

MINÉRIOS E AMBIENTE

BERNARDINO RIBEIRO FIGUEIREDO

Capítulo 10

SISTEMAS DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS

Os ISÓTOPOS DE HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO

Os ISÓTOPOS DE CARBONO E ENXOFRE

O USO DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS EM EXPLORAÇÃO MINERAL

Este capítulo é dedicado a discutir as propriedades dos isótopos estáveis (H, O, C e S) mais usados nas pesquisas petrogenéticas e as suas aplicações nos estudos das paragêneses e depósitos minerais.

No âmbito da geologia econômica, os isótopos estáveis são usados na determinação da origem dos fluidos mineralizantes e das prováveis fontes das mineralizações, na avaliação das razões fluido/rocha nos sistemas hidrotermais, na caracterização de ambientes geológicos e condições de formação dos depósitos minerais e, ainda de forma incipiente, em exploração mineral. São também amplamente utilizados nas pesquisas de geoquímica ambiental (Quadro 10) e em geotermometria (capítulo 15).

1. Os isótopos estáveis mais comuns

Os isótopos estáveis mais usados nos estudos das paragêneses e depósitos minerais e as suas abundâncias relativas são:

Hidrogênio (1): ^1H (99,98%) e ^2H ou D (0,02%)

Oxigênio (8): ^{16}O (99,76%), ^{17}O (0,04%) e ^{18}O (0,20%)

Carbono (6): ^{12}C (98,89%) e ^{13}C (1,11%)

Enxofre (16): ^{32}S (95,02%), ^{33}S (0,75%), ^{34}S (4,22%) e ^{36}S (0,02%)

Além desses, podem ainda ser usados os isótopos de boro (10), nitrogênio (14), cloro (17) e outros.

Por serem elementos leves, o contraste de massa entre os seus isótopos pode ser significativo. A diferença de massa entre os isótopos de hidrogênio (^1H e D), por exemplo, é de 100%. Essa propriedade, evidentemente, facilita as medidas de concentrações isotópicas que são feitas nos espectrômetros de massa. Por outro lado, o contraste de massa dos núcleos também influencia as propriedades químicas dos isótopos e os seus comportamentos durante as mudanças de fase (sólido \Rightarrow líquido \Rightarrow vapor) e reações químicas nas quais participem. Esse fenômeno, desprezível nos isótopos de elementos pesados, é conhecido como fracionamento isotópico.

As razões isotópicas mais utilizadas são: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. As determinações dessas razões são feitas numa variedade de materiais, incluindo rocha total (RT), minerais de alteração e inclusões fluidas (O e H), carbonatos (C e O), óxidos e silicatos (O e D), sulfatos (O e S), sulfetos (S) etc., e são sempre referidas aos padrões internacionais. Os estudos de isotópicos são realizados sempre supondo-se que a geologia do depósito mineral esteja suficientemente conhecida, permitindo assim uma coleta de amostras criteriosa e interpretações plausíveis dos resultados.

As metodologias de determinação das razões isotópicas em rochas, minerais e fluidos, cada dia mais acessíveis, vêm se desenvolvendo nos últimos 50 anos, ao longo dos quais os pesquisadores se debruçaram na elucidação de questões complicadas relacionadas às aplicações dos isótopos estáveis. Portanto, o conhecimento dos problemas inerentes a essas técnicas impõe uma revisão mais completa da literatura especializada a ser realizada pelos pesquisadores que desejem dela fazer uso.

As medidas das razões isotópicas são expressas pelo fator de enriquecimento δ_a ‰ (por mil), dado pela expressão abaixo:

$$\delta_a \text{ ‰} = (R_a/R_p - R_p/R_p) \times 1.000 = (R_a/R_p - 1) \times 1.000$$

onde R_a é a razão isotópica medida na amostra, R_p é a razão isotópica do padrão e δ_a mede a diferença entre ambas. Por exemplo, o enriquecimento em ^{18}O para o quartzo, considerando-se que o padrão para os isótopos de O e H é o SMOW (*standard mean ocean water*), é o seguinte:

$$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰} = [(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{qtz}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}] \times 1.000.$$

Se o valor de $\delta^{18}\text{O}$ é positivo ou negativo, isso significa que a amostra é, respectivamente, enriquecida ou empobrecida no isótopo mais pesado ^{18}O , em relação à água do mar, tomada como padrão.

2. Aplicações dos isótopos de hidrogênio e oxigênio nos estudos de fluidos

Na determinação dos fatores de enriquecimento em ^{18}O e D dos fluidos mineralizantes, é feito, basicamente, o seguinte: 1) seleciona-se um mineral que esteja em equilíbrio com o fluido e realizam-se as medições das razões isotópicas nesse mineral; 2) a temperatura de formação desses minerais é estimada por meio do uso de um ou mais geotermômetros; 3) finalmente, calculam-se as razões $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H da solução em equilíbrio com o mineral, fazendo uso de curvas de partição ou de equações de equilíbrio químico disponíveis na literatura.

Como a água é o constituinte principal da maioria dos fluidos mineralizantes, no estudo dos depósitos minerais é importante conhecer a sua origem. Os isótopos de oxigênio e hidrogênio são os mais usados na determinação da origem dos fluidos. Algumas características isotópicas dos principais tipos de águas de referência são indicadas a seguir.

Os tipos de águas mais singulares na natureza são a oceânica e as meteóricas (Figura 10.1). A água oceânica ($\delta^{18}\text{O} = 0 \pm 1\text{‰}$ e $\delta\text{D} = 0 \pm 10\text{‰}$) é a que apresenta os valores mais altos de δD entre quase todos os materiais terrestres. Tratando-se de um imenso reservatório de H e O, as águas oceânicas devem ter mantido a sua composição isotópica uniforme pelo menos desde o Paleoproterozóico.

A composição isotópica das águas meteóricas (chuva, neve, gelo, rios, lagos e água subterrânea de baixa temperatura) varia com a latitude e a altitude. Quanto maior a latitude e a altitude, menores são os valores de δD e $\delta^{18}\text{O}$ das águas meteóricas. Porém esses valores apresentam uma variação linear (linha MWL na Figura 10.1) devido ao fato de que a evaporação e a precipitação (hidrosfera e atmosfera) são processos que ocorrem em condições de equilíbrio, determinado pela razão entre as constantes de equilíbrio de D/H e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ entre as fases líquido e vapor da água.

Na Figura 10.1, são indicados ainda os campos de variação isotópica das águas magmáticas e metamórficas. Alguns autores consideram ainda a existência hipotética de

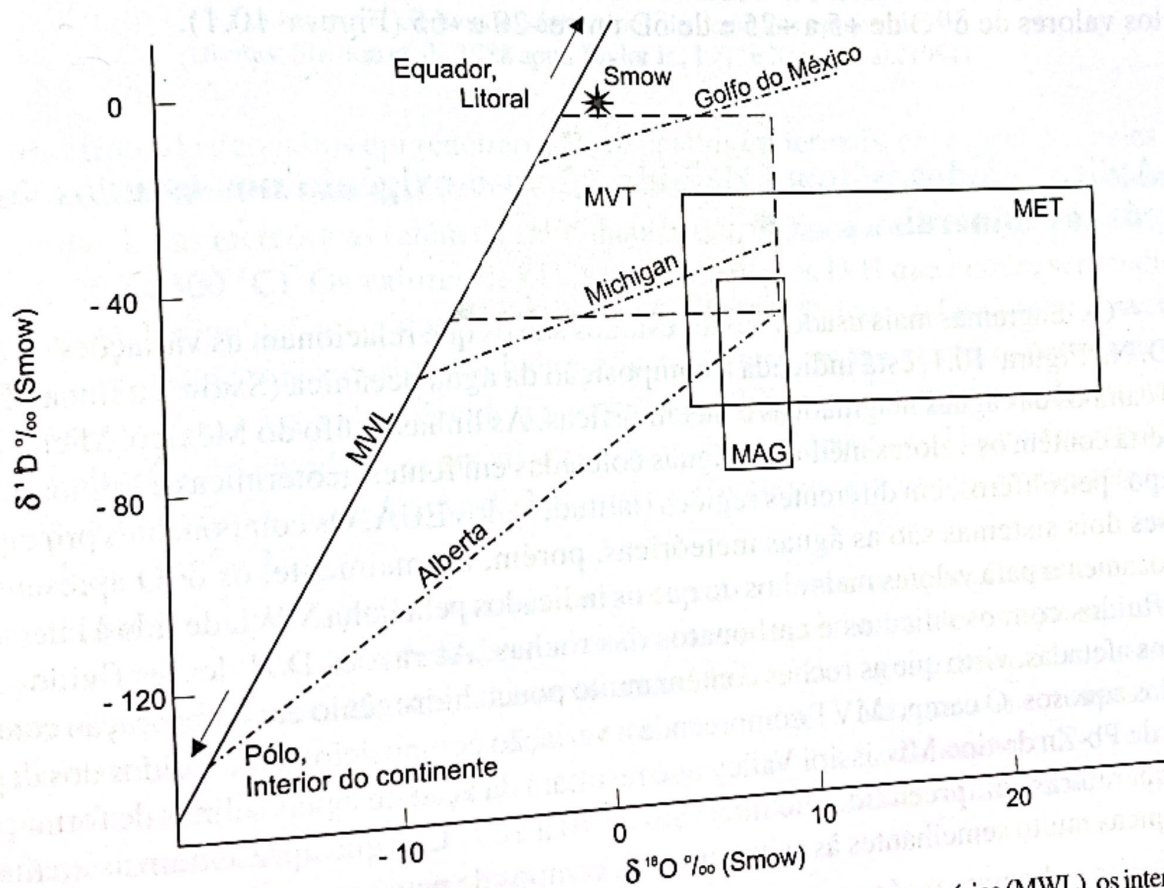


Figura 10.1 — Diagrama δD versus $\delta^{18}\text{O}$ (padrão Smow), indicando a linha da água meteórica (MWL), os intervalos de variação das águas magmáticas e meteóricas, as médias composicionais de águas originárias de fontes geotérmicas e salmouras de campos petrolíferos de algumas regiões dos EUA e o campo de variação de fluidos dos depósitos Pb-Zn do tipo Mississippi Valley (MVT) (fontes: vários autores, modificado de Taylor Jr., 1997).

uma água juvenil ($\delta^{18}\text{O} = 6 \pm 0.5$ e $\delta\text{D} = 75 \pm 10$), jamais analisada, com valores ligeiramente diferentes das águas magmáticas, representando uma água profunda que não interagiu com a crosta terrestre.

As composições isotópicas das águas magmáticas primárias são calculadas para condições de equilíbrio com minerais ígneos a temperaturas iguais ou superiores a 700°C . Para as rochas plutônicas, os intervalos de $\delta^{18}\text{O}$ e δD são, respectivamente, $+5.5$ a $+10$ e -50 a -85 . Entretanto, o fator de enriquecimento δD dos fluidos exsolvidos dos magmas não apresenta um comportamento uniforme, visto que é afetado pela duração e história térmica da cristalização das rochas magmáticas. Assim, é impossível distinguir as águas magmáticas das águas metamórficas com base no δD . Por outro lado, embora a variação de $\delta^{18}\text{O}$ seja menor, sempre existe a possibilidade de que o fluido magmático tenha resultado de um magma que sofreu contaminação ou mistura.

É fácil entender que o campo de variação composicional das águas metamórficas apresenta uma grande superposição com o das águas magmáticas. As rochas ígneas metamorfozadas apresentam $\delta^{18}\text{O}$ no intervalo de $+6$ a $+10$ e as rochas metassedimentares no intervalo de $+10$ a $+30$. A variação em δD pode ser ilustrado pelo fato de que os minerais metamórficos apresentam um amplo intervalo composicional para os isótopos de hidrogênio, de -35 a -85 , por exemplo, para muscovitas, mais enriquecidas que as cloritas, e estas mais enriquecidas que as biotitas e anfibólios. Assim, as águas metamórficas ocupam um campo delimitado pelos valores de $\delta^{18}\text{O}$ de $+5$ a $+25$ e de δD entre -20 e -65 (Figura 10.1).

3. Aplicações dos isótopos de hidrogênio e oxigênio nos estudos de depósitos minerais

Os diagramas mais usados nesses estudos são os que relacionam as variações de $\delta^{18}\text{O}$ e δD . Na Figura 10.1, está indicada a composição da água oceânica (SMOW), a linha MWL e os campos das águas magmáticas e metamórficas. As linhas Golfo do México, Michigan e Alberta contêm os valores médios de águas coletadas em fontes geotérmicas e salmouras de campos petrolíferos, em diferentes regiões (latitudes) dos EUA. Os componentes principais desses dois sistemas são as águas meteóricas, porém, normalmente, os $\delta^{18}\text{O}$ apresentam deslocamento para valores mais altos do que os indicados pela linha MWL devido à interação dos fluidos com os silicatos e carbonatos das rochas. As razões D/H desses fluidos são menos afetadas, visto que as rochas contêm muito pouco hidrogênio em comparação com os fluidos aquosos. O campo MVT compreende a variação composicional de fluidos dos depósitos de Pb-Zn do tipo Mississipi Valley que resultam da ação de águas salinas de formação, a temperaturas compreendidas no intervalo de 70 a 180°C , e que apresentam assinaturas isotópicas muito semelhantes às salmouras dos campos de petróleo modernos.

Esses diagramas são assim muito úteis para a identificação da provável origem dos fluidos mineralizantes e para a comparação com os tipos de depósitos conhecidos. Na Figura 10.2, os retângulos representam a variação composicional dos fluidos provenientes

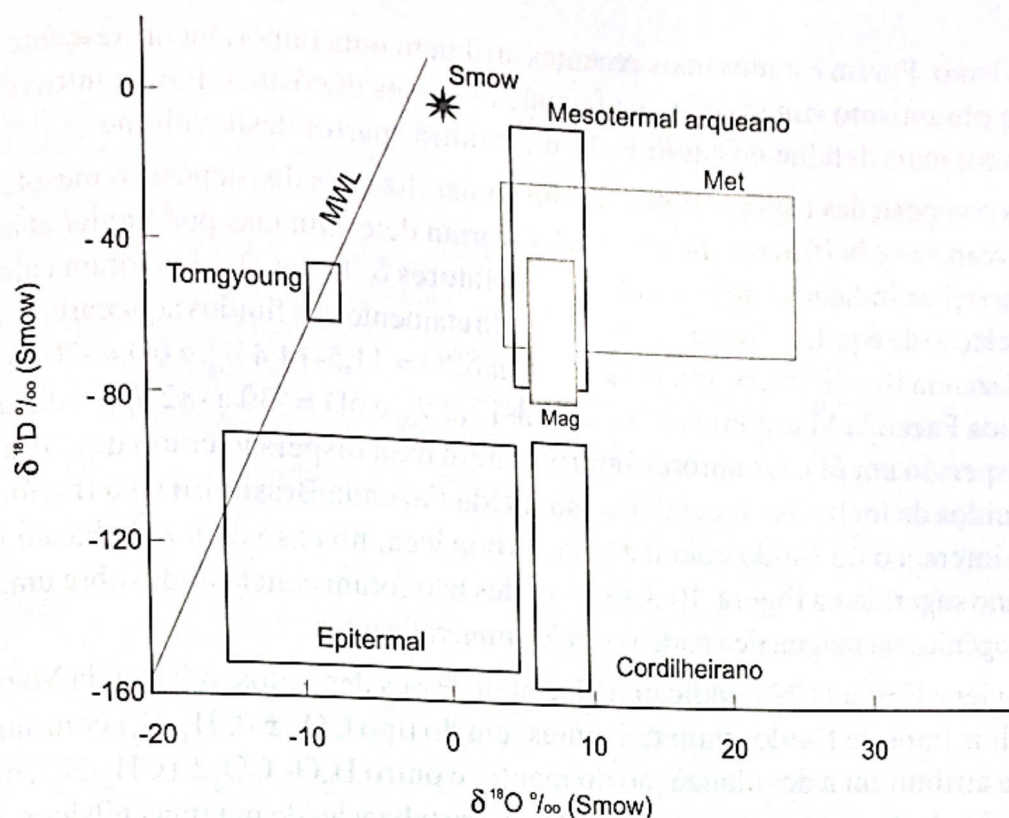


Figura 10.2 — Diagrama δD versus $\delta^{18}O$ (padrão Smow), indicando a variação composicional dos fluidos provenientes de vários tipos de depósitos epigenéticos (fontes: Shelton et al., 1988 apud Taylor Jr., 1997 e Xavier et al., 1994).

de vários tipos de depósitos epigenéticos. Os depósitos epitermais, em especial aqueles localizados em terrenos vulcânicos, apresentam fluidos com valores baixos de $\delta^{18}O$, característicos das águas meteóricas (além de salinidade baixa, menor que 3% $NaCl_{equiv.}$ e temperaturas de 200 a 300 °C). Os valores de δD , a partir de razões D/H que podem ser medidas diretamente das inclusões fluidas, revelam que as relações fluido-rocha são elevadas, e os fluidos, muito diluídos nesses sistemas hidrotermais. São comuns, entretanto, os deslocamentos de $\delta^{18}O$ para valores mais altos devido à interação dos fluidos com os minerais das rochas, o que é ainda mais acentuado se as encaixantes são rochas sedimentares. Há, porém, situações atípicas, como o depósito de Au-Ag de Tongyoung (Coreia), que se mostra exatamente sobre a linha MW (Taylor Jr., 1997).

Já para os depósitos mesotermais, para os quais vigoram relações fluido-rocha mais baixas, visto que a permeabilidade das rochas é menor nas profundidades em que se formam, devem-se esperar deslocamentos mais acentuados de $\delta^{18}O$ das águas meteóricas para valores mais altos ou uma participação mais importante de águas magmáticas e metamórficas ou ainda misturas de vários tipos de fluidos. Na Figura 10.2, são mostrados os campos dos depósitos mesotermais do Arqueano e os do tipo Cordilheirano (Mesozóico) a partir de dados compilados por Xavier et al. (1994).

No caso específico dos depósitos mesotermais de ouro do Arqueano, vários autores (Kerrick, 1989; Goldfarb et al., 1991; Groves, 1993) sugerem que eles se formaram principalmente a partir de fluidos originados da devolatilização de rochas sujeitas a

metamorfismo. Porém estudos mais recentes atribuem uma importância crescente à contribuição do plutonismo sintectônico na formação desses depósitos. Essa controvérsia será abordada em mais detalhe no capítulo 12 e em outras partes deste volume.

As composições isotópicas dos fluidos mineralizantes dos depósitos mesotermiais de ouro do *greenstone belt* do rio Itapicuru (BA) foram determinadas por Xavier et al. (1994) com as variações indicadas na Figura 10.3. Os fatores $\delta^{18}\text{O}$ dos fluidos foram calculadas a partir da relação de equilíbrio com quartzo e δD diretamente dos fluidos aquocarbônicos. Para a jazida Fazenda Brasileiro, os intervalos foram $\delta^{18}\text{O} = 11,5-14,4\text{‰}$ e $\delta\text{D} = -70$ a -153‰ e para a jazida Fazenda Maria Preta $\delta^{18}\text{O} = 14,3-17,2\text{‰}$ e $\delta\text{D} = -30$ a -82‰ , indicando uma grande dispersão em δD . Os autores interpretaram essa dispersão como devida à mistura com os fluidos de inclusões secundárias na jazida Fazenda Brasileiro e ao fracionamento durante a interação do fluido com matéria carbonácea, no caso da jazida Fazenda Maria Preta. Como sugerido na Figura 10.3, esses dados não foram conclusivos sobre uma origem metamorfogênica ou magmática para os fluidos mineralizantes.

Xavier e Foster (1999) indicaram que num desses depósitos, o Fazenda Maria Preta, ocorrem dois tipos de fluidos mineralizantes, um do tipo $\text{CO}_2 \pm (\text{CH}_4\text{-N}_2)$ com salinidade baixa, que atribuíram à devolatização do manto, e outro $\text{H}_2\text{O- CO}_2 \pm (\text{CH}_4\text{-N}_2)$, que pode ter sido derivado de reações metamórficas ou da cristalização de magmas félsicos. Estudos mais recentes (Mello, 2000), utilizando a geoquímica de isótopos radigênicos, revelaram que essas mineralizações podem estar também relacionadas aos eventos magmáticos sintectônicos que ocorreram na região.

Os depósitos porfiríticos de cobre e molibdênio devem ter-se formado da junção de dois sistemas hidrotermais, um magmático, assinalado pela composição de biotita e K-feldspato hidrotermais, que revelam formação a partir de água magmática, e outro meteórico hidrotermal, marcado pela composição isotópica de minerais de argila e sericitas que foram formadas a partir de fluidos de fontes externas, por exemplo, águas meteóricas aquecidas, envolvidas, porém, em quantidades menores que nos sistemas epitermais. Observa-se que a deposição de calcopirita coincide aproximadamente com a região de interface entre os dois sistemas. Contudo, os magmas são considerados as fontes principais do enxofre, cobre e outros metais.

Os depósitos de sulfeto maciço vulcanogênicos (VMS) mais jovens, como o de Troodos (Chipre) e Kuroko (Japão), revelam que a água do mar constituiu um importante componente nos sistemas hidrotermais de fundo oceânico aos quais se relacionam. Já para os depósitos VMS do Pré-Cambriano, os dados são contraditórios. Estudos realizados no Canadá revelam que no depósito de Amulet (Noranda) os fluidos apresentam composições similares à água do mar normal, porém no megadepósito de Kidd Creeck (Timmins) os fluidos são excessivamente salinos, o que é sugestivo de fenômeno de evaporação.

Exemplos desses e outros modelos de depósitos são discutidos em termos dos parâmetros $\delta^{18}\text{O}$ e δD com grande detalhe em Taylor Jr. (1997) e outros autores.

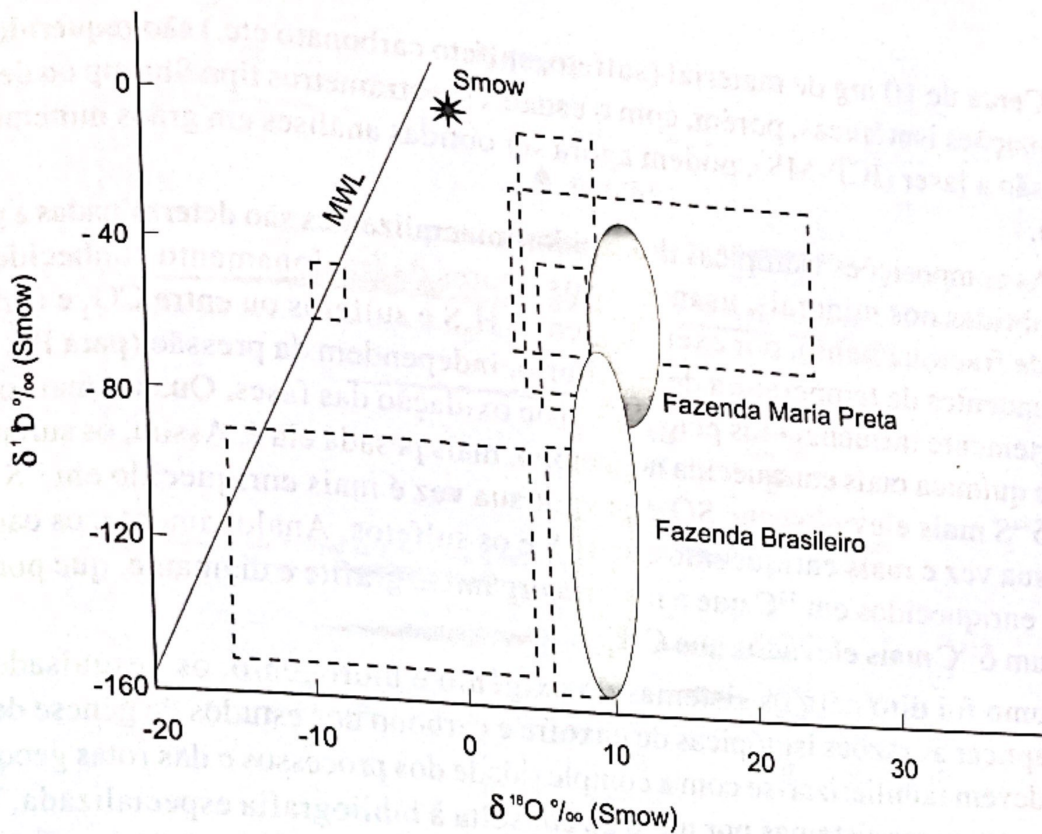


Figura 10.3 — Diagrama δ_D versus $\delta^{18}O$, indicando os intervalos composicionais dos fluidos mineralizantes das jazidas de ouro Fazenda Maria Preta e Fazenda Brasileiro, segundo Xavier et al. (1994).

4. Aplicações dos isótopos de enxofre e de carbono nos estudos de depósitos minerais

Estudos isotópicos de enxofre e carbono têm sido realizados em uma variedade de materiais para diversos tipos de aplicações, tais como: a caracterização de fontes e transporte de fluidos e metais; o esclarecimento dos mecanismos de precipitação dos minerais de minério; a estimativa de temperatura de formação de depósitos; a descrição dos processos mineralizantes e da geometria dos sistemas hidrotermais, além de outros (Ohmoto e Goldhaber, 1997). Muitas vezes podem ser estabelecidas relações entre os isótopos de S e C durante os processos mineralizantes como, por exemplo, durante a redução de sulfatos a sulfetos, que normalmente é ligada à formação de carbonato, a partir da oxidação de carbono orgânico.

As razões isotópicas medidas são $^{34}S/^{32}S$ e $^{13}C/^{12}C$, as quais são referidas aos padrões internacionais, respectivamente à razão R_{CD} da troilita do meteorito Cañon Diablo e à razão R_{BN} do fóssil Belemnite que ocorre na Formação Peedee de Chicago. Assim, para qualquer material, os fatores de fracionamento ou enriquecimento δ do enxofre e carbono são expressos por:

$$\delta^{34}S_a = [(R_a/R_{CD}) - 1] \times 1.000$$

$$\delta^{13}C_a = [(R_a/R_{BN}) - 1] \times 1.000$$

Cerca de 10 mg de material (sulfeto, sulfato carbonato etc.) são requeridos para as determinações isotópicas, porém, com o uso de espectrômetros tipo Shrimp ou de sistemas de abrasão a laser (ICP-MS), podem agora ser obtidas análises em grãos minerais de 20 a 200 μm .

As composições isotópicas dos fluidos mineralizantes são determinadas a partir das razões obtidas nos minerais, usando-se os fatores de fracionamento conhecidos. Esses fatores de fracionamento, por exemplo, entre H_2S e sulfetos ou entre CO_2 e carbonatos, são dependentes da temperatura de equilíbrio, independem da pressão (para $P < 10$ kbar) e são fortemente influenciados pelo estado de oxidação das fases. Quanto mais oxidada é a espécie química mais enriquecida no isótopo, mais pesada ela é. Assim, os sulfatos apresentam $\delta^{34}\text{S}$ mais elevados que SO_2 , que por sua vez é mais enriquecido em ^{34}S que S_2 e que por sua vez é mais enriquecido que H_2S e os sulfetos. Analogamente, os carbonatos são mais enriquecidos em ^{13}C que a matéria orgânica, grafite e diamante, que por sua vez apresentam $\delta^{13}\text{C}$ mais elevados que CH_4 .

Como foi dito para os sistemas do oxigênio e hidrogênio, os pesquisadores que desejem aplicar as razões isotópicas de enxofre e carbono nos estudos de gênese de jazidas minerais devem familiarizar-se com a complexidade dos processos e das rotas geoquímicas propostas para esses sistemas por meio da consulta à bibliografia especializada. Veja-se, para ilustrar esse fato, o caso das rochas magmáticas.

Por muito tempo, acreditou-se que a maioria das rochas ígneas apresentava $\delta^{34}\text{S}$ no intervalo $0 \pm 5\text{‰}$. Hoje se sabe que valores fora desse intervalo são também muito comuns, refletindo as composições isotópicas de sulfetos ou sulfatos das rochas encaixantes. Por exemplo, os complexos máfico-ultramáficos, que hospedam os grandes depósitos de Cu e Ni, podem apresentar variações em $\delta^{34}\text{S}$ como segue: Duluth ($0-17\text{‰}$), Busheveld (-9‰ a -6‰), Noril'sk ($6\text{‰}-16\text{‰}$) e Sudbury ($10\text{‰}-15\text{‰}$). Essas variações resultam da assimilação de rochas encaixantes pelos magmas, o que é comprovado pelo deslocamento das razões $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em direção à composição isotópica das encaixantes.

Na Figura 10.4, são indicados valores de $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{13}\text{C}$ para alguns materiais geológicos e podem ser observados os grandes intervalos de variação atribuídos a alguns deles. Esses valores podem, entretanto, servir como uma primeira aproximação na estimativa das prováveis fontes de enxofre e carbono. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ para alguns compostos do carbono em ambientes próximos à superfície são indicados na Figura 10.5.

Devido ao fato de os $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{13}\text{C}$ dos fluidos formadores de depósitos poderem variar devido a alterações no estado de oxidação, durante o seu aquecimento ou resfriamento, as composições isotópicas dos fluidos mineralizantes devem ser determinadas usando-se fatores de fracionamento para fluidos e minerais do mesmo estado de oxidação e temperaturas definidas. Por exemplo, soluções sulfatadas com sulfatos, H_2S com sulfetos, CO_2 com carbonatos etc.

Ainda assim, situações complicadas podem ocorrer como indicadas em Ohmoto e Goldhaber (1997). Fatores $\delta^{34}\text{S}$ para sulfetos de depósitos de fundo oceânico atual podem variar de 0‰ a 10‰ , refletindo composições em torno de 0‰ do H_2S dos fluidos hidrotermais que percolaram os basaltos da pilha vulcânica e valores em torno de $+20\text{‰}$

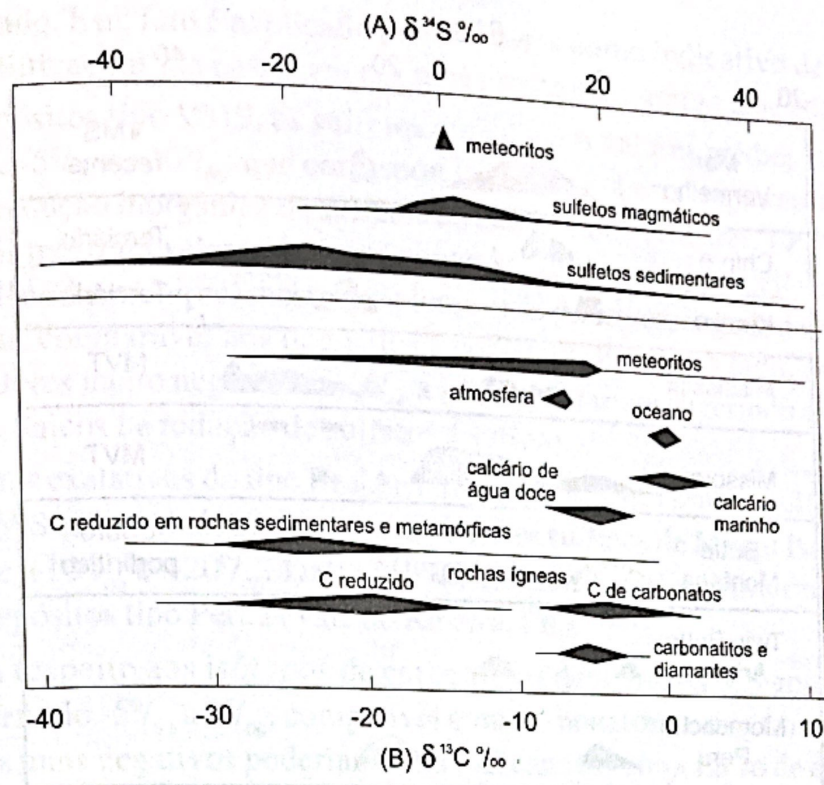


Figura 10.4 — Intervalos de variação de $\delta^{34}\text{S}$ (a) e $\delta^{13}\text{C}$ (b) de vários materiais geológicos e reservatórios geoquímicos (fonte: Ohmoto e Rye, 1979).

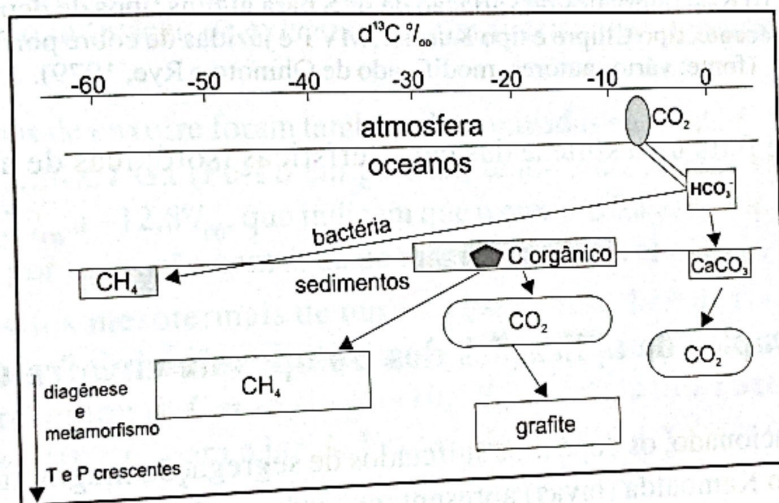


Figura 10.5 — Diagrama esquemático mostrando os valores $\delta^{13}\text{C}$ para alguns compostos em reservatórios geoquímicos superficiais (fonte: Schwarcs, 1969; Deines, 1980; Hoefs, 1980, citados em Okmoto, 1986).

do sulfato da água do mar que sofreu redução completa a sulfeto. Por outro lado, variações podem também resultar da percolação de fluidos hidrotermais por meio de unidades distintas de uma mesma seqüência sedimentar, uma rica em pirita e outra rica em enxofre orgânico, por exemplo.

Na Figura 10.6, são indicados alguns intervalos de variação de $\delta^{34}\text{S}$, determinados para alguns tipos de depósitos, os quais podem servir de referência para os estudos de outras jazidas minerais com os cuidados que os comentários acima sugerem.

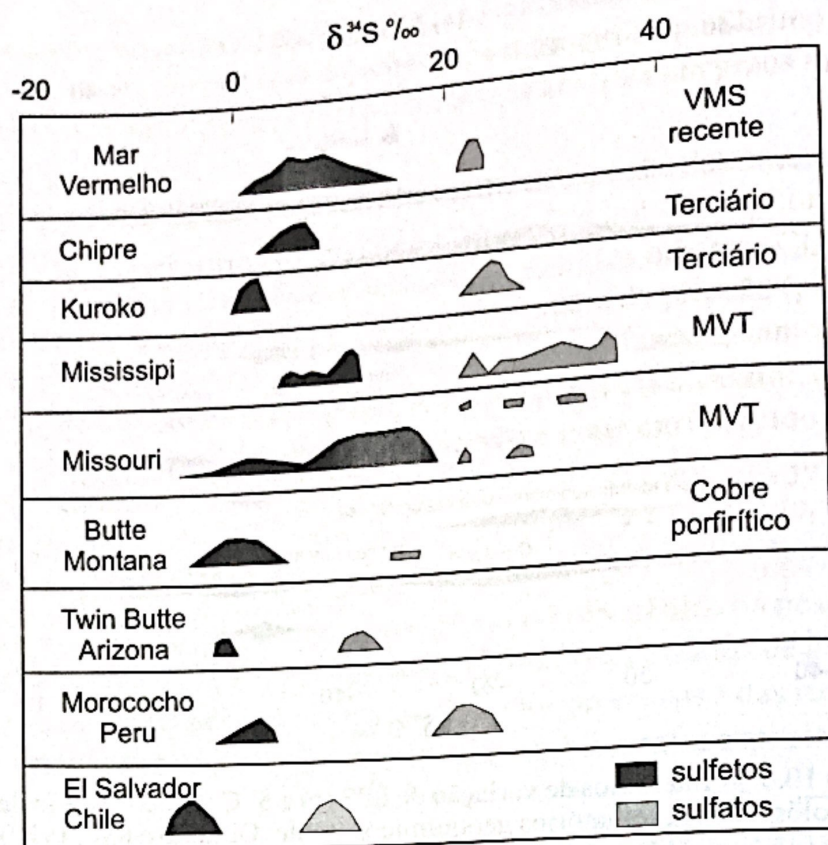


Figura 10.6 — Intervalos de variação de $\delta^{34}\text{S}$ para alguns tipos de depósitos: VMS recente, tipo Chipre e tipo Kuroko, MVT e jazidas de cobre porfírico (fonte: vários autores, modificado de Ohmoto e Rye, 1979).

A seguir é feita uma síntese das características isotópicas de algumas jazidas minerais.

5. Outros exemplos de aplicações dos isótopos de enxofre e de carbono

Como mencionado, os depósitos sulfetados de segregação magmática tipo Sudbury (intrusivo) ou tipo Kambalda (lavas) apresentam composições isotópicas de enxofre que refletem a contribuição de fonte mantélica e assimilação de enxofre a partir das rochas encaixantes. Determinações levadas a efeito por Oliveira e Tarney (1995) em sulfetos da jazida de Cu-Ni de Caraíba revelaram $\delta^{34}\text{S} = -1,5 - +0,6\text{‰}$, fato extremamente sugestivo do caráter magmático dessa jazida, o que praticamente afasta a hipótese de contaminação a partir das encaixantes e de hidrotermalismo na mineralização.

Por outro lado, Choudhuri et al. (1997) determinaram as composições isotópicas de enxofre de sulfetos da jazida de níquel de Fortaleza de Minas (MG), considerada de origem magmática com mineralização associada a derrames komatiíticos. Foram obtidos valores de $\delta^{34}\text{S}$ no intervalo de $+5,25\text{‰}$ a $+6,83\text{‰}$, os quais excedem os atribuídos aos sulfetos magmáticos (0‰ - 3‰ segundo Ohmoto, 1986) de jazidas similares em outras

regiões do mundo. Este fato é explicado pelos autores como indicativo de contaminação de lavas komatiíticas em sua passagem por uma crosta mais antiga antes de sua extrusão.

Nos depósitos tipo VMS, os sulfetos apresentam valores médios de $\delta^{34}\text{S}$ situados no intervalo de -5‰ a $+20\text{‰}$, que corresponde à faixa coberta por enxofre magmático e o derivado da redução inorgânica de sulfatos da água do mar (Huston, 1997). Os depósitos pré-cambrianos mostram valores mais próximos a zero (Noranda e Skellefte), enquanto os fanerozóicos (Kuroko e Chipre) mostram valores mais positivos, sugerindo maior influência da água do mar, comparável aos depósitos tipo SEDEX. Por outro lado, os depósitos que apresentam valores muito negativos ($+3\text{‰}$ a -46‰) estariam sugerindo a interferência de processos biogênicos na redução de sulfatos a sulfeto.

Depósitos exalativos do tipo Broken Hill e Sullivan apresentam sulfetos com valores isotópicas de $\delta^{34}\text{S}$ em torno de zero, enquanto para os sulfetos de Mount Isa esses valores se agrupam entre $+10\text{‰}$ e $+20\text{‰}$. Daitx (1996) encontrou valores intermediários para os sulfetos dos depósitos tipo Perau (Vale do Ribeira, PR).

Já com respeito aos isótopos de carbono, os depósitos VMS apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ no intervalo -5‰ a 0‰ , compatível com carbonatos de origem marinha (Huston, 1997). Valores mais negativos poderiam estar indicando incorporação de carbono derivado de matéria orgânica pelos fluidos mineralizantes (metamorfogênicos).

Para os carbonatos dos depósitos tipo Perau, Daitx (1996) encontrou valores de $\delta^{13}\text{C}$ (-2‰ a -5‰) e $\delta^{18}\text{O}$ diferentes dos carbonatos das rochas encaixantes, o que foi interpretado como indicação de existência de um sistema hidrotermal durante formação dos depósitos.

Os isótopos de enxofre foram também determinados na jazida de Pb-Zn de Boquira (BA), de idade 2.5-2.7 Ga (Pb-Pb em galena), tendo sido obtidos valores de $\delta^{34}\text{S}$ no intervalo de $+8,3\text{‰}$ a $+12,8\text{‰}$, que indicam que o enxofre foi derivado de sedimentos de fundo oceânico por interação com água do mar (Carvalho et al., 1997).

Os depósitos mesotermiais de ouro do *greenstone belt* do rio Itapicuru foram pesquisados para os isótopos de carbono e enxofre por Xavier et al. (1994). O CO_2 dos fluidos apresentou $\delta^{13}\text{C} = -5,6\text{‰}$ a $-10,4\text{‰}$ para a jazida Fazenda Brasileiro e $\delta^{13}\text{C} = -6,0\text{‰}$ a $-10,2\text{‰}$ para a jazida Fazenda Maria Preta, valores que refletem derivação de fluido de um mesmo reservatório e diferentes graus de interação com a matéria carbonácea das rochas hospedeiras. Os sulfetos, por outro lado, apresentaram valores de $\delta^{34}\text{S} = +0,1\text{‰}$ a $+1,3\text{‰}$ e $\delta^{34}\text{S} = +0,5\text{‰}$ a $+6,6\text{‰}$ para as jazidas Fazenda Brasileiro e Fazenda Maria Preta, respectivamente, o que foi interpretado como uma boa aproximação da composição isotópica de enxofre do fluido mineralizante, no caso, revelando uma significativa contribuição de fonte magmática.

Silva e Xavier (1997) determinaram a composição isotópica da matéria carbonácea associada às mineralizações auríferas das jazidas Fazenda Maria Preta e Fazenda Canto, *greenstone belt* do rio Itapicuru (BA) e, com base nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos, respectivamente, de $-23,3\text{‰}$ a $-30,8\text{‰}$ e de $-18,5\text{‰}$ a $-21,0\text{‰}$, e apoiados nas demais evidências geológicas, concluíram por uma origem biogênica para esse material.

6. O uso dos isótopos de oxigênio e hidrogênio em exploração mineral

Muitas tentativas têm sido realizadas com a intenção de testar o uso dos isótopos de O e H na prospecção de uma variedade de depósitos minerais. Um fator limitante continua sendo os custos analíticos, embora estes apresentem tendência à queda com a introdução de novas metodologias, como a espectrometria automática a *laser*.

Em muitas dessas pesquisas orientativas, as zonas mineralizadas e estruturas vulcânicas e tectônicas condutoras dos fluidos hidrotermais apresentam boa aproximação com anomalias negativas ou positivas de ^{18}O em rocha total. Essas anomalias são devidas aos contrastes mineralógicos induzidos nas rochas pelos processos de alteração hidrotermal. Porém esses métodos isotópicos ainda precisam provar a sua superioridade em relação às demais técnicas de prospecção geoquímica e aos estudos mineralógicos de detalhe, agora reforçados pelos métodos de espectrometria de refletância. Contudo, Taylor Jr. (1997) postula que os estudos isotópicos são bastante promissores para a prospecção de depósitos metamorfizados, como são muitos depósitos antigos em terrenos metavulcânicos e metassedimentares deformados, nos quais as assembléias originais de alteração hidrotermal são destruídas mais facilmente que o zoneamento isotópico original. Um exemplo citado é o depósito de sulfeto maciço de Amulet (Noranda, Canadá) claramente associado ao empobrecimento de ^{18}O nas rochas (Figura 10.7).

Nesbitt (1996) recomenda que as análises de isótopos estáveis devem fazer parte dos programas de exploração geoquímica e postula que as aplicações mais promissoras desses estudos parecem ser na localização de veios epitermais, depósitos VMS, depósitos tipo *skarn* e possivelmente de mineralizações tipo Carlin. Ainda não existem estudos dessa natureza realizados no Brasil.

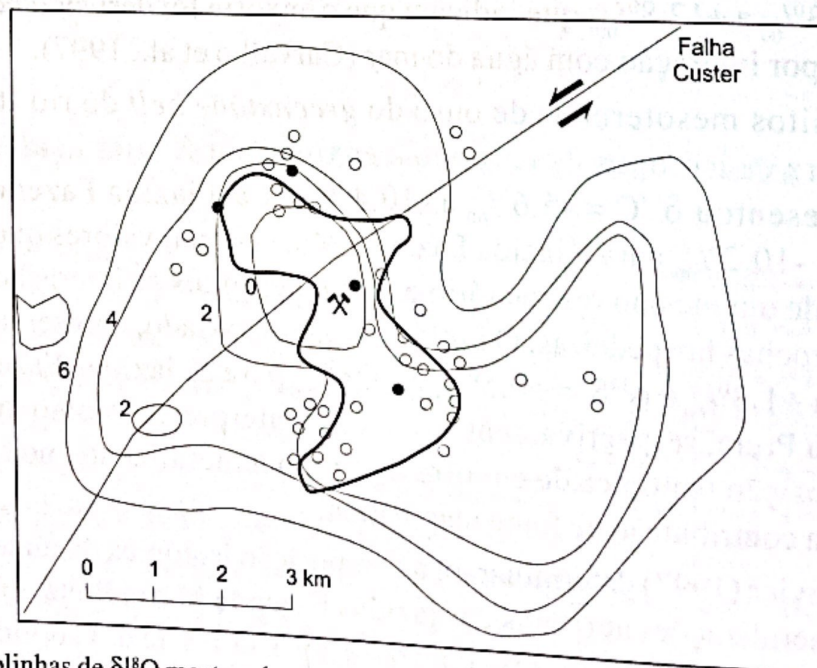


Figura 10.7 — Isolinhas de $\delta^{18}\text{O}$ mostrando a anomalia negativa em torno das mineralizações de Au-Ag epitermais do distrito de Yankee Fork, Idaho, EUA, com indicação da mina do general Custer. Círculos cheios são antigos minas, círculos vazios são outras ocorrências minerais, e a área em cinza representa baixos magnetométricos (fonte: Criss et al., 1985 apud Nesbitt, 1996).

Quadro 10 — ISÓTOPOS ESTÁVEIS E AMBIENTE

Hoje são comuns as aplicações dos estudos isotópicos em geoquímica ambiental e hidrogeologia. Os principais isótopos aplicados nos estudos dos sistemas hidrológicos, geológicos e biológicos são os isótopos de hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre, os quais também ocorrem em abundância no ambiente. Com o desenvolvimento da técnica de espectrometria de aceleração de massa (AMS) também têm sido usados em estudos ambientais o ^{36}Cl , ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{41}Ca e ^{129}I e, em consequência da popularização da espectrometria de massa acoplada a espectrômetro de emissão com plasma induzido (ICP-MS), os isótopos de U, Th, Li e B.

Os isótopos ambientais são usados para rastrear a proveniência e idade da água subterrânea, os processos de recarga dos aquíferos, as reações geoquímicas e velocidade das reações, nos estudos dos processos de subsuperfície e nas interfaces solo-água-atmosfera e nos estudos dos ciclos biogeoquímicos. As assinaturas isotópicas variam amplamente entre diferentes materiais geológicos e reservatórios geoquímicos devido aos processos de fracionamento isotópico a que estão sujeitos.

Os isótopos ^{18}O e ^2H são afetados pelos processos meteóricos e servem para identificar a origem das águas. A recarga de rios e efluentes para os aquíferos pode ser rastreada através desses isótopos e ainda do ^3H e ^{14}C . As razões isotópicas são medidas em amostras coletadas nos rios e em poços do aquífero, com uma frequência semanal ou mensal, ao longo de um certo período de tempo, e os diagramas obtidos são então comparados e interpretados. Simultaneamente são analisadas também amostras de chuva e determinada a linha de água metórica (MWL) local.

O isótopo ^{34}S tem sido aplicado em estudos ambientais em diversas situações. É especialmente recomendado para monitorar a influência de drenagem ácida de minas nas águas superficiais e subterrâneas. No caso dos sulfatos, pode ser determinado também o ^{18}O . Através das determinações de $\delta^{18}\text{O}$ em sulfatos de certas águas subterrâneas, pode-se distinguir se são originários de evaporitos ou da oxidação de sulfetos em condições aeróbicas.

O trítio ^3H é radioativo (meia-vida de 12,43 anos) e, como parte da molécula da água, constitui a base do único método direto de datação de águas. Durante o decaimento do trítio, são emitidas partículas β^- , as quais são detectadas por um contador de partículas, e os resultados comparados a padrões internacionais. Para os aquíferos antigos, podem ser usados ainda os radioisótopos ^{14}C , que possui meia-vida de 5.730 anos, e o ^{36}Cl , com meia-vida de 301 mil anos.