

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO PRELIMINAR SOBRE A MATÉRIA ORGÂNICA DE FOLHELHOS ASSOCIADOS À FORMAÇÃO PIRABAS (FALÉSIA DA PRAIA DO BISPO, ILHA DE MOSQUEIRO – PA)

Barros, A.E.F.; Costa, W.A.; Lima, W.N.

Departamento de Geoquímica e Petrologia, Centro de Geociências – UFPA,
Rua Augusto Corrêa, nº 1, Guamá, Caixa Postal 1611, CEP 66075-900, Belém - PA.

Recebido em 12/2003; aprovado para publicação em 05/05

ABSTRACT

This paper aims a preliminary infrared spectroscopic study about organic matter occurrence associated to the Pirabas Formation shale (sea cliff on Bispo beach, Mosqueiro Island, Pará State, Brazil). An accurate manual grains separations on geological material collected from sedimentary lithologic profile of Amazon River mouth region (Quaternary and Tertiary Cenozoic coverages). The results show the occurrence of geopolymers from humic substances and shale from differential maturation stages, revealing a complex origin for this early sedimentary environment.

RESUMO

Neste trabalho objetiva-se o estudo espectroscópico preliminar, na região do infravermelho, sobre a ocorrência de matéria orgânica de folhelhos associados à Formação Pirabas (falésia da praia do Bispo, ilha de Mosqueiro – PA). Procedeu-se minuciosa separação manual de grãos minerais de material geológico coletado em perfil litológico pertencente ao pacote sedimentar da foz do rio Amazonas (coberturas cenozóicas do Quaternário e do Terciário). A identificação espectroscópica permitiu concluir sobre ocorrência de geopolímeros característicos de substâncias húmicas e de folhelhos com diferentes estádios de maturação, revelando a complexidade desse ambiente de sedimentação pretérita.

INTRODUÇÃO

A perfuração de terrenos geológicos visando instalação de poços tubulares para captação de águas subterrâneas tem propiciado também a possibilidade de estudos geoquímicos sobre o material ocorrente no perfil considerado. Este trabalho faz parte de um estudo mais amplo relacionado com aspectos mineralógicos e geoquímicos, com ênfase para ocorrência da matéria orgânica, visando a composição se uma dissertação de mestrado (Barros, 2004). A importância do estudo geoquímico sobre a matéria orgânica está relacionada com a dinâmica de sedimentação e posterior formação de rochas sedimentares (Gautier et al., 1985; Berner, 1971; Degens, 1965). Os argilitos (folhelhos), por exemplo, apresentam diferentes estádios de maturação; os folhelhos mais ricos em material arenoso são mais maduros (Berner, 1971; Degens, 1965). Por seu turno, a matéria orgânica associada ao ambiente de sedimentação pode ter

tido sua origem em planícies de inundação, leque aluvial, lagunas e pântanos, por exemplo. Nos processos diagenéticos, uma lama calcária pode ser convertida em calcário cristalino; por sua vez, a pirita sedimentar, em geral, está diretamente associada à matéria orgânica (Gautier et al., 1985; Berner, 1971; Degens, 1965).

Visando um trabalho mais amplo, selecionou-se material de perfil litológico (275 m de profundidade), obtido a partir de trabalhos de perfuração de poços tubulares para captação de água subterrânea (falésia situada na praia do Bispo, ilha de Mosqueiro, PA). Esse material apresenta características que possibilitam uma interpretação sobre os aspectos geoquímicos relevantes sobre a matéria orgânica e minerais de ferro e enxofre, argilominerais, carbonato e variedades de quartzo associados a folhelhos da Formação Pirabas. Para este trabalho, especificamente, enfatizou-se o estudo espectroscópico preliminar sobre a matéria

orgânica presente no folhelho considerado. Para tanto, recorreu-se à obtenção de registro de espectros de absorção na região do infravermelho.

MATERIAL E MÉTODOS

A ilha de Mosqueiro é um conhecido balneário situado no município de Belém (PA), facilmente alcançado por rodovias federal (BR-316) e estadual (PA-391). A Figura 1 mostra a localização geográfica e a situação do ponto em que se posiciona o perfil em estudo (falésia da praia do Bispo), a Figura 2 mostra a geomorfologia da área em estudo. O perfil litológico (Figura 3) pode ser resumido, brevemente, segundo as associações com material do Pós-Barreiras (mais superficial), Barreiras (intermediário) e da Formação Pirabas, mais profundo, constituintes das coberturas cenozóicas (Rossetti et al., 1989; Góes et al., 1990). Enquanto o Grupo Barreiras nessa área é predominantemente continental, os sedimentos da Formação Pirabas são de origem marinha. O material do Pós-Barreiras é representado, principalmente, por sedimentos areno-argilosos, inconsolidados, associados a níveis de seixos de

arenito ferruginoso. Arenitos, siltitos, argilitos e conglomerados representam o material do Grupo Barreiras. A Formação Pirabas é representada, predominantemente, por calcáriosossilíferos com intercalações de margas, arenitos e folhelhos cinza-esverdeados a negros.

As amostras do perfil selecionado foram cedidas pela Femac (empresa perfuradora de poços tubulares), tendo os trabalhos sido acompanhados por dois pesquisadores do Centro de Geociências (UFPA).

As amostras foram minuciosamente examinadas (observação com uso de lupa), selecionando-se um conjunto inicial de 53 pacotes acondicionados em sacos de polietileno, buscando-se, tanto quanto possível, material que apresentasse efervescência perante o ácido clorídrico. Posteriormente foram selecionadas apenas as amostras que, aparentemente, apresentassem maior conteúdo de matéria orgânica dentro dos pacotes de folhelhos; para tanto, procedeu-se separação manual (com observação através de lupa) obtendo um total de 18 amostras. Após observações preliminares, utilizando-se difratometria de raios-X e análise

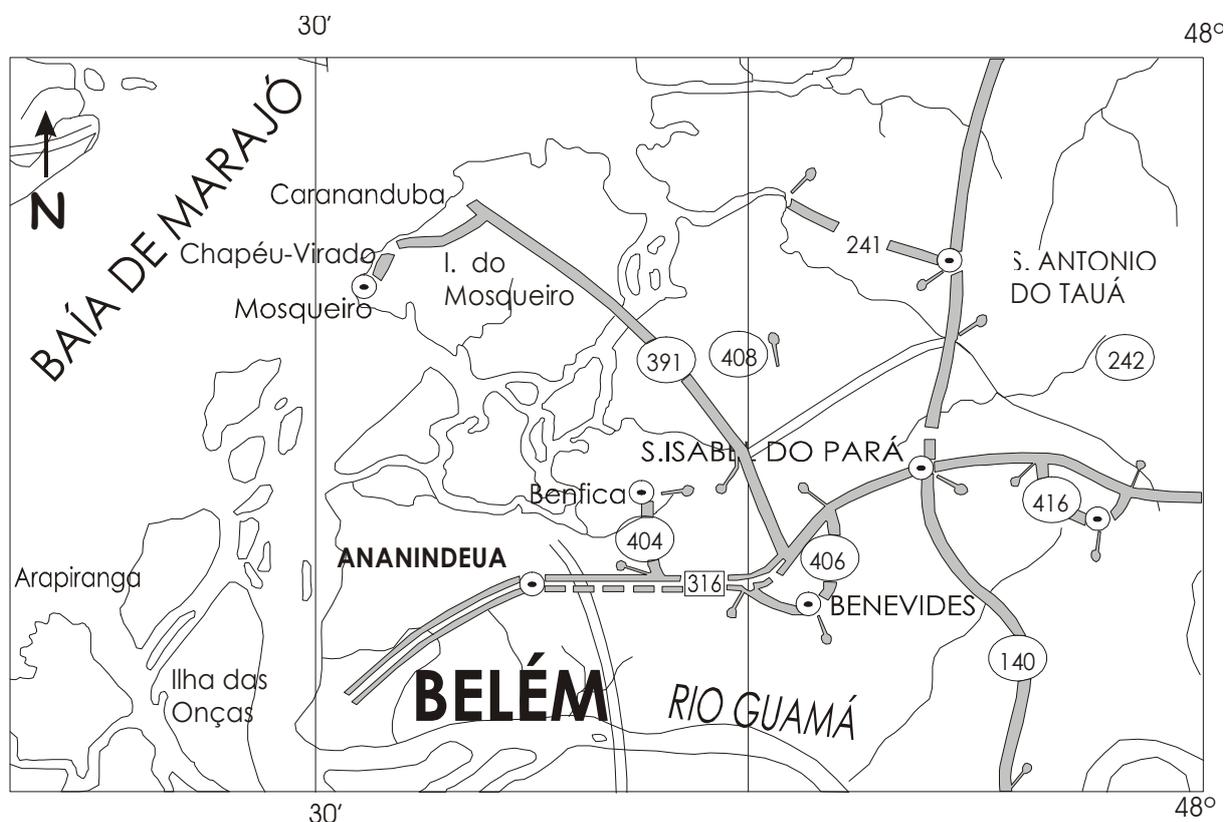
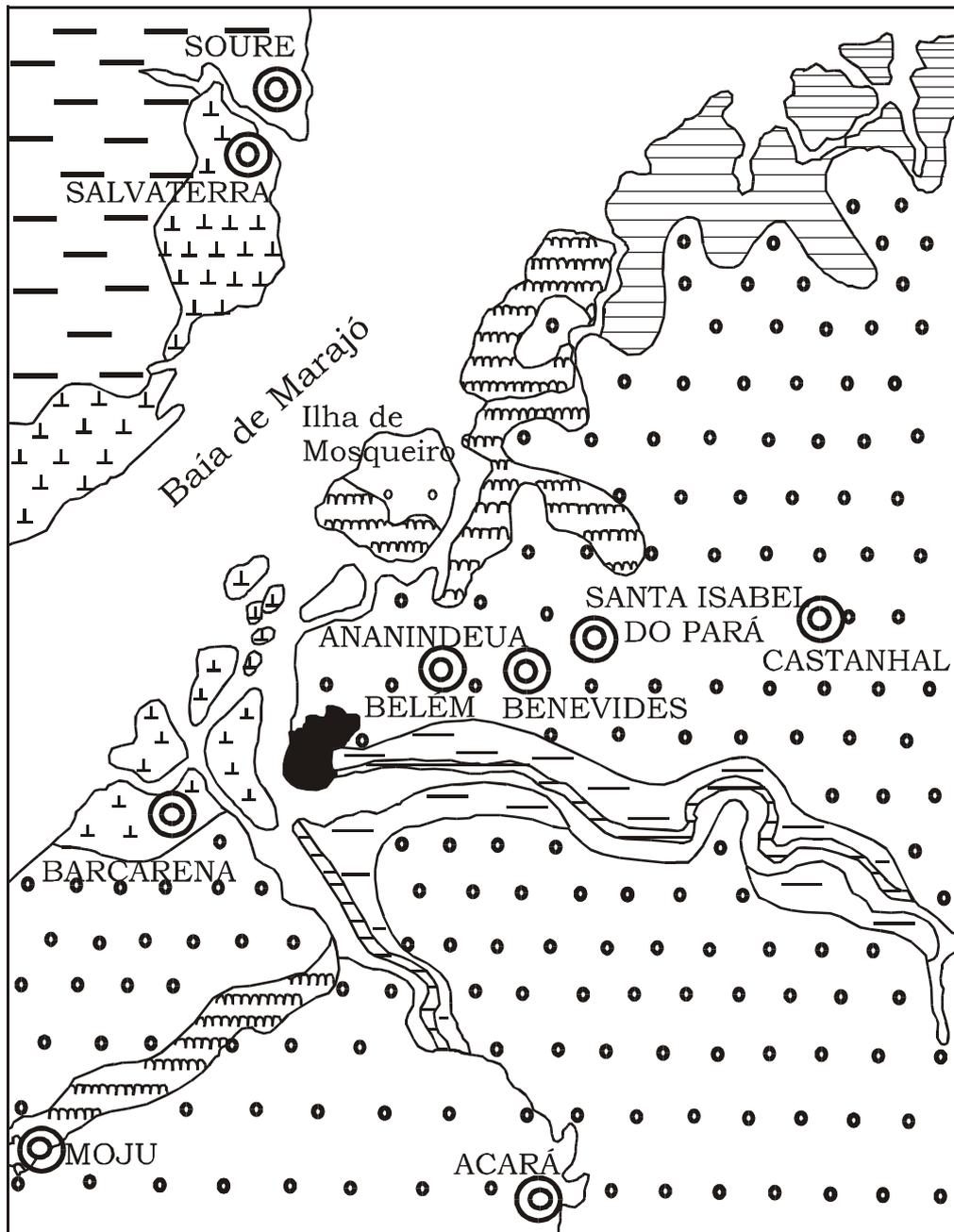


Figura 1 – Mapa de localização geográfica e acesso à área fisiográfica. Fonte: Mapa Rodoviário, 1987.



LEGENDA

- | | | | |
|---|---|---|---|
|  | Planície marinha holocênica: |  | Planície de acumulação fluvial pleistocênica. Terraços não inundáveis. |
|  | Restingas, barras e mangues |  | |
|  | Planície fluvial holocênica: |  | Superfície dissecada em interflúvios tubulares, elaborada sobre sedimentos terciários |
|  | Terraços fluviais | | |
|  | Planície de acumulação fluvial holocênico-pleistocênica | | |

Figura 2 – Geomorfologia da Região Metropolitana de Belém (PA) e adjacências. Fonte: BRASIL, 1981.

química (carbono orgânico, nitrogênio orgânico e espectroscopia de absorção no infravermelho), foi selecionado um grupo de 8 amostras (MO 92-93, MO 105-109, MO 175-182, MO 194, MO 221, MO 222-225 e MO 275) consideradas mais significativas para este estudo espectroscópico.

O carbono orgânico foi determinado mediante titulação com solução de dicromato de potássio em meio ácido, sendo o excesso de oxidante consumido por solução padronizada de sulfato duplo de amônio e ferro (II), empregando ferroína como indicador (Gaudette et al., 1974). O nitrogênio orgânico foi obtido através de digestão ácida de acordo com o clássico procedimento de Kjeldahl, Vogel (Bassett, et al., 1981) seguido de arraste de amônia por tratamento com hidróxido de sódio, recolhendo-se o gás em ácido bórico, em presença de vermelho de metila e verde de bromocresol como indicadores e posterior titulação com solução padronizada de ácido clorídrico.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro PERKIN-ELMER, modelo FTIR 1760X, acoplado a um registrador automático. O registro espectral foi feito na

região de 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} . As amostras foram submetidas à prensagem em KBr, sob concentração aproximada de 1%, após pulverização e homogeneização em gral de ágata (Marel & Beutelspacher, 1976).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos por difratometria de raios-X e análise química (Barros, 2004) mostram a calcita, a caulinita e o quartzo como minerais dominantes nos conjuntos selecionados. Para as amostras destinadas ao estudo da matéria orgânica são esses os minerais detectados, e que se encontram em maior ou menor quantidade como constituintes do folhelho aparentemente rico em matéria orgânica. Também se encontram nesse folhelho, associados à matéria orgânica, a pirita, a marcassita, a magnetita, a gipsita; distribuída ao longo do perfil aparece a hematita nas áreas de pigmentação avermelhada; no calcário, além da calcita, detectou-se ankerita (Barros et al., 2003).

As estimativas de matéria orgânica obtidas através da determinação do carbono orgânico levaram a percentuais variados, chegando a um máximo de 21%. Os resultados

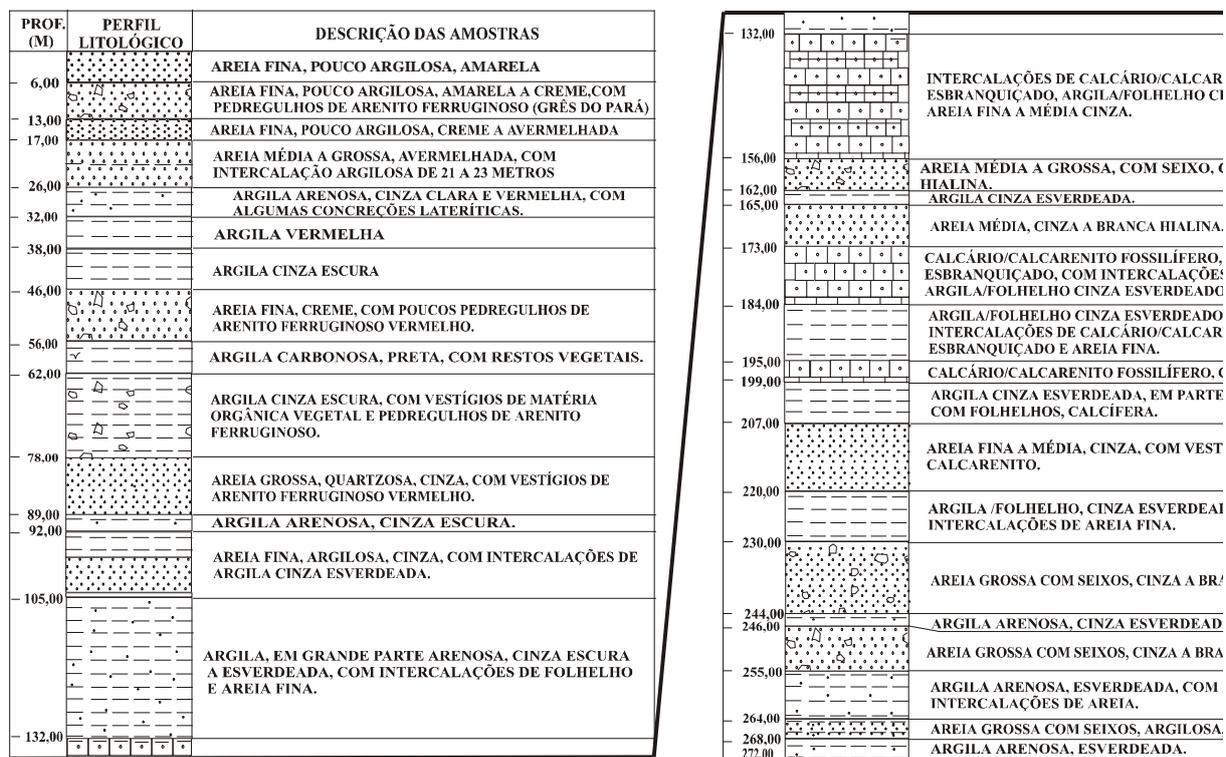


Figura 3 – Perfil litológico de poço na praia do Bispo, ilha de Mosqueiro – PA.

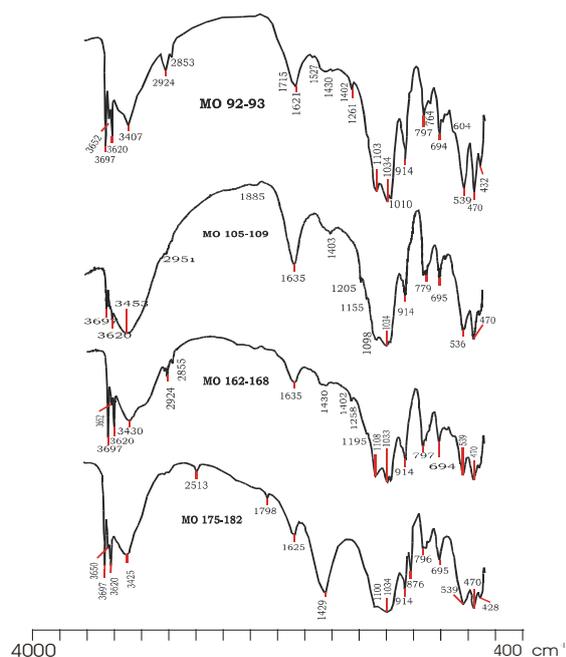


Figura 4 – Espectros de absorção na região do infravermelho. Prensagem em KBr. Folhelho argiloso, de cinza esverdeado a negro acinzentado. Perfil litológico da falésia da praia do Bispo (ilha de Mosqueiro, PA). Material separado manualmente.

obtidos para carbono orgânico e nitrogênio orgânico levaram a valores diferenciados para a razão C/N, mostrando assim diferentes estádios de maturação no ambiente de sedimentação considerado. Considerando esse percentual máximo (21%), domina, portanto, nesse folhelho natural material inorgânico no ambiente de sedimentação; neste caso, o perfil pertencente ao pacote sedimentar da bacia da foz do rio Amazonas, de acordo com Schaller et al., (1971). Por sua característica, esse material é considerado folhelho associado ao ambiente de sedimentação da Formação Pirabas, pois, apresentou efervescência perante o ácido clorídrico.

Para um conjunto de 10 amostras, enquanto o carbono orgânico se distribui entre mínimo de 0,137% e máximo de, praticamente, 12%, o nitrogênio varia de 0,008% a 0,179%. Para a razão C/N, os valores obtidos para esse mesmo conjunto de amostras, se estendem de 26,9 a, praticamente, 284, com valores mais freqüentes entre os intervalos de 26,9 a 65,2 e 116,9 a 284, (Barros, 2004).

Tais resultados sugerem ocorrência de dois tipos de material orgânico: um, onde

predominam componentes mais associados à matéria vegetal litificada pobre em nitrogênio (valores da razão C/N mais elevados); e outro, talvez menos antigo, ainda com vestígios de nitrogênio (valores de razão C/N mais baixos).

Um breve exame das **Figuras 4 e 5** mostra que há semelhanças e diferenças entre os 8 registros de espectros obtidos neste trabalho. Chamam atenção, de imediato, as feições da banda de absorção, que se manifesta no intervalo de 3700-3300 cm^{-1} : ora apresentando vários desdobramentos nítidos e intensos, ora pouco ou nada desdobrada e com breve deslocamento para regiões menos energéticas. Acompanham essas manifestações os registros de banda situada no intervalo de 1100-1000 cm^{-1} ; deslocamento para regiões mais energéticas (de 1034 cm^{-1} para 1090 cm^{-1}) é indicativo de domínio de tectossilicato (como o quartzo, por exemplo) sobre o filossilicato (a caulinita), assunto este muito difundido em textos interpretativos de espectros de infravermelho de minerais de silicato (Marel & Beutelspacher, 1976; Farmer, 1974). A presença dominante de caulinita é confirmada pelo registro de bandas às proximidades 1030 e 914 cm^{-1} e outras comuns aos minerais de silicato (amostras MO 92-93, MO 105-109, MO 175-

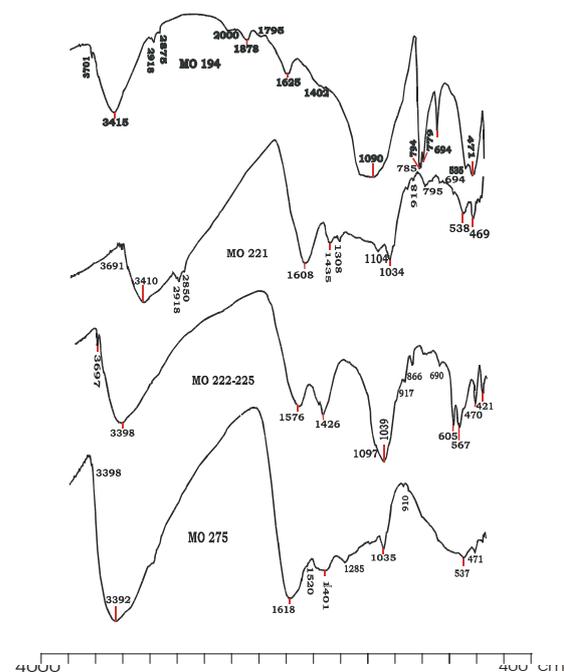


Figura 5 – Espectro de absorção na região do infravermelho. Prensagem em KBr. Folhelho cinza-esverdeado à cinza escuro associado à material arenoso. Perfil litológico da falésia da praia do Bispo (ilha de Mosqueiro, PA). Material separado manualmente.

182, MO 221 e MO 275). A presença dominante de quartzo é ratificada pelo registro de bandas em torno de 1090 cm^{-1} (amostra MO 194).

Chamam atenção, também, os registros mais ou menos pronunciados da banda às proximidades de 1430 cm^{-1} resultante da frequência de vibração de estiramento do íon carbonato. A maior ou menor intensidade da banda de absorção depende da quantidade de carbonato presente na amostra. O registro mais pronunciado aparece na amostra MO 175-182, embora se manifeste, também, de modo indubitável, nas amostras MO 221 e MO 222-225. O registro dessa banda de absorção devida ao íon carbonato é consistente com a presença de calcita no perfil da Formação Pirabas. A identificação de calcita no perfil de Pirabas é muito conhecida (ver, por exemplo, Almaraz, 1979; Truckenbrodt, 1981; Otobo, 1995; Souza, 1996).

A abordagem sobre ocorrência de matéria orgânica presente em folhelhos e xistos, por exemplo, deve levar em conta os estudos espectroscópicos envolvendo a ocorrência de substâncias húmicas (Senesi & Miano, 1994; Stevenson, 1982; Marel & Beutelspacher, 1976). A literatura científica sobre ocorrência, extração, separação das frações, interpretação de estruturas e geoquímica é vasta (Aiken et al., 1985; Christman & Gjessing, 1983).

Com efeito, o registro de bandas de absorção no infravermelho no intervalo de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, atribuídas a frequências de vibração da ligação C-H de grupos metil e metileno de cadeias orgânicas alifáticas; o registro, mais ou menos pronunciado, de banda às proximidades de $1720\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ou de seu deslocamento para regiões menos energéticas, em torno de $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ é atribuído a frequência de vibração de estiramento da ligação C=O de grupos carboxila (de ácidos carboxílicos, seus sais e derivados orgânicos) e carbonila (de cetonas); e de bandas nem sempre registradas nos intervalos de $1590\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ (atribuídas a frequências de vibração da ligação C=C de estruturas aromáticas) e $1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (também atribuídas a frequências de vibração da ligação C-H de estruturas alifáticas) constituem exemplos definitivos da ocorrência de

substâncias húmicas no folhelho aqui considerado para estudo.

Tais bandas, porém, ou aparecem sobrepostas às de silicato ou carbonato, ou se mostram pouco intensas. A média ou baixa intensidade está relacionada com o menor percentual da fração orgânica comparada à fração mineral no folhelho.

Deve-se destacar, ainda, que as modificações nos espectros aqui selecionados (Figuras 4 e 5), notadamente com o registro de bandas devidas aos grupamentos metil e metileno (intervalo de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$) sugerem variação no domínio de ocorrência desses componentes nas cadeias orgânicas das substâncias húmicas. Uma diminuição acentuada (a quase ausência do registro dessas bandas) indica eliminação desses componentes, revelando uma intensificação no estágio de formação de carvão mineral. Assim, enquanto as substâncias húmicas dominam nos estádios de formação da turfa, podem diminuir apreciavelmente nos estádios de linhito, hulha e antracito.

CONCLUSÕES

(1) A identificação de grupos metil e metileno (de cadeias alifáticas longas) e os indicativos de bandas atribuídas aos grupos carboxila (de ácidos carboxílicos, seus sais e derivados orgânicos) e carbonila (de cetonas) e às frequências de vibração da ligação C=C de estruturas aromáticas são representativos de ocorrência de polímeros naturais, isto é, de geopolímeros (característicos de substâncias húmicas); (2) a caracterização da fração inorgânica (caulinita e quartzo, por exemplo), dominante nos espectros, se encontra em conformidade com os percentuais mais baixos da fração orgânica (máximo observado em 21%) nesse folhelho de Pirabas; (3) o registro de baixas intensidades das bandas devidas aos grupos metil e metileno (intervalo de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$) pode estar associado ao maior estágio de maturação desse folhelho (amostras MO 222-225 e 105-109); com efeito, folhelhos mais maduros são mais arenosos, e predomina o quartzo como componente dominante; nesses casos, espera-se que o estágio de maturação desse folhelho mais se aproxime do estágio do linhito; (4) por outro

lado, o registro dessas bandas devido aos grupos metil e metileno, para as demais amostras, sugere, portanto, estádios de maturação

correspondentes entre a turfa e o linhito, o que parece revelar a complexidade desse ambiente de deposição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIKEN, G.R.; MCKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MACCARTHY, P. (1985). *Humic substances in soil, sediments, and water: Geochemistry, Isolation, and characterization*. Wiley, New York.
- ALMARAZ, J.S. 1979. *Aspectos geoquímicos e ambientais dos calcários da Formação Pirabas, Estado do Pará*. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 186 p. Tese (doutorado).
- BARROS, A.E.F.; LIMA, W.N.; COSTA, W.A.; TÁVORA, V.A. (2003). Contribuição à mineralogia e à geoquímica de sedimentitos de perfil litológico (ilha de Mosqueiro, PA). In: VIII SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, (Manaus, AM).
- BARROS, A.E.F. (2004). *Contribuição ao conhecimento geoquímico de perfil litológico com ênfase para a matéria orgânica associada ao substrato geológico (ilha de Mosqueiro, PA)*. 112p. (Tese de Mestrado). Belém, UFPA.
- BASSETT, J.; DENNY, R.C.; JEFFERY, G.H.; MEENDAHAM, J. (1981). *Vogel análise inorgânica quantitativa*. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois.
- BERNER, R. A. (1971). *Principles of Chemical Sedimentology*. McGraw-Hill Book, N.Y.
- BRASIL (1981). *Programa Grande Carajás*. Aspectos Físicos, Demográficos e Fundiários. MME, Conselho Interministerial do Programa Grande Carajás, Rio de Janeiro.
- CHRISTMAN, R.F. & GJESSING, E.T. (1983). *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*. Ann Arbor Sci. Pub. 538p.
- DEGENS, E.T. (1965). *Geochemistry of sediments*. Prentice-Hall.
- FARMER, V.C. (1974). *The infrared spectra of minerals*. Mineral Society, London.
- GAUDETTE, H.E.; FLIGHT, W.R.; TONER, L.; FOLGER, D.W. 1974. *An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments*. Journal Sedimentary Petrology. **44** (1): 249-253.
- GAUTIER, L.D.; KHARAKA, Y.K.; SURDAM, R.C. (1985). *Relationship of organic matter and mineral diagenesis*. U. S. Geological Survey Denver, Colorado. 279p.
- GÓES, A.M.; ROSSETTI, D.F.; NOGUEIRA, A.C.R. & TOLEDO, P.M. (1990). Modelo deposicional preliminar da Formação Pirabas no nordeste do estado do Pará. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, **2**: 3-15.
- MAREL, H.W. VAN DER & BEUTELSPACHER, H. (1976). *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier, Amsterdam.
- OTOBO, A.O. (1995). *Caracterização de águas naturais sujeitas à influência da Formação Pirabas – PA*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. (Tese de Mestrado).
- ROSSETTI, D.F., TRUCKENBRODT, W.; GÓES, A.M. (1989). *Estudo paleoambiental e estratigráfico dos sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na região Bragantina, nordeste do Pará*. Bol. Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém. **1** (1): 25 – 74. (Série Ciência da Terra).
- SCHALLER, H.; VASCONCELOS, D.N. & CASTRO, J.C. (1971). Estratigrafia preliminar da bacia sedimentar da foz do rio Amazonas. In: XXV CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, **25** (S. Paulo), *Anais ...* **3**: 189 – 202.
- SENESI, N. & MIANO, T.M. (1994). *Humic substances in the global environment an implication on human health*. Amsterdam, Elsevier.
- SOUZA, E.L. (1996). *Fatores controladores do quimismo das águas subterrâneas na região nordeste do Pará*. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. Curso de Pós-Graduação em Geoquímica e Petrologia. 189p. (Tese de Doutorado). Belém, UFPA.
- STEVENSON, F.J. (1982). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Wiley-Interscience, New York.
- TRUCKENBRODT, W. 1981. Contribuição à mineralogia e a geoquímica da Formação Pirabas (Mioceno Inferior), Estado do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*. Belém, **25**: 1-26. (Serie Ciências da Terra).