

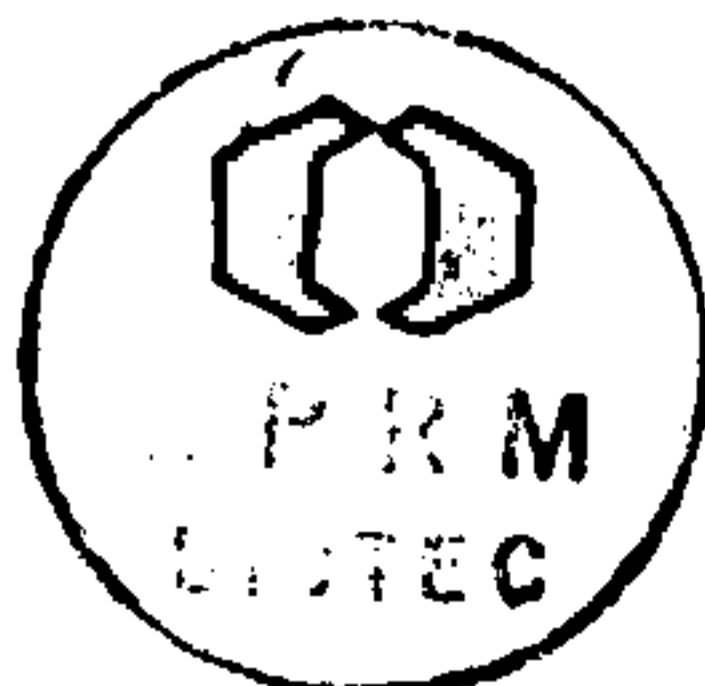
A APLICABILIDADE DAS ANÁLISES
GEOQUÍMICAS EM AMOSTRAS DE CARVÃO
UM RESUMO DE ALGUNS DOS
PRINCIPAIS TRABALHOS

li
0706

GILBERTO JOSÉ MACHADO

DEPRO/DIGEOQ

1981



Anexo do memo 091/DEPRO/81, de
13.04.81

A APLICABILIDADE DAS ANÁLISES
GEOQUÍMICAS EM AMOSTRAS DE CAEVÃO

UM RESUMO DE ALGUNS DOS
PRINCIPAIS TRABALHOS

GILBERTO JOSÉ MACHADO

DEPRO/ DICECO

1981

A APLICABILIDADE DAS ANÁLISES GEOQUÍMICAS EM AMOSTRAS DE CARVÃO: UM RESUMO DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS TRABALHOS

Este documento se propõe a discorrer sobre a utilização das análises geoquímicas na pesquisa de carvão.

A análise geoquímica em amostras de carvão não é prática rotineira em projetos de pesquisas no Brasil. No entanto, nos países industrializados como U.S.A., Canadá, Alemanha, URSS, entre outros, já existe um bom acervo de dados geoquímicos em amostras de carvão. Esses dados analíticos juntamente com os dados de palinologia e petrografia podem auxiliar na avaliação da qualidade do carvão. Sabe-se que alguns elementos raros como Ge, Ga, Be, etc., tendem a se concentrar nas camadas do carvão ou em rochas próximas, chegando a se constituir em depósitos econômicos. A análise de elementos raros pode auxiliar no desvendamento da história geológica das bacias portadoras de carvão, fornecendo subsídios para a reconstrução da paleogeografia, e por conseguinte, ajudar na descoberta de novas áreas para pesquisa do carvão. Do mesmo modo, os elementos menores refletem a composição química das rochas que estavam sendo erodidas enquanto o carvão estava sendo formado. O estudo dos elementos químicos pode detectar e avaliar os problemas ambientais provenientes da exploração das áreas do carvão.

A seguir apresenta-se uma síntese dos diversos trabalhos envolvendo a análise e interpretação dos teores dos elementos em amostras de carvão.

Goldschmidt, V.M. (1937 e 1954) apresentou um dos primeiros trabalhos sobre a análise de elementos químicos nas cinzas do carvão. Thiessen, T.A. (1937) e Hendricks, T.A. (1937) estudaram a concentração de diversos elementos nas cinzas do carvão e compararam com as abundâncias desses elementos na crosta da Terra, calculando os seus fatores de enriquecimento. Fortescue, J.A.C. apresentou os resultados obtidos das análises de elementos-traços

e do Ge em alguns carvões do oeste do Canadá. Almond, H.E.C. e Thompson, C.E.; (1955), descreveram a determinação do Ge em solas e rochas de áreas de exploração do carvão. Hawley, J.E. (1955) apresentou os resultados espectrográficos do Ge em diversos solas e rochas de áreas carboníferas. Deul, M. e Annell, C.S. (1956) estudaram a distribuição de 27 elementos menores nas cinzas de 319 amostras em carvões de baixo "rank" em cinco (5) localidades, correlacionando os resultados obtidos com os dados de urânio. Zubovic, P., Stadnichenko, T. e Scheffey, N.B. (1960 a, b e c e 1961) estudaram diversos elementos-traços em amostras de carvão enfatizando a relação com as possíveis rochas fontes, a associação desses elementos com as fases orgânicas e inorgânicas, aspectos químicos, abundância e comparação entre os teores obtidos de três (3) regiões dos U.S.A. Zubovic, P. et alii, (1961 d), investigaram a distribuição geoquímica de 15 elementos a nordeste da Great Plains Coal Province, tendo obtido muitas informações sobre o conteúdo desses elementos nas camadas de carvão. Zubovic, P. et alii (1964), efetuaram a análise espectroquímica de 475 amostras de camadas de carvão da região este dos U.S.A. O estudo evidenciou que o elemento Ge tende a se concentrar em vitrains. As camadas de carvão desta localidade contém cerca de duas vezes mais os teores de Ge, Mo, Cr, V e Ni do que a Great Plains Province. A acumulação destes elementos foi, na maioria das vezes, singenética. Zubovic, P. et alii (1966) estudaram a concentração de elementos menores em carvões da região apalachiana, tendo encontrado teores anômalos de diversos elementos. As investigações em frações de fusain e vitrain suportam a idéia da afinidade de diversos elementos com matéria orgânica. Zubovic, P. et alii (1967) determinaram a distribuição de 15 elementos menores no carvão das regiões oeste e sudoeste da "Interior Coal Province". Verificaram que carvões intemperizados parecem ser mais enriquecidos em elementos menores do que os carvões frescos. À exceção do Ouro, o conteúdo dos elementos menores não variam com o "rank" do carvão de alto betumen ao semi-

antracito. Vlasov, K.A. (1968) estudou a geoquímica dos elementos raros em formações portadoras de carvão. Neste trabalho o autor mostra o relacionamento dessas formações com a metalogenia regional, a paragêneses, o conteúdo e os teores considerados econômicos dos elementos raros. Além disso, descreve a distribuição dos elementos em formações portadoras de carvão provenientes de regiões de "foredeeps", de plataformas jovens e em zonas de geossincliniais estabilizados e, finalmente, a gênese dos elementos raros em sedimentos portadores de carvão. Bertine, K.K. (1971) estudou a queima de combustíveis fósseis (carvão e petróleo) e a sua mobilização para a atmosfera e águas naturais nos ciclos sedimentares maiores. Em 1973, em artigo do USGS (Prof. Paper) foram divulgados os resultados sobre a composição química dos carvões no sudoeste dos U.S.A. Averitt, P. (1973), apresenta os modos de ocorrência dos elementos metálicos e não metálicos no carvão e a distribuição dos elementos maiores e menores nas camadas de carvão. Huffman Jr., C. (1974) descreveu os diversos métodos analíticos utilizados correntemente no laboratório analítico do U.S.G.S. para determinar a composição e o teor de elementos-traço em amostras de carvão. Em 1975, no artigo nº 975 do U.S.G.S. (Prof. Paper) resumizou-se os resultados obtidos do levantamento geoquímico no oeste dos U.S.A. dirigido especialmente para o aspecto da variabilidade geoquímica em amostras de depósitos econômicos de carvão. Em 1976, no artigo nº 1000 do U.S.G.S. (Prof. Paper), apresentou-se resumidamente os resultados do programa de geoquímica do carvão nos últimos cinco (5) anos. Neste estudo foram analisadas cerca de 2500 amostras de minas e de testemunhos de sondagens e, entre os resultados obtidos, foram destacados valores anômalos em Mo, Ni, Cd, U e Th em carvões de Indiana, altos teores de Ge em amostras de carvões de Michigan, valores elevados de U e Th em amostras de carvões do Mississippi e altas concentrações de Pb, Zn e Cd na região do Missouri. No mesmo documento estão, ainda, sumarizados os experimentos com turfa e carvão no laboratório de investigação geo

química do U.S.G.S. Os principais resultados alcançados foram: estudo sobre a degradação das plantas em regiões de acumulação de turfa, estudo sobre a eliminação do enxofre em carvão, métodos de hidrogenação do carvão (lignitos) para produzir líquido combustível. Schmidt, R.A. (1976) apresentou artigo sobre os critérios mais importantes para medir a qualidade dos carvões e uma revisão sobre as propriedades físicas, químicas e tecnológicas do carvão e o meio de medir essas propriedades como auxílio na estimação de recursos e reservas do carvão. Em 1977, o artigo nº 1050 do Prof. Paper do U.S.G.S. descreve, sumariamente, os resultados analíticos de 799 amostras de diversos carvões. Schrader Jr., E.L., e Fulle, J.H. (1977) estudaram a concentração de diversos elementos em sedimentos de corrente afetados por mineração de carvão em Tennessee. Kulinenko, O.R. (1977) estudou o relacionamento entre o teor de Ge e a espessura das camadas de carvão da bacia parálica paleozóica de Ucrânia. Em 1978, no artigo nº 1100 do U.S.G.S. (Prof. Paper) sumarizou-se o estudo em microscópio eletrônico de minerais acessórios do carvão verificando o tipo de ligação de diversos elementos. Boyle, R.W. (1979) descreveu a distribuição geoquímica do ouro, em humus, turfa e carvão. Severson, R.C. e Tidball, R.R. (1979) estudaram estatisticamente as mudanças no caráter químico de diversos elementos em amostras de solos em áreas sujeitas à mineração do carvão, na região a nordeste de Great Plain, U.S.A. Cannon, H.L. e Swanson, V.E. (1980) estudaram a contribuição dos elementos maiores e menores em solos e vegetação em áreas de atividades mineiras de carvão no Novo México, U.S.A., e o efeito danoso no gado e no homem.

No Brasil, como já descrito anteriormente, existem poucos artigos tratando de análises geoquímicas em carvões. Destaca-se o trabalho de Almaraz, U. e Alves, P.D. (1972) que analisaram elementos menores nos carvões das jazidas de Butiá-Leão e Candidota no RGS, e correlacionaram os resultados obtidos entre as va

riações das concentrações dos elementos analisados e a paleografia da bacia carbonífera. Swanson, V.E., 1976, analisou o programa de prospecção das camadas de carvão estudadas nas diversas bacias brasileiras através do Convênio DNPM/CPRI. Entre as diversas sugestões apresentadas mostrou a necessidade de se realizar análises geoquímicas para melhor avaliar a qualidade dos carvões brasileiros. Neste trabalho estão anexados os resultados das análises geoquímicas das amostras que foram coletadas pelo próprio autor na ocasião das visitas às diversas áreas de pesquisa.

Em resumo, este documento tem como objetivo principal mostrar a viabilidade das análises geoquímicas em amostras de carvão como uma técnica auxiliar, tanto na fase de prospecção, como no desenvolvimento das minas de carvão, bem como na detecção de problemas relacionados à poluição ambiental.

B I B L I O G R A F I A

- ALMOND, H.E.C. e CHARLES, E.T. - 1955 - Rapid Determination of Germanium in Coal, Soil and Rock - Geological Survey Bulletin 1036-B - U.S. Department of the Interior, 17 pp.
- AIMARAZ, J.S.U. e PINTAÚDE, D.A. - 1972 - Elementos menores nos carvões das jazidas das bacias carboníferas de Eutiá-Leão e Candiota, RS - Mineração e Metalurgia, nº 331, p. 10 - 15.
- AVERITT, P. - 1973 - Carvão - Geological Survey Prof. Paper 820 - U.S. Mineral Resources - p. 133 - 142.
- BERTINE, K.K. - 1971 - Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle - Science. Vol. 173, nº 3993, p. 233 - 235.
- BOYLE, R.W. - 1979 - Gold in humus, peat bogs, muskegs marshes/Gold in Coal - The Geochemistry of Gold and Its deposits. Geological Survey Bulletin 280 - Canada Geological Survey. p. 85-87
- CANNON, H.L. e SWANSON, V.E. - 1980 - Contributions of Major and Minor Elements to soils and Vegetations by the Coal - fired four corners power plant, San Juan County, New Mexico - Geological Survey - Prof. Paper 1129-A-I - Shorter Contributions to Geochemistry, 1979 - p B 1 - B 13.
- DEUL, M. e ANNELL, C.S. - 1956 - The occurrence of Minor Elements in ash of low - rank Coal from Texas, Colorado, North Dakota and South Dakota - Geological Survey Bulletin 1036-H - A Contribution to Geochemistry - p. 155 - 172.
- FORTESCUE, J.A.C. - 1954 - Germanium and other trace elements in some Western Canadian Coals - American Mineralogist - vol. 39 - nº 5 e 6 - p. 510 a 519.

- GOLDSCHMIDT, V.M. - 1937 - The principles of distribution of chemical Elements in Minerals and Rocks - J. Chem. Soc., p. 655-673.
-
- 1954 - Geochemistry - Oxford, Clarendon, 730 p.
- HAWLEY, J.E. - 1955 - Germanium content of some Nova Scotian Coals - Ec. Geology - vol. 50 - no 55 - p. 517 - 532.
- HENDRICKS, T.A. - 1937 - The origin of Coal - Chemistry of Coal Utilization - Vol. I - NY. John Wiley & Sons, INC. p. 1-24.
- HUFFMAN JR, C. - 1974 - Analytical Methods for determination of Major, Minor and Trace Elements in Coal. U.S.G.S. Analytical Labs., Denver, 16 pp.
- KULINEENKO, O.R. - 1977 - Relationship between Germaniums Content and seam thickness in paleozoic paralic coal basins of Ukraine - International Geology Review - vol. 19 - no 19 - p. 1178 - 1182.
- SCHMIDT, R.A. - 1976 - Consumer coal criteria as a guide to exploration - Coal exploration - England - Willian, L.C. Muir - p. 611 - 635.
- SCHRADER JR, L; RULE, J.H. e FURBISH, W.J. - 1977 - Trace Metal Geochemistry of a Fluvial System in Eastern Tennessee Affected by Coal Mining - Duke University Durham, North Carolina, vol. 18 - no 3 - p. 157 - 172.
- SEVERSON, R.C. e TIDEALL, R.R. - 1979 - Spatial Variation in Total Element Concentration in Soil Within the Northern Great Plains Coal Region - Geological Survey Prof. Paper 1134-A - U.S. Department of the Interior, 18 pp.

SWANSON, V.E - 1976 - Evaluation of the Coal Resources and the Methods of Exploration for Coal in Brazil - A preliminary report - Project Report Brazil Investigation - U.S. Department of the Interior - 47 pp.

THIESSEN, G. - 1937 - Composition and origin of the mineral matter in coal - Chemistry of Coal Utilization - Vol. I - NY. John Wiley & Sons. INC. p. 485 - 495.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY - 1973 - Composition of Coal in Southwestern United States - Geological Survey Professional Paper 850 - U.S. Department of the Interior - p. 10 .

1975 - Geochemical Survey of Western Coal Regions. Geological Survey Prof. Paper 975 - U.S. Department of the Interior - p. 224 - 225.

1976 - Chemical data on coals e Laboratory Investigations of Coal Geochemistry. Geological Survey Prof. Paper 1000 - U.S. Department of the Interior - p. 24-25.

1977 - Content of selected trace elements in coal - Geological Survey Prof. Paper 1050. U.S. Department of the Interior - p. 18 - 19.

1978 - Scanning electrons microscopy study of the accessory mineral in coal - Geological Survey Prof. Paper 1100 - U.S. Department of the Interior - p. 247 .

VLASOV, K.A. - 1968 - Rare Elements in Coal - bearing formation - Geochemistry and Mineralogy of Rare Elements and Genetic Types of their Deposits. Vol. III. Israel Program for Scientific Translation Jerusalem - p. 719 - 737.

ZUBOVIC, P., STADNICHENKO, T., SHEEFFEY, N.B., - 1960 a - Relation of the Minor Element Content of Coal to possible source rocks - Geological Survey Prof. Paper 400 - E. U.S. Department of the Interior - p. B 82 - B 84.

1960 b - The Association of some minor Elements with Organic and Inorganic phases of coal - Geological Survey Prof. Paper 400 E. U.S. Department of the Interior - p. B 84 - B 87.

1960 c - Comparative Abundance of the Minor Elements in Coals from different parts of the United States. Geological Survey Prof. Paper 400 E. U.S. Department of the Interior. p. B 87 - B 88.

1961 a - Chemical basics of minor elements associations in coal and other carbonaceous sediments - Geological Survey Prof. Paper 424-D. U.S. Department of the Interior - P. D 343 - D 348.

1961 b - Geochemistry of minor Elements in Coals of the Northern Great Plains Coals Province - Geological Survey Bulletin 1117-A - U.S. Department of the Interior, 58 pp.

1964 - Distribution of minor Elements in coals beds of the Eastern Interior Regions. Geological Survey Bulletin 1117-B - U.S. Department of the Interior, 41 pp.

1966 - Distribution of Minor Elements in Coals of the Appalachian Region - Geological Survey Bulletin 1117-C - U.S. Department of the Interior, 37 pp.

ZUBOVIC, P., STADNICHENKO, T., SHEEFY, N.E. - 1967 - Distribution of Minor Elements in some coals in the Western and Southern Regions of the Interior Coal Province - Geological Survey Bulletin 1117-D - U.S. Department of the Interior, 33 pp.

ASPECTOS GEOQUÍMICOS E
METALOGENÉTICOS SOBRE A
CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NO CARVÃO

Gilberto José Machado
DEPRO/DIGECO

Í N D I C E

1 - INTRODUÇÃO	01
2 - MODOS DE ACUMULAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NO CARVÃO	01
3 - ELEMENTOS MENORES VOLÁTEIS E COMPOSIÇÃO GERAL DAS CINZAS DOS CARVÕES	03
4 - DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MENORES NAS FASES ORGÂNICA E INORGÂNICA DO CARVÃO	03
5 - PADRÕES GERAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS RAROS NO CARVÃO	09
6 - ELEMENTOS RAROS EM RELAÇÃO À METALOGENIA E À PARAGÊNESE DAS FORMAÇÕES PORTADORAS DE CARVÃO	10
7 - GÊNESE DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS RAROS EM SEDIMENTOS PORTA DORES DE CARVÃO	11
8 - CONCLUSÕES	12
9 - BIBLIOGRAFIA	14

ASPECTOS GEOQUÍMICOS E METALOGENÉTICOS SOBRE A CONCENTRAÇÃO DOS
ELEMENTOS NO CARVÃO

1 - INTRODUÇÃO

Este documento tem como objetivo relatar as principais idéias registradas na literatura mundial sobre a matéria mineral no carvão.

2 - MODOS DE ACUMULAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NO CARVÃO

Os elementos químicos presentes nas camadas do carvão ou mesmo nas rochas encaixantes próximas, são encontrados de dois modos principais (segundo Thiessen, C., 1947 - p. 493):

- 1) Matéria mineral derivada de partes das plantas que originaram as camadas de carvão (material inerente);
- 2) Material trazido por meio mecânico do exterior para a camada de carvão (material adventício).

Este último material apresenta-se em maior quantidade e difere da composição do material inerente.

De acordo com Averitt (1973), existem quatro (4) tipos de modos de acumulação de elementos menores no carvão :

- 1) Material levado pelas águas para o carvão no tempo de acumulação das plantas no pântano;
- 2) Precipitação bioquímica das águas do pântano;
- 3) Introduzido após a formação do carvão pelo movimento da água subterrânea;
- 4) Constituinte menor das células das plantas.

Comparando esta última classificação com a de Thiessen, verifica-se que os três (3) primeiros modos de acumulação podem ser considerados como material adventício enquanto que o último pode ser classificado como material inerente.

No curso da formação de uma turfeira a vegetação inicial retira do subsolo os nutrientes necessários para a sua

subsistência. Já na fase de transformação para o carvão, esses elementos, juntamente com a matéria orgânica, encontram-se presentes no carvão e foram acumulados durante o crescimento das plantas. Este método parece ser o predominante durante as fases iniciais da formação do pântano quando as plantas tiveram as suas raízes fixadas no subsolo. Com o desenvolvimento do pântano a vegetação inicial esgota o subsolo do conteúdo dos elementos menores.

Muitos carvões tem um alto teor de elementos menores na parte inferior das camadas. A medida que se aproxima do meio da camada o conteúdo destes elementos decresce abruptamente. Este fato sugere que os elementos foram imobilizados e não estavam disponíveis para a acumulação. Provavelmente as plantas subsequentes receberam pouca quantidade de elementos menores do subsolo à medida que o pântano foi se tornando mais espesso. Desse modo, a presença desses elementos estaria condicionada ao aporte de material liberado das rochas intemperizadas, ou mesmo do húmus formado no local.

Durante a principal sequência de depósitos da matéria orgânica, os elementos vindo em solução para o sítio deposicional do carvão possivelmente combinaram com a matéria orgânica em decomposição para formar complexos organo-metálicos.

Alguns elementos apresentam grande concentração no topo das camadas de carvão. Atribui-se à formação de complexos organo-metálicos derivados da união entre a matéria orgânica e elementos provenientes de materiais pós-enterro. A fonte destes elementos podem ser ou de estratos superjacentes ou de rochas das redondezas que foram erodidas. Assim, a maior parte do conteúdo dos elementos menores do carvão está dependente do intemperismo e da erosão das rochas pré-existentes.

Zubovic, P., et alii, 1964, supõem que se as rochas das vizinhanças foram a fonte do material mineral, então os

elementos poderiam ter sido levados facilmente por soluções percolantes através dos estratos superjacentes ainda não consolidados. A acumulação dos elementos, segundo esses autores, na maior porção das camadas de carvão é provavelmente singenética com a acumulação da matéria orgânica. Nesses casos exclui-se o enriquecimento no topo das camadas.

3 - ELEMENTOS MENORES VOLÁTEIS E COMPOSIÇÃO GERAL DAS CINZAS DO CARVÃO

Com a queima do carvão, a maioria dos elementos são concentrados nas cinzas e uns poucos são emitidos para a atmosfera (voláteis). De acordo com as observações de emissões do arco d-c das análises espectroquímicas, seria esperada uma transferência preferencial por ordem decrescente dos elementos As, Hg, Cd, Sn, Sb, Pb, Zn, Tl, Ag e Bi para a atmosfera durante a queima do carvão (fly ash). (Bertine, K.K., 1971).

Os elementos Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na e S compõem de 93 a 98% do peso total das cinzas. Os elementos U, Ge, B, As e Be apresentam concentrações no carvão maiores do que as correspondentes abundâncias na Terra.

Na tabela 01 temos a composição das cinzas do carvão, da crosta da Terra e o fator de enriquecimento de cada elemento.

4 - DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MENORES NAS FASES ORGÂNICA E INORGÂNICA DO CARVÃO

Zubovic, P. et alii (1960) estudaram a associação de alguns elementos menores com as fases orgânicas (float) e inorgânicas (sink) do carvão. Verificaram que elementos como Be, Fe, Ti, V, Ge e, em menor extensão Ga, são geralmente associados à fração orgânica. Elementos como Zn, La e Sn são associados com a fração inorgânica. Os elementos do primeiro grupo (fração orgânica) geralmente apresentam íons pequenos e altamente carregados.

TABELA 01 - ELEMENTOS RAROS NAS CINZAS DO CARVÃO (g/ton.)

ELEMENTO	MÁXIMO	ABUNDÂNCIA DAS CINZAS "RICAS"	CROSTA DA TERRA	FATOR DE ENRIQUECIMENTO		CROSTA DA TERRA *
				MÁXIMO	MÉDIO	
B	3000	600	3	1000	200	10
Ge	11000	500	7	1600	70	1,5
As	8000	500	5	1600	100	1,8
Bi	200	20	0,2	1000	100	0,17
Be	1000	300	5	180	50	2,8
Co	1500	300	40	35	8	25
Ni	8000	700	100	80	7	75
Zn	10000	200	40	250	5	70
Cd	50	5	0,5	100	10	0,2
Pb	1000	100	16	60	6	12,5
Ag	5 - 10	2	0,1	50 - 100	20	0,07
Au	0.2 - 0.5	-	0,005	40 - 100	-	0,004
Pt	0.7	-	0,005	120	-	0,002
Li	500	-	65	8	-	20
Sc	400	60	5	80	3 - 12	16
Ga	400	100	15	27	7	15
Y	800	100	31	36	3	30
Zr	5000	-	190	26	-	165
Mo	500	200	15	33	15	1,5
In	2	-	0,1	13	-	0,1
Sn	500	200	40	13	5	2
Tl	5	1	0,3	17	3	0,45

FORTE: GOLDSCHMIDT, V.M., 1937 - p. 669

* = Dados obtidos de LEWINSON, A.A. 1974 (p. 43 - 44).

Os elementos do último grupo (fração inorgânica) apresentam íons grandes. Com bases nesses estudos verificaram a analogia entre os resultados obtidos e o conceito de que elementos com raios iônicos pequenos e cargas grandes produzem complexos orgânicos estáveis. O conceito da formação de complexos orgânicos metálicos, segundo os autores, é um dos fatores mais importantes para explicar a acumulação de determinados elementos na ocasião de deposição do carvão.

Em outros artigos, os mesmo autores (1961) discutem a relativa afinidade de alguns elementos com as propriedades que possam afetar a formação e a estabilidade de tais complexos. As propriedades químicas são:

- a) tamanho e carga do íon;
- b) configuração das ligações e número de coordenação;
- c) tendência para combinar com o nitrogênio (N), melhor do que com o oxigênio (O) e enxofre (S). A tabela 02 mostra a carga, raios iônicos e configuração de alguns elementos.

Como já foi mencionado anteriormente, complexos organo-metálicos mais estáveis são associados a íons de pequeno tamanho e alta carga. A estabilidade desses complexos diminui de acordo com a configuração da ligação e decresce da ligação octaédrica (coordenação 6) para planar (coordenação 4) e tetraédrica (coordenação 4) com as forças de ligação relativas sendo respectivamente 3,0, 2,7, e 2,0.

Os complexos metálicos unidos ao nitrogênio (N) são principalmente covalente e mais estáveis, ao passo que aqueles ligados ao oxigênio são na maioria dos casos iônicos e menos estáveis do que os primeiros e as ligações metal-enxofre (S) são as mais instáveis das três.

Em linhas gerais, a ordem de estabilidade decrescente dos elementos estudados com a matéria orgânica no carvão é: Ge > Be > Ga > Ti > Fe > V > Ni > Cr > Co > Y > Mo > Cu > Sn > La > Zn.

TABELA 02 - CARGA IÔNICA, RAI0 IÔNICO E CONF-
GURAÇÃO DA LIGAÇÃO DOS ELEMENTOS

ESTADO DE VALENCIA	RAIO IÔNICO EM ANGSTONS (A°)	MAIS PROVÁVEL CONFIGURAÇÃO DA LIGAÇÃO
Ge ⁺⁴	0.53	Octaedral
V ⁺³	0.74	Planar
V ⁺⁴	0.60	Planar
Be ⁺²	0.31	Tetraedral, Planar
Ti ⁺⁴	0.68	Tetraedral, Octaedral
Ga ⁺³	0.62	Tetraedral, Octaedral
P ⁺³	0.20	Tetraedral
Ni ⁺²	0.72	Planar
Cr ⁺²	0.84	Planar
Cr ⁺³	0.69	Planar
Co ⁺²	0.74	Planar
Y ⁺³	0.93	Octaedral
Cu ⁺¹	0.96	Tetraedral
Cu ⁺²	0.70	Planar
Sn ⁺²	0.71	?
Sn ⁺⁴	1.12	Octaedral
La ⁺³	1.15	Octaedral
Zn ⁺²	0.74	Tetraedral

FORTE : ZUBOVIC, P. et alii (1961b)p. 345.

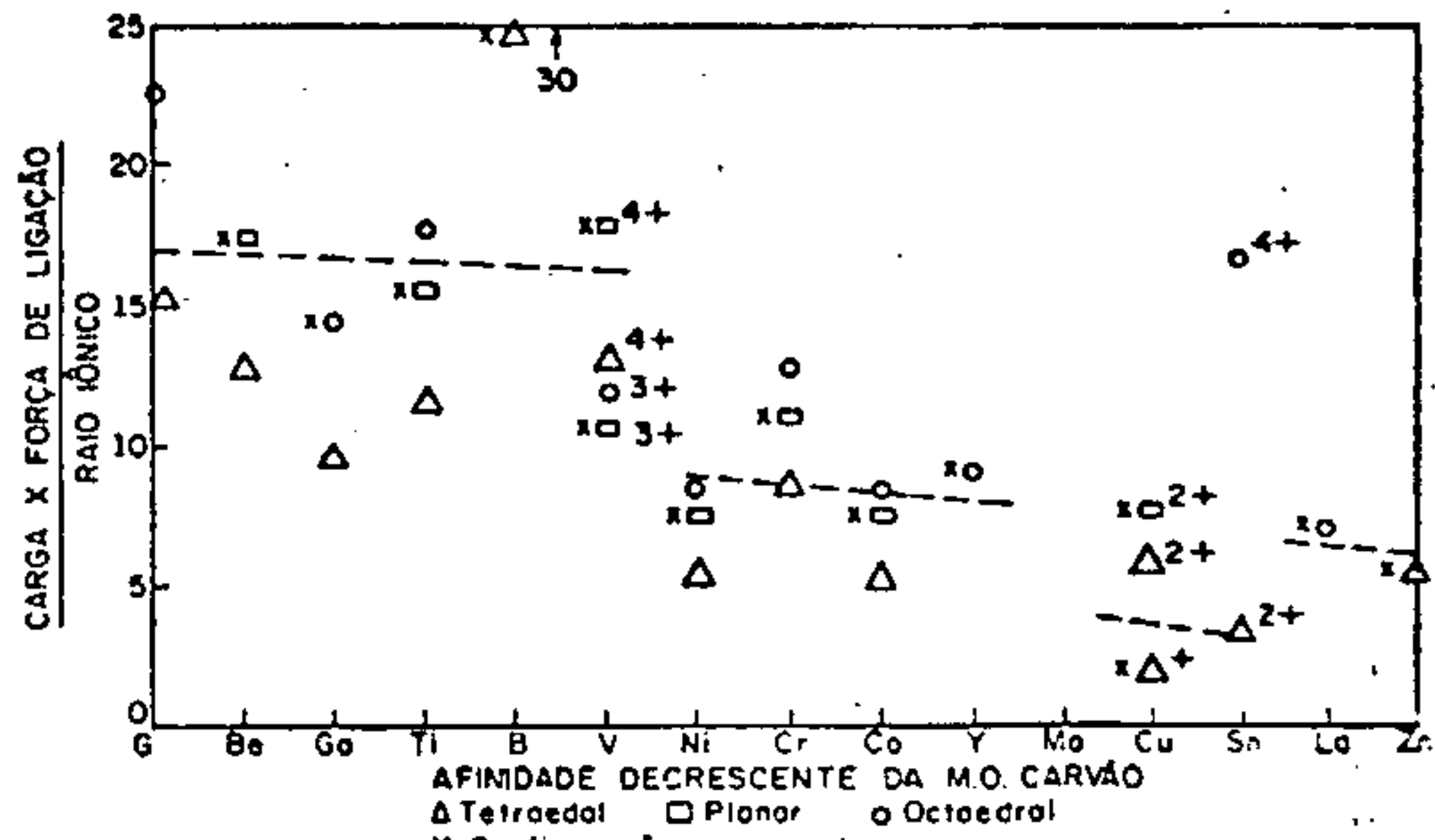
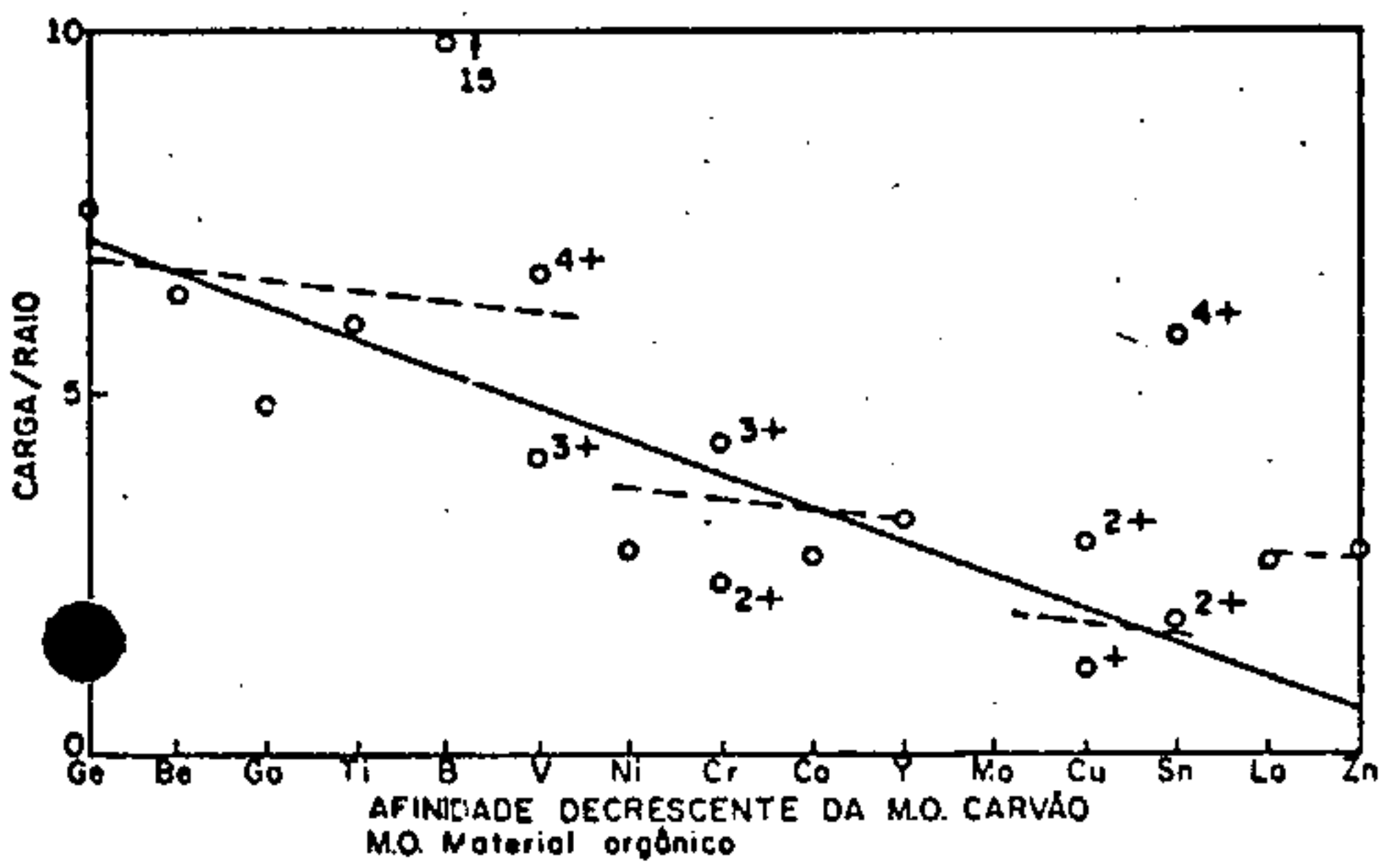
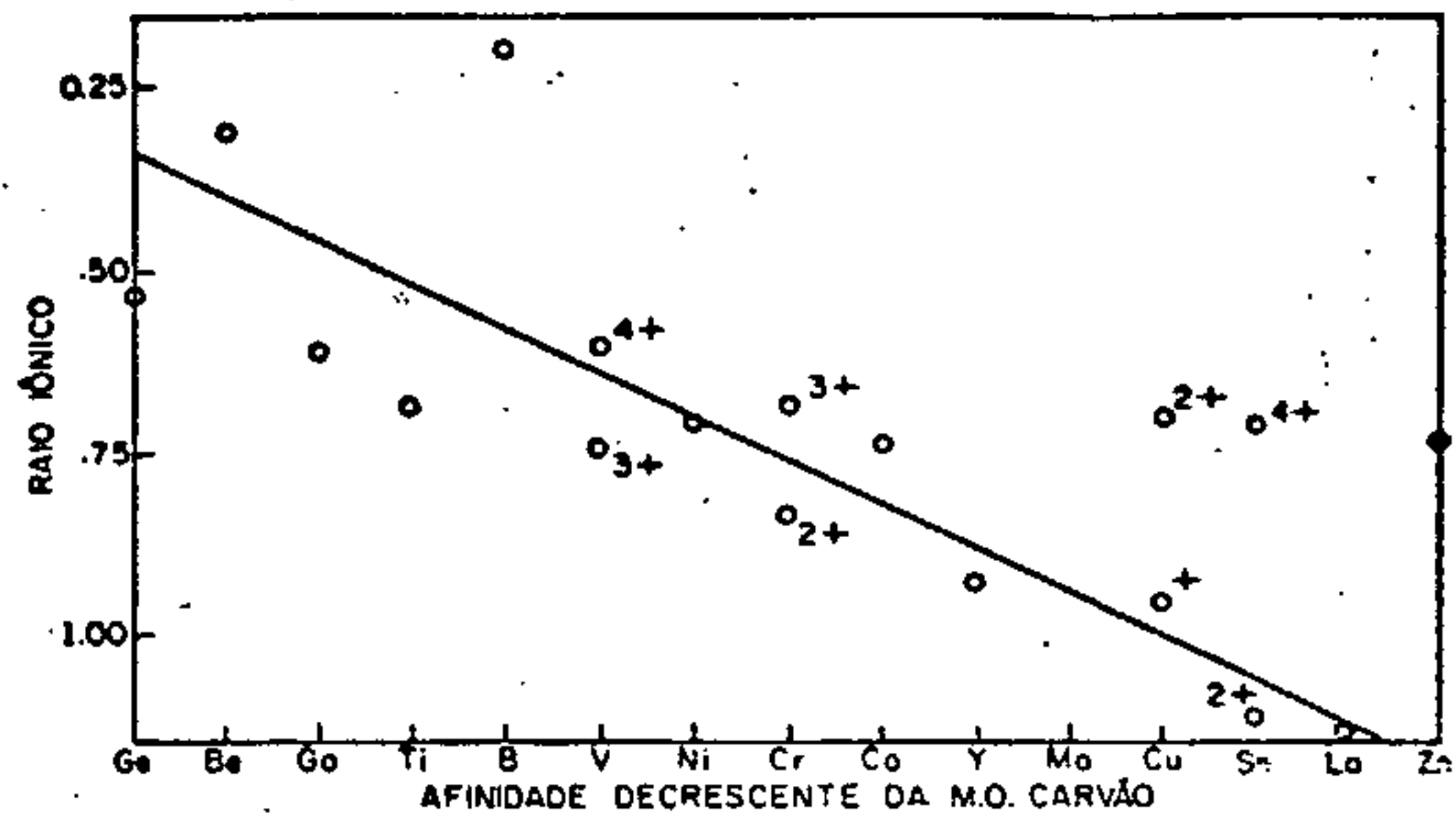
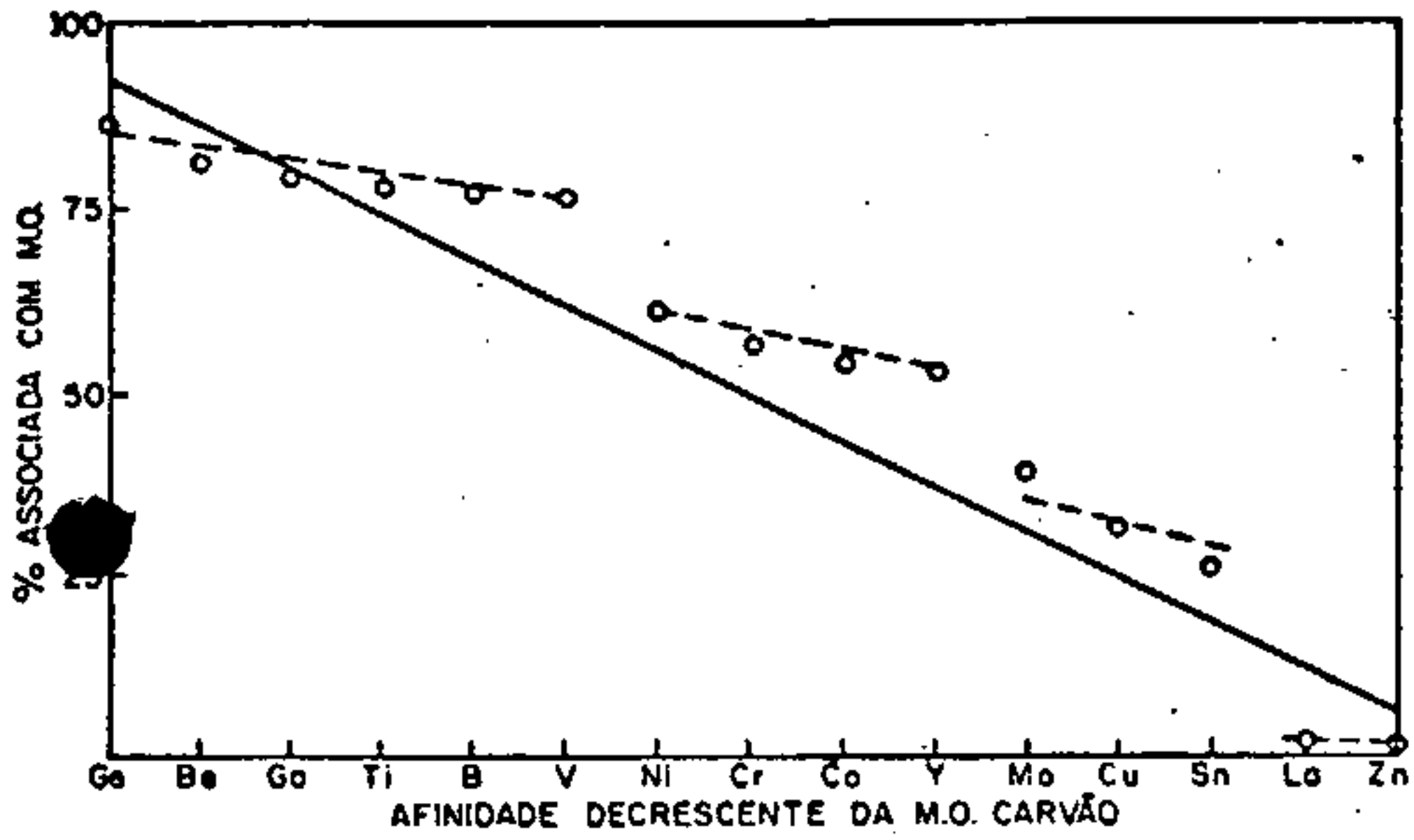
A figura abaixo mostra a afinidade de 15 elementos menores na matéria orgânica do carvão em relação às propriedades químicas que afetam a formação e a estabilidade dos complexos or gano-metálicos.

Com relação à capacidade destes elementos formarem minerais sulfetados com a matéria orgânica três (3) fatores são envolvidos :

- a) Eh e pH do ambiente;
- b) Disponibilidade da matéria orgânica (M.O.);
- c) Disponibilidade de metais.

O primeiro fator (pH) é importante no fornecimento de um ambiente em que compostos inorgânicos contendo metais, tais como, Cu, Sn e Zn são mais estáveis do que complexos orgânicos me tálicos. Os elementos Fe, Cr, Ga e Sn formam muitos hidróxidos in solúveis no pH maior do que 4. Outros elementos como Cu, Zn e Sn formam sulfetos insolúveis. H₂S está normalmente disponível por causa da atividade das bactérias e porque H₂S é a fase estável do enxofre neste ambiente.

Os segundo e terceiro fatores são importantes na repartição dos elementos estudados. Se a disponibilidade dos me tais é pequena e a disponibilidade da matéria orgânica é grande, a maioria dos elementos seria disseminada na matéria orgânica co mo complexos orgânicos, embora uns poucos formariam precipitados inorgânicos finamente dispersos. Provavelmente somente o Fe, um dos quatro maiores elementos, precipitaria em quantidade apreciá vel. Esta seria uma maneira de explicar a presença de pirita na maioria dos carvões. Quando a relação elemento metálico/matéria or gânica aumenta, outros elementos menos abundantes que formam com plexos fracamente estáveis, tendem a formar numerosas pequenas bol sas mineralizadas. Então, zinco, chumbo e cobre são frequentemen te disseminados como sulfetos no carvão. Onde o fornecimento dos elementos é amplo e a matéria orgânica é pequena, seria esperado



Afinidade de 15 elementos menores na M.O. do carvão em relação ao seu raio iônico, carga iônica e força de ligação
 Fonte: Zubovic, P. et AlII (1961) - USGS Prof. Paper 424 - pag. D. 346

que a maioria desses elementos ocorra como compostos inorgânicos. A menos que eles sejam extremamente raros, elementos com uma baixa afinidade com a matéria orgânica também formariam fase inorgânica, fornecendo adequadas combinações de cátions e ânions insolúveis. Depósitos econômicos de metais como Cu, Zn, Fe e talvez U e V do Plateau Colorado se formaram comumente desse modo.

5 - PADRÕES GERAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS RAROS NO CARVÃO

Os padrões gerais de distribuição dos elementos raros no carvão são os seguintes, de acordo com Vlasov, K., 1968.:

- 1) As concentrações mais elevadas da maioria dos elementos raros em carvão estão localizadas na parte periférica da bacia de deposição, próximo à área fonte. A porção da camada rica em elementos raros é irregular no plano, sendo algumas vezes arredondada ou ovalada alongada.
- 2) Altas concentrações de elementos raros são encontradas em camadas de carvão em areias permeáveis em água e em siltes. Esta tendência não é regra geral e não se aplica ao Ge.
- 3) Elementos raros e urânio são frequentemente concentrados em sedimentos de rios antigos que cortam as camadas de carvão. Constituem-se em bandas de dezenas a centenas de metros de comprimento, estendendo-se ao longo de camadas de paleorios.
- 4) Numa seção de uma camada simples de carvão a máxima concentração dos elementos raros está distintamente confinada ao solo ou ao teto. As zonas enriquecidas apresentam espessura de 10 - 15 cm, podendo chegar a 30 cm. A concentração pode ser de 50 a 70 vezes mais alta do que a da parte central. Este padrão é menos distinto em camadas de constituição complexa. A alta concentração ocorre, frequentemente, nas partes da camada que estão em contato direto com as rochas estéreis.

5) Considerando a massa total do carvão, nota-se um aumento relativo na concentração dos elementos raros nos carvões de baixo teor em cinzas (2 - 4%). Contudo, observa-se em um certo número de bacias, teores mais elevados de elementos raros em carvões de alto teor em cinzas. Nos carvões das bacias de Moscou (20% de cinzas) e bacia Kuznetsk (40 - 50 % de cinzas) observa-se alta concentração de Germânio. Em outros locais, no oeste de U.S.A. e no sul de Sakhalin, o maior teor de Germânio está associado a carvões com cinzas de alto teor de ferro.

6) Aparentemente não existe nenhuma paragênese constante em um mesmo tipo petrográfico de carvão. No entanto, nota-se que a paragênese depende da estrutura geológica de cada região e do tipo de sedimento associado ao carvão. Em outras palavras, a presença de elementos raros está condicionada ao produto do intemperismo das rochas da região na ocasião de deposição do carvão, conforme já mencionado anteriormente.

6 - ELEMENTOS RAROS EM RELAÇÃO COM A METALOGENIA E PARAGÊNESE DAS FORMAÇÕES PORTANDO CARVÃO (Vlasov, K., 1968)

A concentração dos elementos raros em sedimentos contendo carvão depende da metalogenia de cada área. Nesses sedimentos encontram-se os elementos que são abundantes nas rochas ígneas, metamórficas ou mesmo formações hidrotermais da área fonte.

Os carvões mesozóicos da região de Transbaikalia apresentam alta concentração em berílio. As rochas intrusivas desta região, que desintegraram durante a formação do carvão, contêm numerosas manifestações de minério de berílio, além de apresentar um alto clark do elemento.

Nos carvões de Jurássico da Ásia Central Soviética o conteúdo de Tl nas cinzas alcança altas percentagens. A região é uma província típica de tálio. O carvão da bacia de Moscou apre

sentam sedimentos com teores de escândio superiores ao valor do clark. As rochas da área fonte desta parte da bacia, são rochas ígneas com pegmatitos ultrabásicos que apresentam um alto conteúdo de escândio.

Os carvões acima mencionados variam amplamente na sua geologia, fácies, petrografias e outras estruturas internas, tendo diferentes histórias geológicas. No entanto, apesar dessas diferenças, todas essas regiões apresentam altas concentrações de elementos que ocorrem em grande quantidade nas suas respectivas áreas-fontes.

Uma feição comum é a presença de altos teores de elementos raros nos sedimentos portadores de carvão que estão confinados nas regiões onde eles sofrem substituição de fácies por sedimentos variados ou mesmo naquelas regiões onde o clima da área-fonte foi árido durante a acumulação do carvão. Como exemplo desta última feição, podem ser citados teores médios de 0.0007% de Ce em carvões de uma bacia portadora de carvão de "Great Britain", cujos sedimentos são parageneticamente relacionados ao clima árido.

Existe uma razoável associação entre a concentração de elementos raros com formações portadoras de carvão que são especialmente relacionadas ao vulcanismo continental subsíncrono com a acumulação do carvão. No Japão sedimentos terciários contendo carvão são parageneticamente relacionados a formações vulcânicas. Esses sedimentos, possuem numerosas concentrações de Germânio. Processos vulcânicos são responsáveis pela alta concentração do titânio em linhito da Alemanha.

7 - GÊNESE DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS RAROS EM SEDIMENTOS PORTADORES DE CARVÃO (VLASOV, K., 1968)

De acordo com que já foi visto, a concentração de metais raros em sedimentos contendo carvão pode ser produzida por processos singenéticos ou por processos posteriores que são epige

néticos em relação à acumulação do carvão.

Na região de Dolgelly, Inglaterra, conhece-se um exemplo de minério acumulando quase simultaneamente com processos de acumulação de turfa. O local é uma turfeira saturada com maia quita e cobre nativo.

Contudo, a presença de um número de elementos raros em sedimentos portadores de carvão não pode ser explicado sem considerar os processos epigenéticos como base para a formação do minério. Sabe-se da presença de Ge-U-Mo em rochas cretácicas ri cas em matéria orgânica da região de "Fall Creek County" a conce tração desses elementos aparentemente parece ser de origem epige nética. Similar processo é observado em carvões eocênicos da re gião de "Creston Ridge County". Têm-se concentrações de La, Nb, Sc, In e outros elementos acompanhando o urânio. No distrito de Powell River a formação de Germânio é também devido a processos epigenéticos. Parece que Ge e outros elementos foram sorvidos por restos de plantas carbonificadas de águas subterrâneas de grande reactividade devido ao relativamente alto teor de ânions química mente ativos (principalmente SO_4^{-2} , HCO_3^- , CO_3^{-2} , Cl^-). Esses ânions foram introduzidos para a água subterrânea por processos princi palmente vulcânicos, e as subsequentes interações de águas ter mais com a fonte dos elementos raros.

A união de elementos com diferentes potenciais de re dox como, Ge, Mo, Pb, W e U indica que em muitos casos o Eh não foi o fator mais importante na concentração dos elementos. Confor me já anteriormente visto, outras propriedades químicas como, ta manho e carga do íon, configuração das ligações, número de coorde nação, entre outros, foram as principais propriedades que gover nam estabilidade dos elementos no ambiente de deposição do carvão.

8 - CONCLUSÕES

Em resumo verifica-se que existem dois tipos princi pais de materiais minerais no carvão, denominados material adven-

tício e material inerente. O material adventício é geralmente introduzido por fontes exteriores à camada de carvão e o material inerente é herdado da decomposição de partes das plantas.

Normalmente os elementos químicos se concentram no topo e na base da camada do carvão diminuindo o teor no centro da camada.

Os elementos químicos podem se associar ou na fase orgânica (Be, B, Ti, V, Ge e Ga) ou na fase inorgânica (Zn, La, Sn) do carvão. A estabilidade desses elementos dentro de cada fase depende das seguintes propriedades químicas: tamanho e carga do íon, configuração das ligações, número de coordenação e tendência para combinar com os elementos N, O e S.

De modo geral, a presença de um determinado elemento nas camadas de carvão vai depender da disponibilidade do mesmo nas rochas intemperizadas que fornecem os seus produtos para o ambiente de deposição onde o carvão foi formado e da estabilidade de cada elemento se fixar como composto inorgânico ou complexo organo-metálico.

No presente o carvão constitui uma fonte comercial de Ge, Ga, U e Cu. Eles também possui concentrações de Ti, Be, B, As, Li, terras raras, W, Ti, Mo, (Au) e outros elementos.

O complexo de elementos raros concentrado em sedimentos portadores de carvão está dependente da metalogenia da área fonte.

9 - BIBLIOGRAFIA

- AVERITT, P. - 1973 - Carvão - Geological Survey Prof. Paper 820 - U.S. Mineral Resources - p. 133 - 142.
- BERTINE, K.K. - 1971 - Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle - Science. Vol. 173, nº 3993, p. 233 - 234.
- GOLDSCHMIDT, V.M. - 1937 - The principles of distribution of chemical elements in mineral and rocks - J. Chem. Soc., p. 655 - 673.
- LEVINSON, A.A. - 1974 - Introduction to Exploration Geochemistry - Applied Publishing Ltd. 614 pp.
- THIESSEN, G. - 1947 - Composition and origin of the mineral matter in coal - Chemistry of Coal Utilization - Vol. I - NY. John Wiley & Sons. INC. p. 485 - 495.
- VLASOV, K.A. - 1968 - Rare elements in Coal - bearing formation - Geochemistry and Mineralogy of Rare Elements and Genetic Types of their Deposits. Vol. III. Israel Program for Scientific Translation Jerusalem - p. 719 - 737.
- ZUBOVIC, P., STADNICHENKO, T., SHEEFLEY, H.B., - 1960 b - The Association of some minor Elements with Organic and Inorganic phases of coal - Geological Survey Prof. Paper 400 E. U.S. Department of the Interior - p. E 84 - E 87.
-
- 1961 a - Chemical basics of minor elements associations in coal and other carbonaceous sediments - Geological Survey Prof. Paper 424-D. U.S. Department of the Interior - p. D 343 - D 348.
-
- 1961 b - Geochemistry of minor elements in coals of the Northern Great Plains Coals Province - Geological Survey Bulletin 1117-A - U.S. Department of the Interior - 58 pp.
-
- 1964 - Distribution of minor elements in coals beds of the Eastern Interior Regions. Geological Survey Bulletin 1117-E - U.S. Department of the Interior, 41 pp.