevem mineralizações de ouro relacionado a gnaisses sulfetados contendo grafita associada (Ramos, 2011; Pereira et al., 2016). No exemplo citado, a grafita poderia representar um indicador para hospedar mineralizações auríferas em gnaisses desta natureza (Pereira et al., 2016). As rochas do trabalho citado acima estão no contexto da Faixa Khondalítica Palma-Guaçuí (Pereira et al., 2016).

Figura 10. Tipos de morfologias de grafita *flake*.

# Caracterização granulométrica

A amostra JG-16-B foi selecionada para a realização da contagem e medição do tamanho dos cristais de grafita, de acordo com o hábito dos grãos (Figura 10), caracterizados na seção anterior. As palhetas foram classificadas e quantificadas (Figura 11A) em palhetas de hábito tabular, farrapo, pontas esfarrapadas e hexagonal (seção basal). Também foram realizadas as medidas dos eixos maiores (comprimento) e menores (largura) dos cristais de grafita, conforme demonstrado por Sousa & Matos (2020). Esta caracterização granulométrica visa avaliar quantitativamente os tamanhos dos cristais, a fim de obter uma classificação para os tipos de grafita *flake* que ocorrem na amostra JG-16A, representando a região investigada. A

partir destes valores, foi possível classificar qual o tipo de grafita *flake* estavam presentes nas amostras, de acordo com as faixas granulométricas (Tabela 2), cujos parâmetros para esta classificação foram extraídos de Sousa & Matos (2020).

# Tabela 2. Faixas Granulométricas para a grafita flake

A partir da análise de 240 cristais de grafita, observou-se que a grafita tabular resultou em maior frequência (Figuras 11A e 11B), correspondendo em 45% do total amostrado (Figura 11B). Este hábito reflete grafitas mais puras, em comparação com as do tipo farrapo (31%) e pontas esfarrapadas (21%). No entanto, os cristais com pontas esfarrapadas e farrapos somam 52% do total analisado, indicando que mais da metade da população dos grãos contém impurezas entre as palhetas de grafita. A seção basal da grafita menos frequente, é a do tipo hexagonal que corresponde a 3% da amostra. Com relação ao comprimento dos cristais, estes variam entre 0,01 à 1,11 mm (Tabela 3), com média de 0,141 mm. Os cristais entre 0,01 e 0,075 mm e que correspondem a 41,7% da amostra (Figura 11C), são classificados como *Fine Graphite;* as palhetas entre 0,150 e 0,180 mm correspondem ao tipo *Flake* médio (6,7%); entre 0,180 a 0,30 mm são do tipo *Flake* largo (11,7%); e *Extra Large* para os cristais maiores que 0,30 mm (11,2%). Há também 28,8% de cristais intermediários entre *Flake* finos e médios (Figura ZC). Com relação a largura dos cristais, estes variam entre 0,01 à 0,18 mm, apresentando 0,040 mm de média (Tabela 3). Neste eixo (Figura 11D), os cristais são classificados predominantemente como *Flake* fino (86%) e *Flake* médio (11%).

Figura 11. Valores e distribuição granulométrica da grafita.

Com isso, pode-se notar que a amostra apresenta diversas faixas granulométricas para *flakes* de maior pureza (tabulares 45%) e uma considerável porção de grafita (52%) com cristais esfarrapados, concentrando impurezas, mas também que poderiam facilitar a exfoliação ou desagregação em palhetas mais finas. Estes tipos de *flakes* tem potencial e são compatíveis para aplicação industrial em diversas finalidades.

# CONCLUSÕES

Os dados de magnetometria indicam que os gnaisses metapelíticos apresentam baixas susceptibilidades magnéticas e os lineamentos magnéticos regionais (NE-SW), marcam as zonas de cisalhamento e descontinuidades no embasamento. As concentrações nos mapas de eTh (ppm), eU (ppm), eT/K e eU/K, apresentam correlação com as rochas portadoras de grafita, sendo o elemento tório mais expressivo nestas rochas. Os perfis geológico-geofísicos, também indicaram boa correlação com os dados de eTh e eU na rocha hospedeira de grafita, indicados pela assinatura 1. As demais assinauras 2 e 3 não exibiram boa correlação com os dados aéreos, assim como os limites entre os gnaisses locais, não apresentaram uma boa definição. Assim, mesmo baixa resolução espacial para uma campanha prospectiva de detalhe, estes perfis geofísicos, forneceram contrastes regionais e podem auxiliar em pesquisas futuras na região. A grafita está associada à uma rocha metapelítica de alto grau metamórfico, evidenciado pelos porfiroblastos de alta temperatura, contendo diversas inclusões de minerais radioativos como monazita e zircão e exibe texturas de deformação por toda a rocha. Apesar da concentração total de grafita não ser muito expressiva, podendo atingir até 2% em alguns locais restritos, a grafita contém uma variedade de hábitos de *flakes* de alta qualidade, bem definidos e cristalizados, contendo granulometrias diversas que podem ser utilizadas em diferentes produtos industriais. As intrusões graníticas muito próximas da região, em decorrência de processos de fusões parciais dos metassedimentos, podem ter colaborado com aumento da temperatura nas rochas ricas em carbono, durante o metamorfismo regional, favorecendo a formação de grafita singenética do tipo flake na área investigada.

# **AGRADECIMENTOS**

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida para a mestranda Jailane de Sousa Gomes. Ao Laboratório de Exploração

Mineral – LEXMIN/UERJ suporte técnico e equipamentos, aos técnicos do Laboratório Geológico de Processamento de amostras LGPA/UERJ pela preparação das amostras.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y.; NEVES, B. B. B.; FUCK, R. A. Províncias estruturais brasileiras. In: **Simpósio De Geologia Do Nordeste**, 8., Campina Grande. Campina Grande: SBG, p. 363-391. 1977.

ALOS PALSAR. <u>ASF DAAC</u> 2015, ALOS PALSAR **Radiometric Terrain Corrected Hi res**; Includes Material © JAXA/METI 2007. Acessado por <u>ASF DAAC</u> em 25 junho de 2020. BRASIL. **Ministério de Minas e Energia. Plano Nacional de Mineração 2030**. Brasília: MME, 2010.

BELEM, J. Caracterização Mineralógica, Física e Termobarométrica de Minérios de Grafita da Província Grafítica Bahia-Minas. Belo Horizonte, 2006. 180 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais.

BUSECK, P.; BEYSSAC, O. From Organic Matter to Graphite: Graphitization. **Elements,** v. 10, n. 6, p. 421-426, 2014.

CPRM - **Projeto Aerogeofísico Rio de Janeiro**. Relatório Final do Levantamento e processamento dos dados magnetométricos e gamaespectrométricos. Prospector Aerolevantamentos e Sistemas Ltda. Volume I. CPRM. Programa Geologia do Brasil PGB. 2012.

CPRM - **Projeto Aerogeofísico São José Dos Campos** – **Resende**. Relatório Final do Levantamento e processamento dos dados magnetométricos e gamaespectrométricos. Microsurvey Aerogeofísica e Consultoria Científica Ltda. Volume I. CPRM. Programa Geologia do Brasil PGB. 2013. DICKSON, B. L., & SCOTT, K. M. Interpretation of aerial gamma-ray surveys-adding the geochemical factors. AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics, 17, p. 187-200. 1997.

FRAGOMENI, P. R. P.; PEREIRA, R. M. The grafite mineralization in the Aracoiába-Baturité District (CE): geotectonic and metallogenetic implications. **Brazilian Journal Geology**. v. 43, n. 2, p. 223–234, 2013. Disponível em: http:// bjg.siteoficial.ws/2013/n.2/c.pdf

GEOSGB. **Dados, Informações e Produtos do Serviço Geológico do Brasil.** Disponível em <a href="http://geosgb.cprm.gov.br"><u><a href="http://geosgb.cprm.gov.br">http://geosgb.cprm.gov.br</a></u>. Acesso em: agosto/2019.

HEILBRON, M. 1993. Evolução tectonometamórfica da seção Bom Jardim de Minas
(MG) - Barra do Piraí (RJ). Setor central da Faixa Ribeira. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 268 p.

HEILBRON, M., MOHRIAK, W., VALERIANO, C.M., MILANI, E., ALMEIDA, J.C.H., TUPINAMBÁ, M. From collision to extension: the roots of the South-eastern continental margin of Brazil. In: Talwani, Mohriak (Eds.), Atlantic Rifts and Continental Margin. **AGU Geophysical Monograph Series**, vol. 115, 354 pp, 2000.

HEILBRON, M., PEDROSA-SOARES, A.C., CAMPOS-NETO, M., SILVA, L.C., TROUW,
R.A., JANASI, V. A província Mantiqueira. In: V. Mantesso, A, Bartorelli, C.D.R. Carneiro,
B.B. Brito Neves (eds.). Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de
Fernando Flávio Marques de Almeida. Editora Beca, São Paulo, p. 203-235, 2004.
HEILBRON, M., VALERIANO, C., ALMEIDA, J. C. H., TUPINAMBÁ, M., NOGUEIRA,
J. R., JUNHO, M.C., ROIG, H., MEDEIROS, R., EIRADO, L. G., RIBEIRO, A.,
PACIULLO, F., TROUW, R., SILVA. R.R., RAMOS, R., GUEDES, E., VALENÇA, J.,
TOLETO, C., COSTA, I., OLIVEIRA, I. Mapa Geológico, Folha Santa Rita do Jacutinga:
SF-23-Z-A-II., escala 1:100.000, Rio de Janeiro: UERJ, CPRM, 2007a.

HEILBRON, M.; TUPINAMBÁ, M.; EIRADO, L.G.; RIBEIRO, A.; PACIULLO, F.V.P.; TROUW, R.A.J.; VALERIANO, C.M.; JUNHO, M.C.B.; ROIG, H.L.; NOGUEIRA, J.R.; MEDEIROS, R.M.; ROCHA, A.D.; POLONIA, J.; SILVA, R.R.; TOLEDO, C. **Geologia das folhas Santa Rita do Jacutinga e Rio Preto**. Capítulo 10. COMIG-UFMG-UFRJ-UERJ, 2007b.

HEILBRON, M., VALERIANO, C.M., TASSINARI C.C.G., ALMEIDA J.C.H., TUPINAMBÁ, M., SIGA JR. O., TROUW, R.A.J. Correlation of Neoproterozoic terranes between the Ribeira Belt, SE Brazil and its African counterpart: comparative tectonic evolution and open questions. *In*: Pankhurst R.J., Throw R.A.J., Brito-Neves B.B., De Wit M.J. (eds.). *West Gondwana: Pre-Cenozoic Correlations across the South Atlantic Region*. London, **Geological Society, Special Publication**, 294, p. 211-232. 2008.

HEILBRON, M; EIRADO, L. G; ALMEIDA, J. Orgs. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Rio De Janeiro: Texto Explicativo do Mapa Geológico e de Recursos Minerais. Belo Horizonte, CPRM – Programa Geologia do Brasil, 182p. 2016.

HEILBRON, M.; TUPINAMBÁ, M.; EIRADO, L.G.; RIBEIRO, A.; PACIULLO, F.V.P.; TROUW,

HEILBRON, M. et al. Proterozoic to Ordovician geology and tectonic evolution of Rio de Janeiro State, SE-Brazil: insights on the central Ribeira Orogen from the new 1:400,000 scale geologic map. **Brazilian Journal of Geology**, v. 50, n. 2, 2020.

HEIDER, M. Sumário Brasileiro Mineral 2018 – **Grafita Natural**. ANM – Agência Nacional de Mineração, Sede: Brasília, 2018.

IAEA. Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data.International Atomic Energy Agency. TECDOC-1363. Vienna, Austria. 173p, 2003.

KEAREY, P., BROOKS, M., HILL, I. Geofísica de Exploração. Tradução: Coelho, M. C.M, Oficina de Textos, São Paulo, 429p, 2009.

MACHADO, N.; VALLADARES, C.; HEILBRON, M. & VALERIANO, C. U-Pb geochronology of the central Ribeira Belt (Brazil) and implications for the evolution of the Brazilian Orogeny. **Precambriam Research**, 79: 347-361, 1996.

MILLER, H. G., SINGH, V.J. Potential Field Tilt - A new concept for location of potential field sources. **Applied Geophysics**, v. 32, p. 213-217, 1994.

MINTY, B. R. S. Fundamentals of airborne gamma-ray spectrometry. AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics, v. 17, p. 39-50, 1997.

MIRANDA, D., CHAVES, A. O.; DUSSIN, I. A.; PORCHER, C. C. Paleoproterozoic khondalites in Brazil: a case study of metamorphism and anatexis in khondalites from Itapecerica supracrustal succession of the southern São Francisco Craton. **International Geology Review**, v. 63, n. 4, p. 397-421, 2020.

PACIULLO, F.V.P.; RIBEIRO, A.; ANDREIS, R.R. AND TROUW, R.A.J. The Andrelândia Basin, a Neoproterozoic intra-plate continental margin, southern Brasília belt. **Revista Brasileira de Geociências**, 30: 200-202, 2000.

PACIULLO, FABIO V. P.; RIBEIRO, ANDRÉ; TROUW, RUDOLPH A.J. Geologia da
Folha Andrelândia 1: 100.000. In: Pedrosa Soares, A. C.; Noce, C.M.; Trouw, R.A.J.;
Heilbron, M. (Org.) Geologia e Recursos Minerais do Sudeste Mineiro, Projeto Sul de MinasEtapa I (COMIG, UFMG, UFRJ, UERJ), Relatório Final. 1 ed. Belo Horizonte, 2003, v. I, p.
84-119, 2003.

PEREIRA, R.M. & GUIMARÃES, P. A Faixa Khondalítica Marangatu e a Descoberta de Novas Mineralizações de Grafita no N-NW do Estado Do Rio De Janeiro São Paulo, UNESP. **Geociências**, v. 31, n. 2, p. 197-205, 2012.

PEREIRA, R.M., RAMOS, G.V., NEUMANN, R. Mineralização aurífera estratiformestratabound em terreno de alto grau metamórfico: as ocorrências de Palma-MG e Laje do Muriaé - RJ. **Simpósio Brasileiro De Exploração Mineral, SIMEXMIN, VI**, p49. ADIMB, Ouro Preto, Minas Gerais, 2014.

PEREIRA, R.M., NEUMANN, R., SALOMÃO, M., GUIMARÃES, P.V., RAMOS, G.V., DUTRA, A.C., PEDROSO, E. Terrenos Khondalíticos: Principais Domínios para Manganês, Grafita, Ouro e Zinco no Estado do Rio De Janeiro e regiões limítrofes. GEONOMOS, 24(1), 41-51, 2016. RAMOS, G.V. Metalogenia em Terrenos de Alto Grau Metamórfico.
Estudo de caso: distribuição e controle das ocorrências auríferas na região compreendida entre Palma - MG e Laje do Muriaé – RJ. Rio de Janeiro, 2011. 120 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Análise de Bacias e Faixas Móveis da Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

REEVES, C. Aeromagnetic Surveys. Principles, Practice & Interpretation. Eartworks-Global thinking in exploration geoscience. The Netherlands, Published by Geosoft. 2005.

ROBINSON Jr., G. R.; HAMMARSTROM, J. M.; DONALD, W. O. Graphite. In: SCHULZ, K.J.; DEYOUNG JR., J.H.; SEAL, R. R., II; BRADLEY, D. C. (ed). Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply. Virginia: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802. p. J1-J24. https://doi.org/10.3133/pp1802J. 2017.

SIMANDL, G.J., PARADIS, S., AND AKAM, C. Graphite deposit types, their origin, and economic significance. In: Simandl, G.J. and Neetz, M., (Eds.), Symposium on Strategic and Critical Materials Proceedings, November 13-14, 2015, Victoria, British Columbia, British Columbia Ministry of Energy and Mines, **British Columbia Geological Survey Paper** 2015-3, pp. 163-171, 2015.

SPENCER, C. J.; HAWKESWORTH, C.; CAWOOD, P. A.; DHUIME, B. Not all supercontinents are created equal: Gondwana-rodinia case study. **Geology**, v.41, n.7, p. 795–798, 2013.

SOUSA, M. J. & MATOS, D. R. Projeto Avaliação do Potencial de Grafita no Brasil: Fase 1. Informe de Recursos Minerais. Série Minerais Estratégicos, n. 5. Marcelo Januário de Sousa, Débora Rabelo Matos (Org.) – São Paulo: CPRM, 136 p, 2020.

SANTOS, T.J.S.S.; NETO, J.A.N.; HACKSPACHER, P.C. Petrografia e litogeoquímica das rochas do embasamento cristalino da região de Granja – CE. **Revista de Geologia**, v. 14, p. 33-48, 2001.

VASCONCELLOS, R.M., METELO, M.J., MOTTA, A.C., GOMES, R. D. Geofísica em Levantamentos Geológicos no Brasil. Rio de Janeiro. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM, Serviço Geológico do Brasil, 164p, 1994.

WILDE, S.A., DORSETT-BAIN, H.L., LENNON, R.G. Geological setting and controls on the development of graphite, sillimanite and phosphate mineralization within the Jiamusi Massif: Na exotic fragment of Gondwanaland located in north-eastern China? Gondwana Research, 2(1): 21-46, 1999.

ZHANG, J., ZHANG, Z., XU, Z., YANG, J., CUI, J. Discovery of khondalite series from the western segment of Altyn Tagh and their petrological and geochronological studies. **Science in China** (Series D), 43 (3): 308-316, 2000.



Figura 1. Mapas de localização geotectônica da Faixa Ribeira Central. A) Mapa geológico do Gondwana em cerca de 500 Ma., adaptado de Spencer et al., (2016). B) 1: Coberturas quartenárias; 2: Bacias de rifte Terciárias; 3: Rochas alcalinas; 4-9: Granitoides sin- a póscolisionais; 10: Suítes São Primo e Anta; 11: Arco Magmático Rio Negro; 12-17: (Terreno Ocidental) Megassequência Andrelândia (12-14): 12 Sequência Rio Turvo (A6-A5, fácies granulito de alta pressão); 13: Sequencia Rio Turvo; 14: Sequência Carrancas (A1+A2+A3); 15: Complexo Mantiqueira; 16: Fácies distal da Megassequência Andrelândia no Domínio Juiz de Fora; 17:Complexo Juiz de Fora; 18: Complexo Embu; 19: Grupo Paraíba do Sul; 20: Complexo Quirino; 21: Sucessão carbonática plataformal Italva; 22: Sucessão Costeiro; 23: Sucessão Búzios e Palmital; 25: Complexo da Região dos Lagos. Adaptado de Heilbron et al.,(2000; 2004; 2017).



Figura 2. Mapa geológico da área de estudo e arredores. A) Pontos com ocorrência e indícios de grafita (amarelo e contorno vermelho). Os demais pontos visitados são indicados pelos círculos de cor branca. B) Mapa geológico sobrepostos aos pontos obtidos na gamaespectrometria terrestre. A base geológica foi extraída de Heilbron et al., (2007a).



Figura 3. Mapas aeromagnetométricos da área de estudo e arredores. A) Mapa da Amplitude do Sinal Analítico (ASA) sobreposto aos contatos litológicos (contornos em preto) extraídos de Heilbron et al., (2007a); B) Mapa da Inclinação do Sinal analítico (*TILT*) com os lineamentos magnéticos (linhas pretas) traçados aproximadamente no centro das anomalias. Ambos foram sobrepostos ao modelo digital de elevação ALOS PALSAR (2020).



Figura 4. Mapas radiométricos da área de estudo e arredores. A) Mapa do canal de potássio (%); B) Mapa do canal equivalente em urânio (ppm); C) Mapa do canal equivalente em tório (ppm); D) Mapa da razão eTh/K; E) Mapa da razão eU/eTh; F) Mapa da razão eU/K. Todos os mapas estão sobrepostos por contatos litológicos (contornos em preto) extraídos de Heilbron et al., (2007a) e ao modelo digital de elevação ALOS PALSAR (2020).



Figura 5. Mapa da imagem Ternária no padrão (RGB). O polígono tracejado delimita a área de estudo. Os contatos litológicos (contornos em preto) foram extraídos de Heilbron et al., (2007a) e os círculos pretos indicam os locais com grafita. Em destaque estão as anomalias de tório (contorno verde) e em branco anomalias ricas nos 3 elementos radiométricos.

				1	0	0 0			
PERFIL 1 - assinatura 1									
Terrestre	JG-16	C3	C2	Aéreo*	JG-16*	C3*	C2*		
eTh (ppm)	37,1	37,2	36,7	> 27 e < 53	37	29	39		
eU (ppm)	6,1	6,3	3,6	> 2 e < 3,5	2,5	2,1	2,7		

Tabela 1. Valores dos canais radiométricos dos perfis geológico-geofísicos

K (%)	3,9	4,2 0,4	> 0,2 e < 1,3	0.7 0,	6 0,2	
		PERFIL	2 - assinatura 1			
Terrestre	JG-14	JG-13	Aéreo*	JG-14*	JG-13*	
eTh (ppm)	36,5	35,6	> 33 e < 65	40	43	
eU (ppm)	6,5	3,4	> 1,8 e < 3,2	2,6	2,5	Valore
K (%)	4,1	0,5	> 0.8 e < 2	1,2	0,7	, and c

s aproximados para os dados aéreos



Figura 6. Seção geológico-geofísica esquemática do Perfil 1. A) Valores obtidos pela gamaespectrometria terrestre; B) Perfis extraídos dos mapas radiométricos.

\*



Figura 7. Seção geológico-geofísica esquemática do Perfil 2. A) Valores obtidos pela gamaespectrometria terrestre; B) Perfis extraídos dos mapas radiométricos.



Figura 8. Aspectos da rocha hospedeira da grafita (sillimanita-granada-biotita gnaisse com grafita). A) e E) Afloramentos dos pontos JG-16 e JG-14, respectivamente; B) Amostra de rocha contendo bandas composicionais; C) Amostra de rocha alterada com grafita em detalhe (caixa amarela); D) Amostra de rocha (leucossoma) contendo grafita, quartzo, feldspato e porfiroblastos de granada; E) e F) Monocristais de grafita.


Figura 9. Aspectos gerais em lâmina petrográfica da rocha portadora de grafita. A) Porfiroclastos de feldspato deformados pela foliação milonítica exibindo intercalação de bandamentos composicionais milimétricos; B) Detalhe da microfotografia anterior exibindo cristal de grafita, sillimanita (seção basal) e textura mimerquítica; C) Cristais de grafita disseminados na foliação em contato com a biotita; D) Cristal de sillimanita prismático; E) Cristais de monazita e zircão inclusos na biotita; F) Porfiroblasto de granada deformado. Abreviações: Bt (biotita), Gf (grafita), Kf (K-feldspato), Qz (quartzo), Sil (sillimanita), Mz (monazita), Zr (zircão).



Figura 10. Tipos de hábitos de grafita *flake*. A) e B) Palheta de hábito tabular; C) Palheta tabular com pontas esfarrapadas; D) Palheta tipo farrapo no contato com biotita (Bt); E) Aglomerado de palhetas de grafita (Gf) tabulares ao lado de sulfeto (calcopirita?); F) Hábito hexagonal.

Tabela 2. F	Faixas (	Granul	ométricas	para a	grafita	flake

Classificação	(mm)
Fine Graphite / Amorfa / Pó	< 0,075
Medium Flake - Flake médio	0,150 a 0,180
<i>Large Flake – Flake</i> médio	0,180 a 0,30
Extra Large ou Jumbo Flake	> 0,30



Figura 11. Valores e distribuição granulométrica da grafita. A) Contagem de cristais de grafita por hábito. B) Porcentagem referente às frequências absolutas da contagem dos cristais e seus respectivos hábitos.

dos cristais de grafita da amostra JG-16B								
N=40	Eixo maior (mm)	Eixo menor (mm)						
Máximo	1,11	0,18						
Mínimo	0,01	0,01						
Média	0,141	0,040						

Tabela 3. Valores obtidos a partir das medidas dos cristais de grafita da amostra JG-16B

Spectrum	Dudos qui	Carbono	Oxigênio	Magnésio	Alumínio	Silício	Cloro	Potássio	Titânio	Manganês	Ferro	Cobalto	Níquel	Cobre
Jailane_UERJ_JG14a_25	BIOTITA		46,4	4,7	9,6	16,5		7,6	3,5		11,7			
Jailane_UERJ_JG14a_ 24	QUARTZO		52,7			47,3								
Jailane_UERJ_JG14a_23	GRAFITA	100												
Jailane_UERJ_JG14a_ 22	GRAFITA	100												
Jailane_UERJ_JG14a_21	CAULINITA		56,0		21,7	21,6					0,7			
Jailane_UERJ_JG14a_ 20	BIOTITA		46,0	4,4	8,6	14,9		8,4	3,4		14,4			
Jailane_UERJ_JG14a_ 19	CAULINITA		57,5		20,5	21,0					1,0			
Jailane_UERJ_JG14a_18	GRAFITA	100												
Jailane_UERJ_JG14a_17	CAULINITA	100	53,1		22,2	23,2					1,6			
Jailane_UERJ_JG14a_16	GRAFIIA	100	510		22.0	22.0								
Jallane_UERJ_JG14a_15	CAULINITA		54,0		23,0	23,0								
Jailane_UERJ_JG14a_14	GRAFITA	100												
Jailane_UERJ_JG14a_13	GRAFIIA	100	562		21.0	21.0								
Jallane_UERJ_JG14a_12	Óvido/hidróvido do Mn	2E-05	50,5 47.6		21,9 11.8	21,8 1.3				33.6		0.2	2.2	2.2
Janane_OEKJ_JO14a_11		100	47,0		11,0	1,5				55,0		0,2	5,5	2,2
Jailane_UERJ_JG14a_10	GRAFITA	100	10.0	2.7	12.0	175	0.2	5.0	2.2		10.0			
Jallane_UERJ_JG14a_9	BIOTTA		48,0	2,7	13,0	17,5	0,2	5,2	2,3		10,6			
Jailane_UERJ_JG14a_8	GRAFITA	100				<b>aa</b> 0								
Jailane_UERJ_JG14a_ /	CAULINITA	2E-05	55,7	<b>5</b> 1	22,3	22,0		7.4	2.2		10.0			
Jailane_UERJ_JG14a_6	BIOTITA	1E-05	45,9	5,1	9,4	15,7		7,4	3,3		13,3			
Jailane_UERJ_JG14a_5	ILMENIIA Shi limanita	/E-06 2E-05	33,8	0,2	22 5	167			33,4		32,6			
Janane_UERJ_JG14a_4	SILLIMANI I A	2E-03	49,7		55,5	10,7								
150486 42		2E 05	55 5		21.3	21.6					15			
IJ9460_42	CAULINITA	2E-05	55,5		21,5	21,0					1,5			
Janane_UEKJ_JG14a_1	UKAFIIA	58.8	50.5	3.1	18/	20.3	0.2	7.2	0.2	33.6	07	0.2	33	2.2
		50,0	50,5	3,4	10,4	20,5	0,2	1,2	9,2 10.6	55,0	<i>Э</i> , <i>1</i>	0,2	5,5	2,2
Sigma		50,7	6,2	2,0	1,3	9,6	0,0	1,4	13,6	0,0	10,3	0,0	0,0	0,0
Sigmalviean		10,1	1,2	0,4	1,5	1,9	0,0	0,3	2,1	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0

# **APÊNDICE E** – Tabela de análises químicas (MEV)

Dados químicos obtidos durante a microscopia eletrônica de varredura referente a amostra JG-14a.



APÊNDICE F – Análises dos espectros Raman



Deslocamento Raman (cm<sup>-1</sup>)



Deslocamento Raman (cm<sup>-1</sup>)







Deslocamento Raman (cm<sup>-1</sup>)





		posição do pico (centro)	valor do pico	FWHM	área da banda	posição do pico (centro)	valor do pico	FWHM	área da banda	posição do pico (centro)	valor do pico	FWHM	área da banda	posição do pico (centro)	valor do pico	FWHM	área da banda	posição do pico (centro)	valor do pico	FWHM	área da banda	posição do pico (centro)	valor do pico	FWHM	área da banda	R1 intensity ratio	area ratio	formula 3	formula 4
Amostra	Nº		Banda D1	/ cm <sup>-1</sup>			Banda	G / cm <sup>-1</sup>			Banda S	1 /cm <sup>-1</sup>			Banda Sź	2' /cm <sup>-1</sup>			Banda S2	2 /cm <sup>-1</sup>		- - -	Banda S	54 /cm <sup>-1</sup>		D1/G	S2/G	tempera pico met em	atura do amórfico ℃
	1	posição do pico	valor do pico	FWHM	área da banda	posição do pico	valor do pico	FWHM	área da banda	posição do pico	valor do pico	FWHM	área da banda	posição do pico	valor do pico	FWHM	área da banda	posição do pico	valor do pico	FWHM	área da banda	posição do pico	valor do pico	FWHM	área da banda	R1 intensity ratio	area ratio	formula 3	formula 4
JG-14	a1	1352,4	3,830	45,2	184,2	1583,4	270,4	16,43	6977,31	2460,05	3,95	40,56	170,66	2695,1	29,1	76,2	2355,51	2726,7	52,98	32,82	2731,5	3249,7	8,8	9,1	126	0,014	0,39	719,18	767,23
	a2	1352,3	4,429	45,9	216,2	1583,2	191,0	15,12	4536,41	2460,10	3,45	43,52	159,73	2688,8	18,5	69,1	1364,58	2724,4	49,25	34,93	2702,4	3249,0	8,1	10,1	129	0,023	0,60	716,28	765,29
mean value		1352,4	3,830	45,2	184,2	1583,4	270,4	16,43	6977,31	2460,05	3,95	40,56	170,66	2695,1	29,1	76,2	2355,51	2726,7	52,98	32,82	2731,5	3249,7	8,8	9,1	126	0,014	0,39	719,18	767,23
IG 16	a1	1350,0	3,195	36,34	123,6	1583,2	367,8	14,01	8095,10	2462,11	8,37	45,05	401,37	2696,3	47,7	81,7	4146,23	2724,4	107,74	28,67	4852,1	3249,2	21,4	9,1	304	0,009	0,60	757,69	792,73
30-10	a2	1347,7	0,763	32,3	26,3	1583,7	292,7	13,62	6261,90	2464,07	6,83	48,38	351,94	2697,6	42,3	81,6	3669,08	2725,1	102,48	28,60	4604,6	3250,1	23,4	8,6	315	0,003	0,74	775,55	804,32
mean value		1348,8	1,979	34,3	74,9	1583,5	330,3	13,82	7178,50	2463,09	7,60	46,72	376,66	2696,9	45,0	81,6	3907,66	2724,7	105,11	28,64	4728,3	3249,6	22,4	8,8	309	0,006	0,66	766,58	798,52
IC 61	a1	1350,8	10,795	45,42	521,9	1583,3	394,6	14,80	9170,52	2462,73	5,35	50,19	285,65	2698,380	35,413	83,5	3146,75	2724,4	56,49	25,33	2247,7	3249,5	9,1	10,2	146	0,027	0,25	718,13	766,53
JQ-01	a2	1351,4	3,861	44,3	182,0	1583,2	228,8	15,13	5435,78	2461,55	3,47	49,62	183,38	2697,2	20,9	82,4	1833,72	2725,1	35,00	27,25	1498,0	3249,0	5,7	11,8	105	0,017	0,28	723,01	769,80
mean value		1351,1	7,328	44,9	352,0	1583,2	311,7	14,96	7303,15	2462,14	4,41	49,91	234,52	2697,8	28,2	82,9	2490,24	2724,7	45,74	26,29	1872,9	3249,2	7,4	11,0	125	0,022	0,26	720,57	768,16
IC 22	a1	1353,9	1,600	35,4	60,2	1583,7	490,8	13,50	10407,40	2460,63	7,19	42,29	323,53	2680,0	36,8	32,8	1894,02	2723,8	111,74	25,48	4471,5	3249,2	9,2	14,7	144	0,003	0,43	761,96	795,52
10-22	a2	1351,1	5,582	43,4	257,9	1583,7	367,8	14,03	8108,41	2463,95	5,79	51,17	315,47	2699,7	34,6	84,3	3107,74	2724,5	71,79	25,32	2854,7	3249,7	11,8	9,5	176	0,015	0,35	726,81	772,34
mean value		1352,5	1,600	39,4	159,0	1583,7	490,8	13,77	9257,91	2462,29	6,49	46,73	319,50	2689,9	36,8	58,5	2500,88	2724,1	91,76	25,40	3663,1	3249,2	9,2	14,7	144	0,003	0,40	744,24	783,91

Tabela Suplementar referente aos espectros de Raman da grafita investigada no sul do estado do Rio de Janeiro.

A fórmula 1 foi obtida em (Busemann et al. 2007) e a fórmula 2 foi extraída de (Cody et al. 2008).

1 - Busemann, H., Alexander, M.O., Nittler, L.R., 2007. Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microRaman spectroscopy. Meteoritics & Planetary Science 42, 1387–1416.

2 - Cody, G. D., Alexander, C.M.O., Yabuta, H., Kilcoyne, A. L. D., Araki, T., Ade, H., Dera, P., Fogel, M., Militzer, B., Mysen, B. O., 2008. Organic thermometry for chondritic parent bodies. Earth & Planetary Science Letters 272, 446-455.

### A P Ê N D I C E H – Análise de isótopos estáveis

Amostra*	<sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C[permil] vs.VPDB	
IAEA-600 CAFFEINE	-27,725	*Resultados gerados em 30/04/2021
JG14a	-20,711	
JG14a Repeticao	-20,527	

Obs: Foram passados brancos entre as analises para certificar que nao haveria residuo da amostra anterior

## **IAEA-600 CAFFEINE** δ13C=-27.77 +/- 0.043

Amostra**	<sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C[permil] vs.VPDB	
IAEA-600 CAFFEINE	-27,674	**Resultados gerados em 28/04/2021
JG61	-17,291	
JG61 Repeticao	-17,256	
JG16	-19,990	
JG16 Repeticao	-18,220	

