

CARACTERIZAÇÃO MINERAL E APLICABILIDADE TECNOLÓGICA DE GRAFITAS RELACIONADAS A ZONAS DE CISALHAMENTO NO DOMÍNIO CEARÁ CENTRAL, PROVÍNCIA BORBOREMA – NORDESTE DO BRASIL

MINERAL CHARACTERIZATION AND TECHNOLOGICAL APPLICABILITY OF GRAPHITES RELATED TO SHEAR ZONES IN THE CEARÁ CENTRAL DOMAIN, BORBOREMA PROVINCE – NORTHEAST BRAZIL

Katia dos Santos Souza ^{1*}, Lucilene dos Santos ^{1,2}

¹ Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Fortaleza, Ceará, Brasil. *autor correspondente, e-mail: katiassouzalemos@gmail.com

² Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Geologia, Fortaleza, Ceará, Brasil.

<https://doi.org/10.51359/1980-8208.2023.261496>

RESUMO

Esta pesquisa se desenvolveu por meio da caracterização das ocorrências de grafitas associadas a três zonas de cisalhamento no Domínio Ceará Central da Província Borborema a saber: Senador Pompeu, Orós e Vazantes. As grafitas ocorrem em rochas metacarbonáticas carbonosas e em xistos grafitosos das unidades Independência e Acopiara. A grafita ocorre tanto disseminada na matriz dos xistos e dos mármore, como na forma de lente em contato discordante com o xisto carbonoso. Uma associação mineral composta por calcita, quartzo, plagioclásio, flogopita e grafita foi observada nas rochas metacarbonáticas, enquanto nos xistos foi observado uma paragênese mineral composta por actinolita-tremolita, quartzo, plagioclásio, biotita, muscovita e grafita. A grafita ocorre disseminada, em todas as amostras estudadas, com forma anedral. Pontualmente, ocorrem com hábito hexagonal e na forma flake. A caracterização mineral permitiu a identificação dos picos característicos da grafita com ângulo 2θ e 31.5° e d -spacing de 3.35 angstroms. A identificação dos picos G nas quatro amostras analisadas em 1577cm^{-1} , sugere altos graus de ordenamento na estrutura cristalina, entretanto a presença dos picos D1 (ca. 1315cm^{-1}) e D2 (ca. 1610cm^{-1}) nos espectros Raman em todas as amostras ainda sugerem defeitos na estrutura cristalina das grafitas analisadas. A partir dos espectros Raman sugere-se valores de temperatura de pico metamórfico entre 585 e 513°C nas amostras da região de Forquilha-Sobral (DCD-03) e Senador Pompeu (SEP-01), sugerindo condições na fácies anfibolito. Os valores obtidos estão de acordo com a paragênese mineral que também sugere condições na fácies anfibolito. Por fim, é discutido a aplicabilidade tecnológica das grafitas estudadas na indústria.

Palavras-chave: grafitas; caracterização mineral; espectroscopia raman; zonas de cisalhamento.

ABSTRACT

This research was developed through the characterization of graphite associated with three shear zones in the Ceará Central Domain of Borborema Province, namely as: Senador Pompeu, Orós, and Vazantes. The graphites occur in carbonaceous metacarbonate rocks and graphite schists of the Independência and Acopiara units, respectively. The graphite occurs both disseminated in the matrix of schists and marbles, and in the form of lens in discordant contact with the carbonaceous shale. A mineral association composed of calcite, quartz, plagioclase, phlogopite and graphite were observed in metacarbonate rocks, while in schists a mineral association composed of actinolite-tremolite, quartz, plagioclase, biotite, muscovite and graphite were observed. Graphite occurs disseminated, in all the samples studied, with an anhedral in shape. Occasionally, they occur with a hexagonal habit and flake in shape. The mineral characterization allowed the identification of the characteristic peaks of graphite with angle 2θ and 31.5° and d-spacing of 3.35 angstroms. The identification of G peaks in the three samples analyzed at 1577cm^{-1} suggests high degrees of ordering in the crystalline structure, however the presence of peaks D1 (ca. 1315cm^{-1}) and D2 (ca. 1610cm^{-1}) in the Raman spectra in all the samples still suggest defects in the crystalline structure in the analyzed graphite. From the Raman spectra, metamorphic peak temperature values between 585 and 513°C are suggested in samples from the Forquilha-Sobral (DCD-03) and Senador Pompeu (SEP-01) region, suggesting conditions in the amphibolite facies. The values obtained agree with the mineral paragenesis which also suggests conditions in the amphibolite facies. Finally, we discuss the application of the studied graphite for the industry.

Keywords: graphites; mineral characterization; raman spectroscopy; shear zones.

1. INTRODUÇÃO

No registro geológico, depósitos e ocorrências de grafitas são geralmente reportadas em ambientes metamórficos e hidrotermais, especialmente em orógenos (Simandl et al., 2015). Estes depósitos são interpretados como derivados da evolução térmica de matéria orgânica em rochas carbonosas, que foram transformadas em grafitas devido a evolução térmica e processos metamórficos ao longo do tempo geológico (Beyssac et al., 2002).

Outras fontes de grafita são atribuídas a precipitação de fluidos ricos em C-O-H-N, derivados de fontes mantélicas ou pela redução química de carbonatos (Simandl et al., 2015). Grafita, assim como os diamantes são polimorfos de carbono nativo e possuem importância econômica devido a aplicação na indústria como fonte do grafeno (Simandl et al., 2015).

Depósitos de grafita estão relacionados a alguns ambientes geológicos específicos. O aumento das condições metamórficas está diretamente ligado ao aumento da cristalinidade da grafita. Dill (2010) sumariza as principais ocorrências e tipos de depósitos associados. A tabela 1 sintetiza os principais tipos de depósito relacionados a grafita. No caso do presente estudo, os depósitos de grafita estão relacionados ao metamorfismo regional de rochas com protólitos sedimentares (carbonatos e folhelhos). O processo de grafitização é dependente somente da temperatura e é influenciado pela fugacidade de oxigênio (Tagiri and Oba, 1986). Desta forma, grafitas são utilizadas como um proxy para entender a evolução térmica de rochas metassedimentares (e.g. Fragomeni et al., 2011, Rezende et al., 2021). Bem como podem ser aplicadas à evolução térmica de zonas de cisalhamento.

Tabela 1. Principais depósitos de grafita no Mundo. Modificada de Dill (2010).

Depósitos de grafita	Ambiente	Principais localidades
Relacionados a processos magmáticos	Pegmatitos de grafita	Hackman Valley, Russia
	Sienitos com nefelina e grafita	Itge Naidvar, Mongólia
Relacionados a processos sedimentares	Grafita residual	Tamatave–Marovintsy, Madagascar
	Skarns ricos em grafita	Sri-Lanka
Relacionados e processos metamórficos	Grafita em rochas metassedimentares relacionados a metamorfismo regional e de contato	Eastern Europe, USA and Canadá
Relacionados a estruturas	Veios e vênulas de grafita	Sri-Lanka

Neste trabalho, foi aplicado petrografia, difração de raios-X e espectroscopia Raman para caracterizar as ocorrências de grafita ao longo de zonas de cisalhamento do Domínio Ceará central, norte da Província Borborema a saber: zonas de cisalhamento Senador Pompeu, Vazante e Orós, em ordem para entender as características mineralógicas, bem como o ambiente geológico relacionado e contribuir para o conhecimento da evolução das zonas de cisalhamento e do Domínio Ceará central da Província Borborema.

2. GEOLOGIA REGIONAL

A Província Borborema (PB) inicialmente definida por Almeida et al. (1981) corresponde a uma importante província geológica do nordeste do Brasil. A PB é o resultado da intensa deformação entre três grandes crátons (São Francisco-Congo, São Luís, Amazonas) durante o Ciclo Brasileiro no Criogeniano-Ediacarano (680-540Ma) (Van Schmus et al., 2011; Neves, 2016; Neves et al., 2021; Cabby et al., 1986; Trompette, 1997; Brito Neves et al., 2002; Neves, 2003). A geologia da Província Borborema é composta por rochas gnáissicas/migmatitas, rochas supracrustais metamorizadas, um intenso

magmatismo granítico e extensas zonas de cisalhamento (Figura 1). Ainda são reportadas rochas metamáficas e metaultramáficas, rochas anfibolíticas e metassedimentares (Neves, 2003).

Van Schmus et al. (2011) definiu e compartimentaliza a Província Borborema em três grandes sub-províncias: Norte, Central ou Transversal e Sul. A sub-província norte corresponde aos domínios Médio Coreaú, Ceará Central e Rio Grande do Norte, estando delimitada a sul pela Zona de Cisalhamento Patos e a norte pela Bacia do Parnaíba (Fetter et al., 2000). A área de estudo está inserida no Domínio Ceará Central.

O Domínio Ceará Central está delimitado pela Zona de Cisalhamento Senador Pompeu a sul e a noroeste pelo Lineamento Transbrasiliano (Figura 1). O Domínio Ceará Central é formado por migmatitos, gnaisses deformados durante a orogênese Riacciana-Orosiriana (Transamazônico) no Paleoproterozoico, com relictos de terrenos arqueanos (Maciço de Tróia) que foram retrabalhados no Paleoproterozoico, sequências supracrustais de idade Neoproterozoica, e magmatismo granítico de alto potássio, interpretado como um arco magmático existente durante o Neoproterozoico (Fetter, 1999; Fetter et al., 2000).

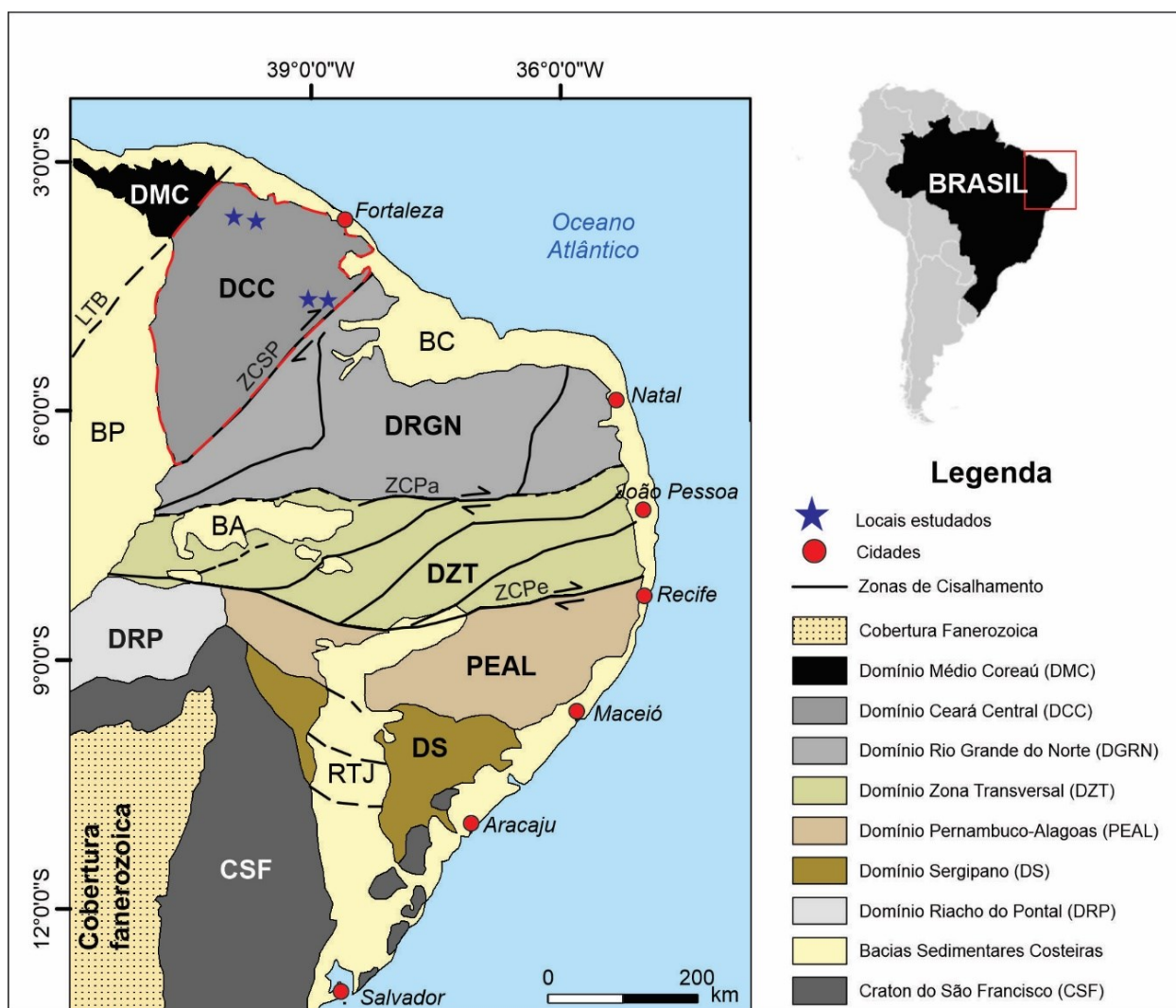


Figura 1. Mapa de compartimentação da Província Borborema de acordo com a classificação de domínios estruturais, modificado de Van Schmus et al. (2011). O mapa está indicando a localização dos afloramentos estudados, no Domínio Ceará Central.

As rochas de idade Paleoproterozoica são reportadas e defendidas por Fetter et al. (2000) através de idades U-Pb de zircão detrítico obtido a partir da rede circundante de ortognaisses confirmando a sua idade Paleoproterozoica para este embasamento cristalino. As rochas de idade Arqueana estão restritas ao Terreno Tróia-Tauá com idades U-Pb em cristais de zircão no intervalo de 2,86 Ga. a 2,68 Ga (Fetter et al., 2000).

As unidades Neoproterozoicas são formadas por paragneisses, micaxistos, mármore e rochas calcissilicáticas do Grupo Ceará, subdivididas nas

Unidades/Formação Independência (U-Pb em zircão 770-651 Ma), Itataia, Arneiroz (Cavalcante et al., 2003). São unidades formadas por rochas metamórficas com uma associação mineral marcada pela presença de muscovita, granada e silimanita, que sugerem condições de metamorfismo regional de alta temperatura. Os mármore ocorrem na forma de lentes, são bandados e/ou maciços de composição calcítica e com dolomita subordinada. Não obstante intrusões graníticas do chamado Arco de Santa Quitéria, ocorrem na forma de batólitos e stocks, de composição granítica a diorítica, com idades U-Pb em

zircão de 665 a 591 Ma, com assinatura geoquímica que interpretam a formação de um arco continental no Domínio Ceará Central durante o Neoproterozoico (Fetter et al., 2003).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionadas quatro amostras representativas de mármore grafíticos com ocorrência de grafita para

caracterização por petrografia, difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman. Estas unidades foram mapeadas durante trabalhos de campo. A localização das amostras coletadas está discriminada na tabela 2. Para DRX três amostras foram concentradas para obtenção de picos referentes a grafita realçados. As análises por Raman foram feitas pontualmente nos cristais de grafita existentes nas seções delgadas.

Tabela 2. Discriminação e localidade de coleta das amostras estudadas.

Localidade	Zona de cisalhamento associada	Descrição litológica	Análise realizada
Solonópole-CE (ORD-02)	Z.C. Orós	Xisto grafitoso	Petrografia, DRX e Raman
Iracema-CE (SEP-01)	Z.C. Senador Pompeu	Xisto grafitoso	Raman
Sobral-CE (DCD-03)	Z.C. Vazante	Mármore grafitoso	Petrografia, DRX e Raman
Canindé-CE (ELD-01)	Z.C. Vazante	Mármore grafitoso	Petrografia, DRX e Raman

As seções delgadas foram preparadas no Laboratório de Laminação do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). As descrições petrográficas foram realizadas no Laboratório de Mineralogia Ótica da Universidade Federal do Ceará (UFC). Para isto, foi utilizado um microscópio petrográfico binocular tipo LEIKA® com câmera acoplada, com luz transmitida e refletida.

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC. Foi utilizado o método do pó. As amostras foram condicionadas no amostrador randomicamente. Nesta etapa, foi utilizado um difratômetro Xpertpro MPD da Pananalytical® equipado com tubo de radiação Co-K α , energia de 40Kv, corrente de 20mA e *stepsize* de 2° por minuto. As amostras de DRX foram orientadas randomicamente pelo método do pó. O ângulo 2 θ foi de 0 and 100°. Foi utilizado o espaçamento inter cristalino (d°) para interpretação dos picos dos minerais. Além disso, foram comparados com

banco de dados mineralógicos (www.mindat.com e www.webmineral.com) e difratogramas padrão referentes ao Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD).

A espectroscopia Raman foi conduzida no Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Departamento de Física da UFC. Foi utilizado um microscópio Witec alpha300 com capacidade de obtenção de dados de micro-Raman e microscopia confocal. Este sistema permite a obtenção de dados pontuais, bem como de imagens. Foi utilizada uma resolução nominal de 200-300nm, uma objetiva com aumento de 60x e *extended working* de 0,3mm e abertura nominal de 0.8.

Os dados de temperatura foram calculados a partir da área dos espectros Raman, de acordo com a metodologia proposta por Beyssac et al. (2002). Os procedimentos adotados foram o cálculo de duas equações descritas abaixo: onde a equação 1 é referente ao parâmetro R2 e a partir dele é calculada a temperatura

do pico metamórfico em grafitas, usando a equação 2.

$$\text{Equação 1} \quad R2 = \frac{D1}{D1 + G + D2}$$

$$\text{Equação 2} \quad T^{\circ}\text{C} = (-445^{\circ}\text{xR2}) + 641^{\circ}$$

4. RESULTADOS

4.1. Geologia Local

As quatro áreas estudadas apresentam características geológicas particulares. Na área de estudo da região de Orós foram descritos regionalmente metatexitos e diatexitos com flogopita-sillimanita e xistos grafitosos subordinados, e rochas calcisilicáticas da unidade Acopiara, de idade Paleoproterozoica (Figura 2A) (Cavalcante et al., 2003). Nos metatexitos os leucossomas são compostos por albita

granito±granada. Exibem textura porfiroblásticas marcadas por k-feldspatos. Quando em contato com zonas de cisalhamento os metatexitos ocorrem milonitizados. Por outro lado, os mesossomas são compostos por rochas anfíbolíticas. Os diatexitos são formados por cristais de plagioclásio em textura pegmatítica. As rochas calcisilicáticas ocorrem em contato com os diatexitos. Por outro lado, grafitas maciças ocorrem na forma de lentes em contato discordante com xistos grafitosos (Figura 3C). Estes aparecem como corpos métricos e são finamente bandados (Figura 3D). Os afloramentos de xistos grafitosos ocorrem na área, como afloramentos métricos com grafita disseminada ao longo do plano de foliação (Figura 3E). Os xistos grafitosos possuem foliação paralela a direção N45E da Zona de Cisalhamento Senador Pompeu, e cinemática dextral.

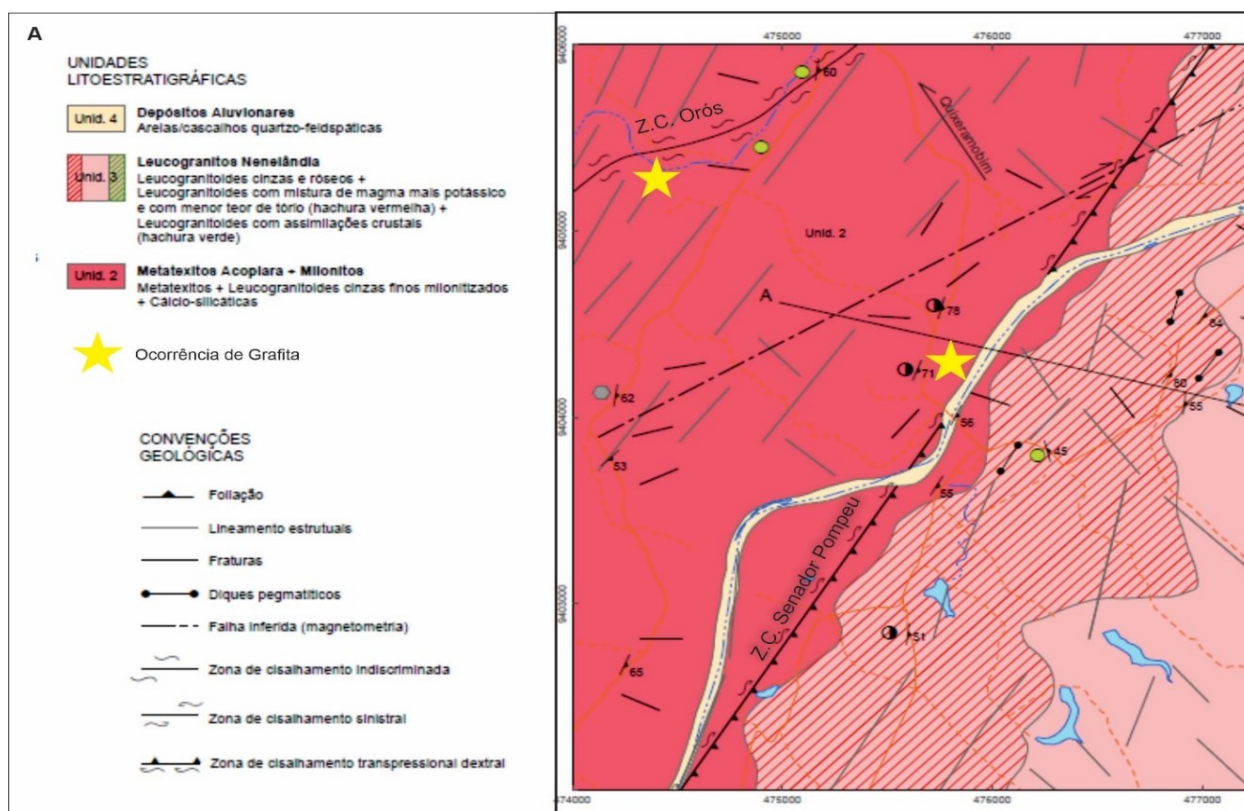


Figura 2A. Mapa geológico da região de Orós indicando as zonas de cisalhamento Orós e Senador Pompeu com direção predominante NE-SW, bem como as unidades Acopiara e Neneilândia (amostras coletadas ORD-02 e SEP-01). Modificado de Maciel (2018).

Na região de Canindé e Sobral, ocorrem mármore e mármore grafítico que ocorrem intercalados com metatexitos da Unidade/Formação Independência (Figura 2B). Os afloramentos de mármore possuem 0.5 a 1m de espessura, e formam lentes decimétricas a métricas verticalizadas. (Figure 3A). O mapeamento destes corpos revelou que estes estão paralelos à Zona de

Cisalhamento Vazantes, de direção NNE-SSW e cinemática dextral. Estes afloramentos se caracterizam pela ocorrência de grafitas em forma de bandas escuras, intensamente deformadas (Figura 3B). Em adição, o reconhecimento inicial das grafitas em campo se deu devido a sua baixa dureza e cor do traço.

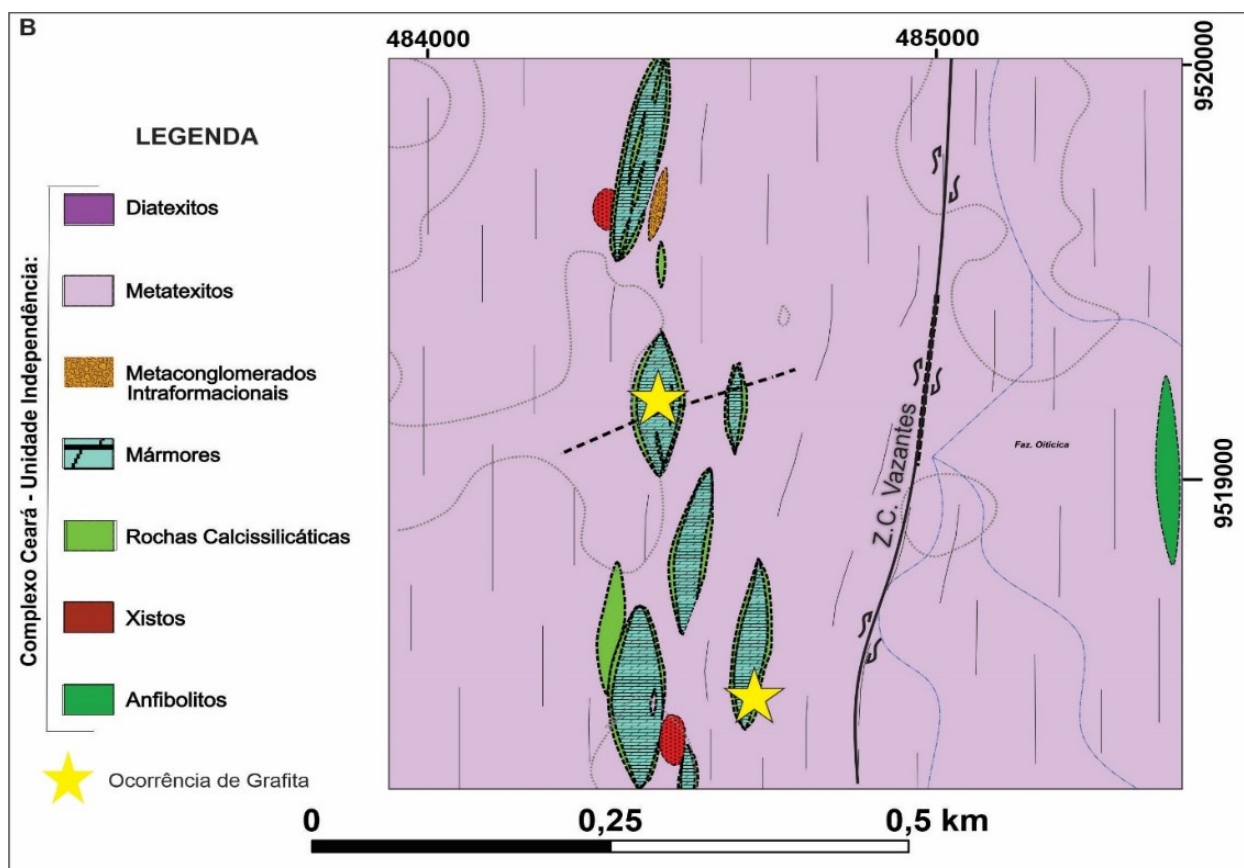


Figura 2B. Mapa geológico da região de Canindé com indicação da Zona de Cisalhamento Vazantes de direção NNE-SSW. As amostras foram coletadas em lentes de mármore que ocorrem ao longo da zona de cisalhamento (amostras coletadas ELD-01 e DCD-03). Modificado de Aquino (2018).



Figura 3. Feições de campo dos afloramentos estudados. A) mármore grafitoso da região de Canindé. B) Amostra de mármore carbonático da região de Canindé. C) Lente de grafita em contato discordante com xisto grafitoso da região de Orós. D, E) Xisto grafitoso da região de Orós.

4.2. Petrografia

As seções delgadas dos mármore grafitosos, apresentaram a ocorrência de grafitas disseminadas e inclusa na calcita e no quartzo, bem como a presença de grãos anédricos de plagioclásio (Figuras 4A, B, C). Calcita é o mineral mais abundante na seção delgada (90%). Os outros 10% são formados por quartzo, plagioclásio, biotita e grafita. Os cristais de calcita possuem textura média a grossa e ocorrem na forma de grãos subedrais, com contato serrilhado com biotita, quartzo e grafita (Figura 4A, B)

Flogopita e biotita ocorrem como grãos lamelares e definem a foliação da

rocha. Os cristais de flogopita e biotita são incolores com pleocroísmo róseo com inclusões de zircão ou apatita (Figura 4C). Quartzo e plagioclásio ocorrem como grãos anédricos com baixo relevo. Estes, ocorrem bordejando os grãos de calcita (Figura 4D). O quartzo aparece com extinção ondulante devido ao metamorfismo.

A grafita possui relevo alto e é opaca. A maioria dos grãos ocorre disseminada na calcita, quartzo e plagioclásio. A grafita ocorre como grãos anédricos, algumas grafitas ocorrem na forma de grafita na forma flake, com

textura mais grossa e grão em forma subédrica (Figuras 4E, G, H).

As seções delgadas de xistos grafitosos exibiram uma associação mineral formada por actinolita-tremolita, quartzo, plagioclásio, biotita, muscovita e grafita. Os cristais de actinolita-tremolita são incolores a verdes e apresentam alto relevo, ocorrem como grãos prismáticos e alongados que definem a foliação (Figura 5A). Também são observados minerais ricos em óxido-hidróxidos de Fe nas bordas da actinolita-tremolita que são atribuídos a expulsão do Fe da estrutura dos anfibólios por processos metamórficos tardios (Figuras 5A, B, C).

A ocorrência de actinolita-tremolita é um indicador mineral de provável fácies

anfíbolito e sugere condições de média/alta T e P. Quartzo ocorre com extinção ondulante e exibe textura cheessboard (Kruhl, 1996). Que também sugere deformação e processos metamórficos em alta T e P (Figura 5C, D). O plagioclásio ocorre na forma de grãos anedrais e aparecem rotacionados com grãos de biotita na borda. A biotita e a muscovita ocorrem como grãos alongados e prismáticos em forma subedral definindo a foliação da rocha. Ainda ocorrem inclusão de zircão e apatita. A Grafita ocorre disseminada na actinolita-tremolita acompanhando o plano de foliação (Figura 5E) e em grãos na forma flake, e é caracterizada pela alta refletividade em luz refletida (Figura 5F).

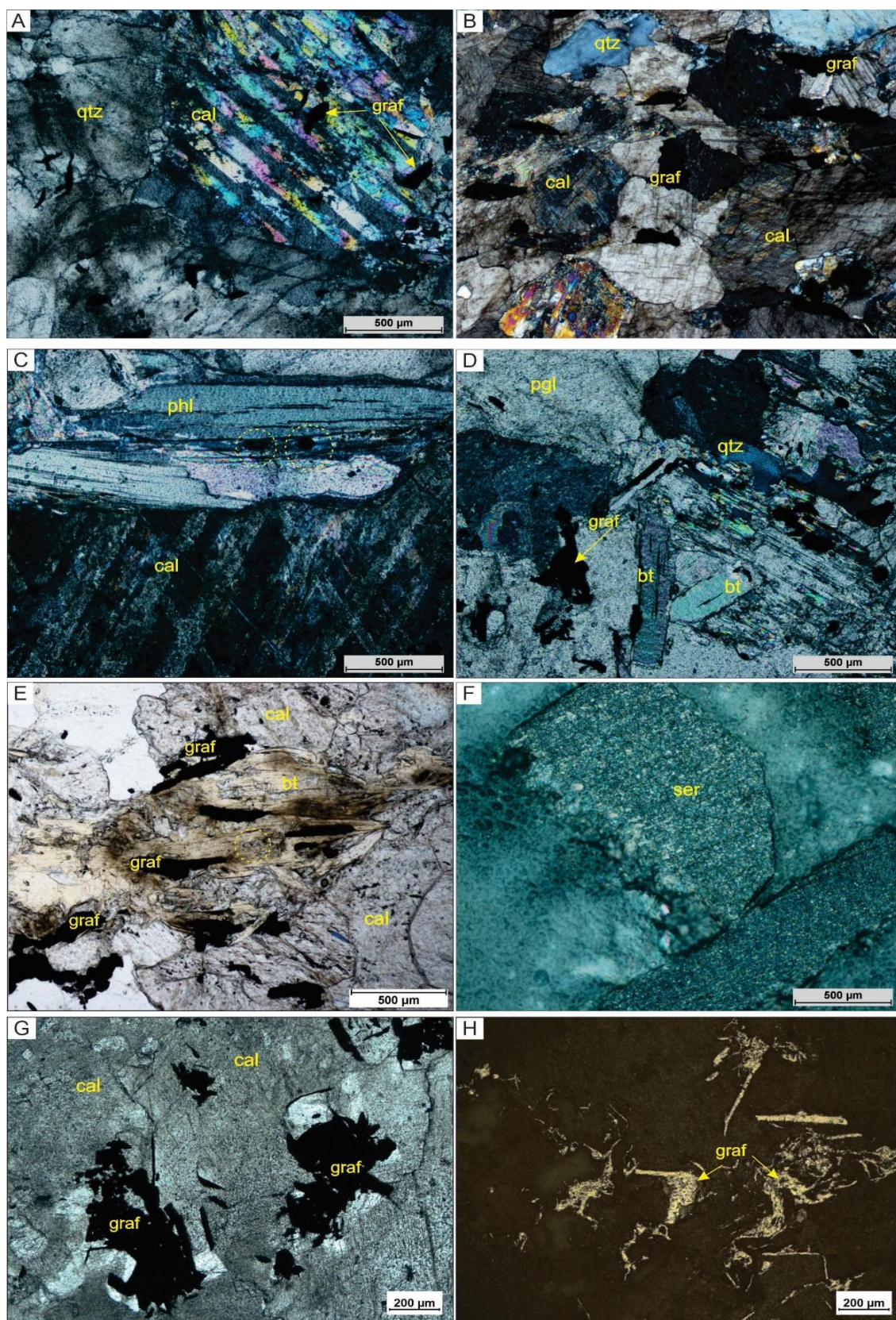


Figura 4. Fotomicrografias dos mármore grafíticos da região de Canindé. A, B) Calcita subedral em contato com quartzo com inclusões de grafita. C) Contato serrilhado entre flogopita e calcita. D) Grãos de grafita disseminados na calcita e plagioclásio. E) Grãos de grafita disseminados na biotita. F) Alteração sericitica nas amostras. G, H) Grafita subédrica com textura mais grossa na forma flake.

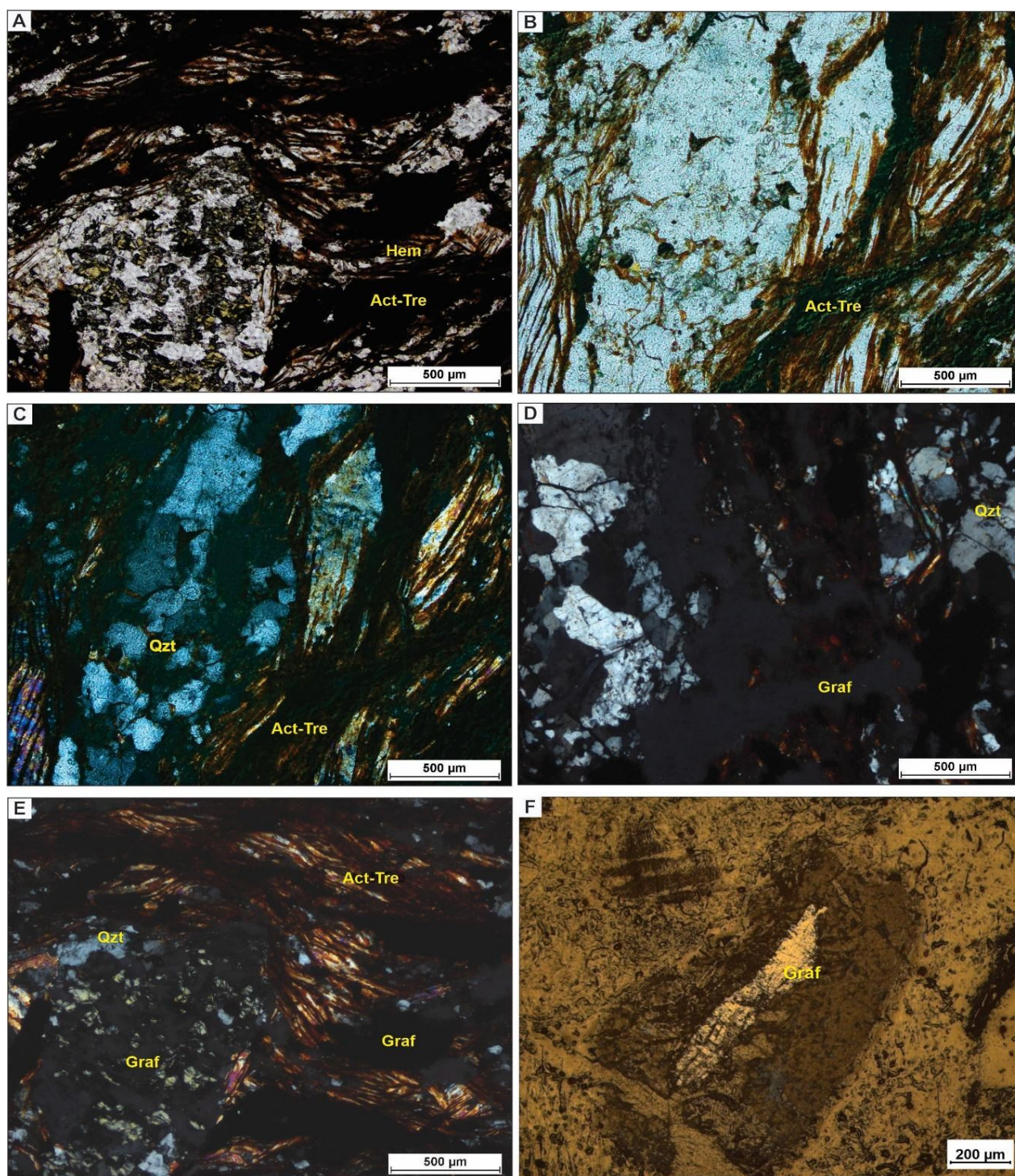


Figura 5. Fotomicrografias de Xistos grafitosos estudados. A) Actinolita-tremolita em cristais alongados com hematita na borda do cristal. B, C) Actinolita-tremolita com quartzo, definindo o plano de foliação da amostra. D, E) Grafita disseminada na amostra com actinolita-tremolita definindo o plano de foliação. F) Grafita na forma flake em luz refletida.

4.3. Caracterização por DRX

As amostras estudadas revelaram através da análise por DRX uma

associação mineral composta por grafita, quartzo, calcita e muscovita. Devido a concentração inicial das amostras antes da análise por DRX os picos de grafita

sobressaíram em relação aos demais picos minerais. Todas estas interpretações mineralógicas por difratometria estão de acordo com as descrições petrográficas. Em todas as amostras, o pico da grafita possui 2θ em 31.5° e $d_{002}(\text{\AA})$ em 3,35 angstrom em média. Em adição, foram interpretados quartzo no mesmo pico coexistindo com o

pico de grafita (Figura 6A, B, C). Picos secundários em 1,41 angstrom, em menor proporção, também foram identificados e reforçam a interpretação mineral para grafita. Somente a amostra da região de Sobral-Forquilha (DCD-03) apresentou pico singular de grafita com d° em 3,35 angstrom (Figura 6C), sugerindo bom arranjo estrutural na amostra analisada.

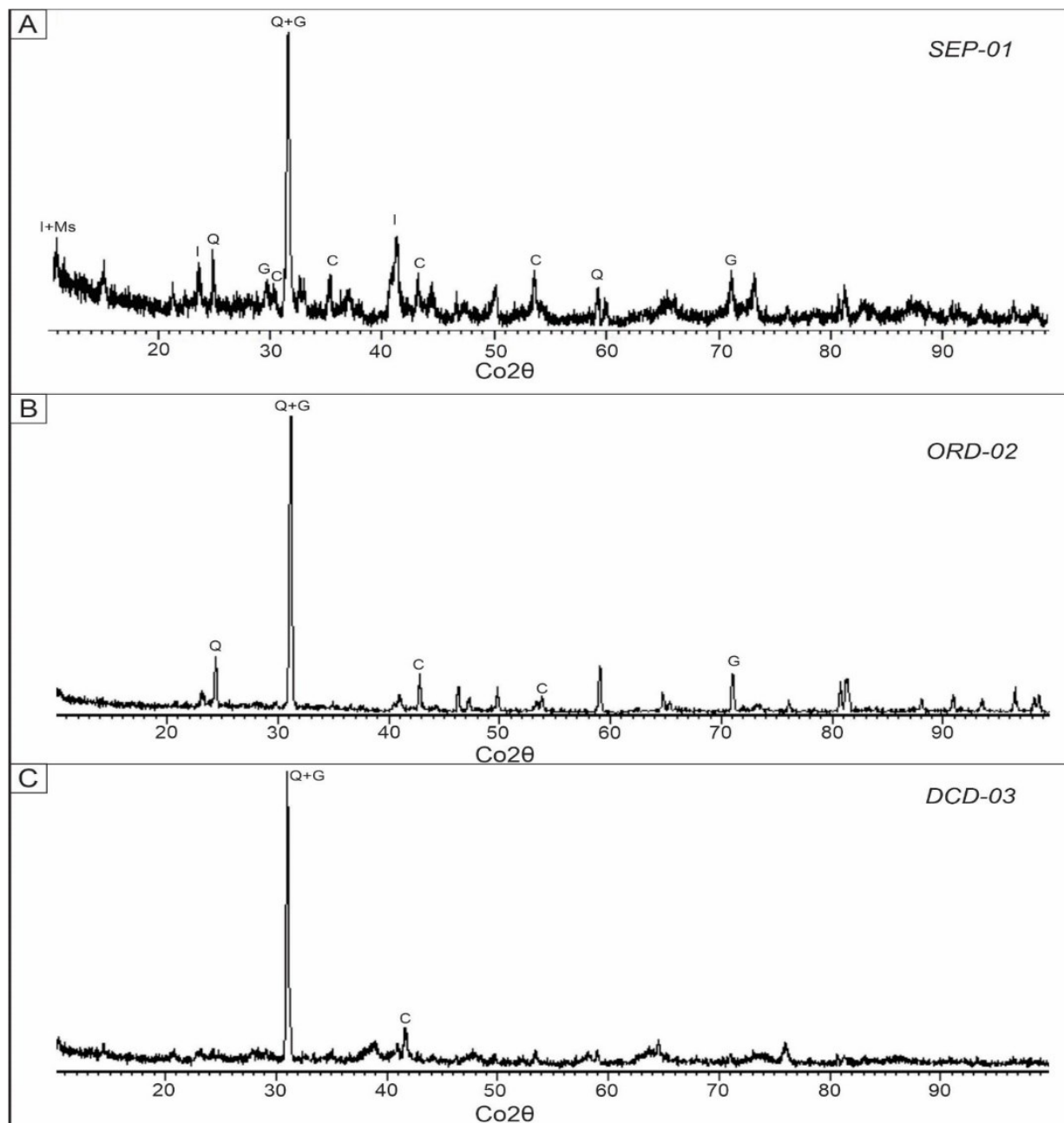


Figura 6. Difratogramas das amostras de grafita analisadas. A) Amostra de grafita de xisto grafitoso que ocorre ao longo da Z.C. Senador Pompeu (SEP-01). B) Amostra de grafita de Xisto grafitoso que ocorre ao longo da Z.C. Orós (ORD-02). C) Amostra de grafita de Mármore grafitoso na região de Sobral-Forquilha (DCD-03). Legenda: C: calcita; G: grafita; Q: quartzo; Ms: muscovita; I: illita.

4.4. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman nas amostras analisadas estão apresentados na Figura 7. Foram identificados três picos característicos de grafita nos espectros. O pico D1 em ca. 1316cm^{-1} enquanto o pico G possui ca. 1577cm^{-1} . O pico D2 em ca. 1610cm^{-1} . Em todos os espectros foram identificados os picos D1 e G, o pico D2 não foi identificado nas amostras ORD-02 (Figura 7C) e ELD-01 (Figura 7D). A ausência do pico D2 nestas amostras impossibilitou o cálculo de paleotermometria. Os picos D1 e D2 estão principalmente relacionados a defeitos na estrutura cristalina da grafita e estes picos tendem a ser menores à medida que aumenta o ordenamento estrutural em

função do aumento de T. O pico G está relacionado ao alto ordenamento da estrutura da grafita e tende a aumentar à medida que aumenta com o grau de cristalinidade da grafita. Para identificação e quantificação dos picos foram calculadas as temperaturas de pico metamórfico nas amostras analisadas.

As análises por espectroscopia Raman revelaram temperatura de cristalização em $585\pm 20^\circ\text{C}$ para a amostra de Sobral-Forquilha (DCD-03) e $513\pm 18^\circ\text{C}$ para a amostra de Senador Pompeu (SEP-01). A partir destas temperaturas foi inferida condições metamórficas na fácies anfibolito para as amostras analisadas. Os dados de Raman estão discriminados na tabela 3.

Tabela 3. Valores de $d002(\text{\AA})$ e picos característicos da espectroscopia Raman para as amostras investigadas.

Amostra	$d002(\text{\AA})$	D1	G	D2	R2	T°C
DCD-03	3.35	12012,5	26727,3	56856,0	0,1256	585 ± 20
SEP-01	3.34	28745,0	60713,0	10980,0	0,2861	513 ± 18
ELD-01	-	32658,2	61512,0	-	-	-
ORD-02	3.35	823,6	13521,0	-	-	-

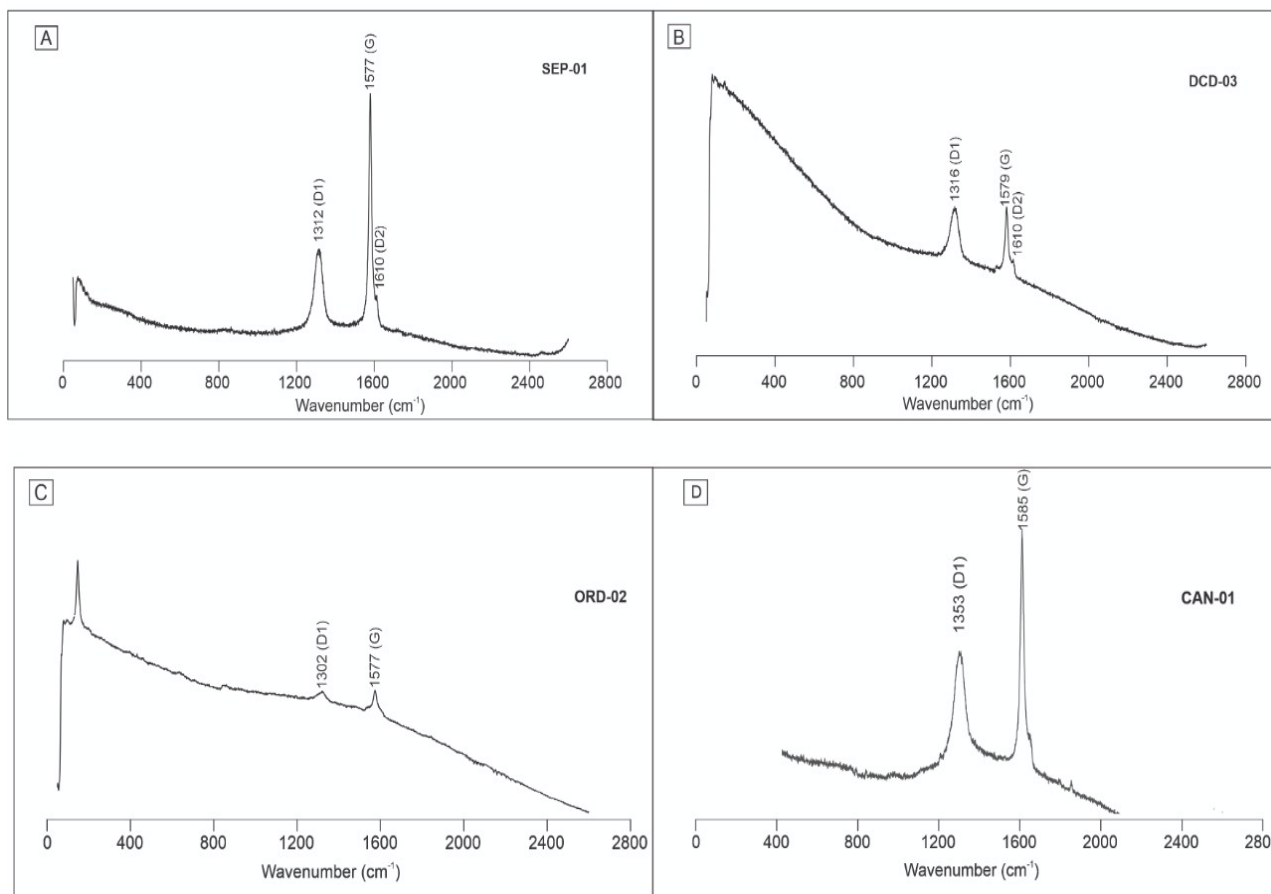


Figura 7. Espectros Raman para as amostras estudadas. A) Amostra de grafita do xisto grafitoso que ocorre ao longo da Z.C. Senador Pompeu (SEP-01). B) Amostra de grafita que ocorre em mármore próximo a Z.C Vazantes na região de Sobral-Forquilha (DCD-03). C) Amostra de grafita do xisto grafitoso que ocorre ao longo da Z.C. Orós (ORD-02). D) Amostra de grafita que ocorre em mármore da região de Canindé, próximo a Z.C. Vazantes (ELD-01). As amostras detectam defeitos na estrutura cristalina das grafitas com a presença dos picos D1 e D2.

5. DISCUSSÃO

5.1. Paleotermometria e Evolução Metamórfica

A partir das observações petrográficas e mineralógicas pode-se argumentar que as unidades metassedimentares dos Complexos Nenelândia e Independência atingiram condições metamórficas da fácies anfibolito. Os dados de paleotemperatura obtidos por espectroscopia Raman são condizentes com a associação mineral observada na petrografia, com ocorrência de anfibólios tipo actinolita-tremolita. A tabela 4, sumariza os estágios de

evolução metamórfica observados nas amostras e indica a paragênese mineral, a partir da petrografia. Nesta proposta a fase progradada do metamorfismo é caracterizada pela presença de biotita (flogopita) grafita e actinolita-tremolita. Nesta proposta a grafita estaria registrando condições de pico metamórfico durante o ciclo brasileiro (~ 630 Ma). Já o estágio retrógrado é marcado pela formação de muscovita, sericita, calcita e hematita, formados em condições de temperatura mais baixa, e podem ainda marcar evento hidrotermal tardio. Na região de Sobral-Forquilha ocorre retroeclogitos reportados por

Cavalcante (2021) que sugere condições na fácies anfibolito sucedendo o estágio de alta pressão da fácies eclogito com condições termobarométricas calculadas em 770°C e 17.3Kbar (Santos et al.,

2009). O valor obtido de 585°C para a amostra da região de Sobral-Forquilha em grafita marca este estágio de pós-pico descompressional argumentado por Cavalcante (2021).

Tabela 4. Paragênese mineral e proposta de evolução metamórfica das amostras estudadas.

Litotipo	Associação mineral	Estágio progrado	Estágio retrógrado	Forma da grafita
Mármore grafitoso	Cal+qtz+ms+bt phl+graf+ser	Pl+graf	Phl+ms+ser+cal	Disseminado, Flake
Xisto grafitoso	Act-tr+qtz +ms+graf+hem	Act-tr	Hem	Disseminado, Flake Hexagonal

5.2. Aplicabilidade Tecnológica das grafitas estudadas para a indústria do Grafeno

O aparecimento dos picos D1 e D2 no Raman, que refletem defeitos na estrutura cristalina devido a baixos valores de temperatura. Não obstante a ocorrência de grafita na forma anhedral evidenciada na petrografia é condizente com os defeitos na estrutura cristalina. De acordo com Rantitsch et al. (2016) o aumento da temperatura, pressão e estiramento tectônico transformam o meta-antracito em grafita. Sob condições metamórficas da fácies anfibolito o espectro Raman de grafitas tende a apresentar uma feição simétrica do pico G, enquanto os picos D1 e D2 tendem a desaparecer do espectro (Rantitsch et al., 2016). Em comparação visual, a amostra da região de Senador Pompeu (SEP-01) apresentou pico G simétrico e com maior intensidade que os picos D1 e D2 o que sugere maior cristalinidade nesta amostra. Não obstante, a ausência do pico D2 na amostra da região de Orós (ORD-02; Figura 7C) e a alta simetria cristalográfica evidenciada no difratograma da amostra (Figura 6B) também sugerem uma maior cristalinidade desta amostra. A amostra da região de Sobral-Forquilha apresentou a maior simetria cristalográfica (Figura

6B), e baixa amplitude do pico G (Figura 7B) e a evidência petrográfica da grafita na forma flake (Figura 5F) nessa mesma amostra, que sugere uma maior cristalinidade, e portanto, boa aplicação na indústria do grafeno.

As observações petrográficas de grafitas na forma flake, bem como na forma hexagonal, sugerem alguns intervalos com maior presença de minerais com alto arranjo cristalino, especialmente nas amostras da região de Sobral-Forquilha. As demais amostras apresentaram picos D1 e D2 na estrutura o que sugere a preservação de defeitos na estrutura cristalina dessas amostras. Inagaki (2013) mostra como o aumento de temperatura influencia na feição do pico G nos espectros Raman. O autor realiza um aquecimento sequencial em amostras de pristino e até atingir valores de temperatura de 2800°C e destaca o aumento do pico G e desaparecimento do pico D1. Os valores do espaço intercristalino obtidos nas amostras analisadas sugerem valores médios de d_{002} (Å) de 3.35 Å o que indica que as amostras analisadas são grafitas verdadeiras e não semi-grafitas. Esta caracterização mineral sugere que as grafitas estudadas apresentam potencial favorável na utilização na indústria do grafeno.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, pode se afirmar que:

1) As amostras analisadas são formadas por xistos grafitosos e mármores grafitosos, ao longo de zonas de cisalhamento do Domínio Ceará Central.

2) As unidades grafitosas dos Complexos Nenêlandia e Independência estão registrando condições metamórficas da fácies anfibolito após um estágio descompressional que atingiu condições metamórficas da fácies eclogito-granulito.

3) As amostras de grafita analisadas, apresentaram bom potencial de aplicabilidade na indústria com base na estrutura cristalográfica destas amostras, com baixo pico/ausência D1 e D2 e um pico G de alta simetria, classificação como grafita verdadeira devido aos valores de $d_{002}(\text{\AA})$, e a feição textural na forma flake.

4) As amostras investigadas neste estudo se apresentaram promissoras do ponto de vista da aplicabilidade tecnológica, restando novas investigações do ponto de vista exploratório tais como volume, teor e de mais ensaios que corroborem com o potencial de exploração destas áreas.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pela concessão da bolsa de mestrado da primeira autora. Os autores são gratos ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Departamento de Física da UFC e ao Laboratório de Raios-X da UFC pela infraestrutura analítica concedida para realização desta pesquisa. As autoras agradecem aos revisores anônimos pelas considerações realizadas na versão original desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B., Fuck, R.A. (1981). Brazilian Structural Provinces: an introduction. *Earth Sciences Reviews*, v. 17, p. 1-29.
- Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., Rouzaud, J.N. (2002). Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: A new geothermometer. *Journal of Metamorphic Geology*, 20(9):859-871
- Caby, R., Arthaud, M.H. (1986). Major Precambrian nappes of the Brazilian Belt, Ceará, Northeast Brazil. *Geology*, 14, p. 871-874.
- Cavalcante, S.N., Cavalcante, J.E., Melo, A.C.R., Duarte Neto, V.C., Benevides, H.C. (2003). Mapa geológico do Estado do Ceará. Fortaleza: CPRM. Escala 1:500.000.
- Dill, H.G. (2010). The chessboard classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth-Science Reviews*. 100: 1-420.
- Fetter, A.H., Van Schmus, W.R., Santos, T.J.S., Arthaud, M., Nogueira Neto, J.A. (2000). U-Pb and Sm-Nd geochronological constraints on the crustal evolution and basement architecture of Ceará State, NW Borborema Province, NE Brazil: implications for the existence of the paleoproterozoic supercontinent Atlantica. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 30, p. 102-106.
- Fragomeni, P.R.P. (2011). Levantamento e estudo das ocorrências de grafita do Distrito Gratifítero Araçoiaba-Baturité, CE. Tese, UERJ, Rio de Janeiro.
- Neves, S.P. (2003). Proterozoic history of the Borborema province (NE Brazil): Correlations with neighboring cratons and Pan-African belts and implications for the evolution of western Gondwana. *Tectonics*, 22.4.
- Rezende, L.C., Chaves, A.O., Ramos, S.L.L. (2021). Origin and

metamorphism of graphite from Formiga, Minas Gerais (Brazil). *Brazilian Journal of Geology*, 51.

Simandl G.J., Paradis S., Akam C. (2015). Graphite deposit types, their origin, and economic significance. In: Simandl G.J., Neetz M. (Eds.), Symposium on Strategic and Critical Materials Proceedings. Victoria: British Columbia Geological Survey, p. 163-171

Tagiri M., Oba T. (1986). Hydrothermal syntheses of graphite from bituminous coal at 0.5–5 kbar water vapor pressure and 300–600°C. *Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology*, 81(7): 260-271.

Van Schmus, W.R., Kozuch, M., Brito Neves, B.B. (2011). Precambrian history of the Zona transversal of the Borborema Province, NE Brazil: insights from Sm–Nd and U–Pb geochronology. *J. S. Am. Earth Sci.* 31, p. 227–252.

Santos, T. J. S., Amaral, W.S., Ancelmi, M.F, Pitarello, M.Z., Fuck, R.A., Dantas, E.L. (2009). Relics of eclogite facies assemblages in the Ceará Central Domain, NW Borborema Province, NE Brazil: implications for the assembly of West Gondwana. *Gondwana Research*, v. 15, p. 454–470.