

**CARACTERIZAÇÃO DOS ESCARNITOS NOS MÁRMORES DE VILA NOVA DO
SUL, RS**

PORTO ALEGRE, 2015

MANOELA BRUM POITEVIN PORTELLA

**CARACTERIZAÇÃO DOS ESCARNITOS NOS
MÁRMORES DE VILA NOVA DO SUL, RS**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Dorneles Remus

Supervisor: Prof. Dr. Norberto Dani

PORTO ALEGRE, 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Portella, Manoela Brum Poitevin

Caracterização dos escarnitos nos mármores de Vila Nova do Sul, RS. / Manoela Brum Poitevin Portella. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2015.

[73 f.] il.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Graduação em Geologia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2015.

Orientador(es): Marcus Vinícius Dorneles Remus
Coorientador(es): Norberto Dani

1. Geotermobarometria 2. Hidrotermalismo 3. Metassomatismo 4. Magmatismo I. Título.

CDU 55

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Miriam Alves

CRB 10/1947

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso "**CARACTERIZAÇÃO DOS ESCARNITOS NOS MÁRMORES DE VILA NOVA DO SUL, RS**", elaborado por "MANOELA BRUM POITEVIN PORTELLA", como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto

Profa. Dra. Lauren da Cunha Duarte

Prof. Dr. Pedro Luiz Juchem

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus amados pais, irmãs e avó pelo apoio durante meu percurso como graduanda e toda a jornada que me trouxe até o presente momento. Agradeço também às Cow's, que sempre me confortaram e compartilharam muitos dos melhores momentos que vivenciei, além das risadas e do carinho que sempre me proporcionaram. Sou extremamente grata às amigades que fiz durante a graduação, especialmente às minhas eternas amigas: Ana, Fran e Kathê, por sempre estarem ao meu lado e tornarem possível essa conquista. Deixo um agradecimento muito especial à minha amiga e companheira de *skans*, Melissa, com quem dividi todas as peripécias que envolvem o término de curso, por ter tornado esse momento muito mais tranquilo e divertido. Por fim, agradeço ao meu orientador e coordenador dessa pesquisa, Prof. Marcus V. D. Remus, por todo auxílio concedido durante esta etapa e ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro junto a este projeto.

RESUMO

Os escarnitos estudados estão localizados nas proximidades de Vila Nova do Sul, RS e encontram-se hospedados em mármore da sequência meta-vulcanossedimentar do Complexo Metamórfico Cambaizinho, situado no Bloco (ou terreno) São Gabriel. São rochas cálcico-silicáticas de granulação relativamente grossa formadas por metassomatismo de infiltração. Os corpos de escarnito possuem expressão local, limitados a algumas porções do mármore e estão posicionados de forma adjacente aos corpos granitóides intrusivos. Sua mineralogia é variada, formada pela injeção e reação dos fluidos magmáticos de composição Si-Al-Fe com os mármore calcíticos. Os principais minerais que ocorrem são granada grossulária, diopsídio, titanita, wollastonita, calcita, clinozoisita, plagioclásio, quartzo, magnetita, com presença de sulfetos de ferro e cobre. Os escarnitos pertencem ao grupo dos escarnitos cálcicos de contato e são encontrados na forma de endo- e exoescarnitos. Nos exoescarnitos predominam a grossulária e calcita enquanto nos endoescarnitos a mineralogia é mais variada. Verificam-se dois episódios de magmatismo na área, um relacionado aos granitóides intrusivos deformados do Complexo Cambaí, que possui idade em torno de 700 a 750 Ma e outro mais jovem, o magmatismo Acampamento Velho, que possui idade de aproximadamente 550 Ma. As análises químicas dos escarnitos estudados mostraram teores muito baixos de MgO e altos teores de SiO₂, CaO e Al₂O₃. Isto mostra que os fluidos introduziram predominantemente SiO₂ e Al₂O₃ no mármore calcíticos. Sabe-se que os escarnitos foram originados em níveis crustais relativamente profundos e possivelmente formados sob temperaturas moderadas (400 a 500°C) em condições relativamente redutoras e de baixa pressão de CO₂. O projeto visa melhorar o entendimento dos processos metassomáticos responsáveis pela geração de escarnitos e suas condições de formação, fazendo o uso de técnicas de petrografia, microscopia eletrônica de varredura, microsonda eletrônica, difração de raios X e análise litogeoquímica.

Palavras-chave: geotermobarometria, hidrotermalismo, metassomatismo, magmatismo

ABSTRACT

The skarns investigated in this research are located near Vila Nova do Sul, RS and are found hosted in marbles of the metavolcanic-sedimentary sequence of the Cambaizinho Metamorphic Complex in the São Gabriel Block. These are calc-silicate rocks, rather coarse grained, formed by infiltration metasomatism. The skarn bodies have local occurrence, limited to some portions of the marble and are found adjacently to the intrusive granitoid bodies. Their mineralogy is varied, formed by the injection and reaction of magmatic fluids of Si-Al-Fe composition with the host calcitic marbles. The main minerals that occur are grossular, diopside, titanite, wollastonite, calcite, clinsoizite, plagioclase, quartz, magenetite and also Fe and Cu sulfides. The skarns belong to the group of the contact calcitic skarns and are found as endo- and exoskarns. The exoskarns contain mainly grossular and calcite, while endoskarns have a more diversified mineralogy. There are two episodes of magmatism in the area, the first one is related to the intrusive deformed granitoids of the Cambai Complex, dating around 700 to 750 Ma, and the younger episode, the Acampamento Velho magmatism, has approximately 550 Ma. The skarn's chemical analyses show a very low content of MgO and a high content of SiO₂, CaO e Al₂O₃. It demonstrates that the fluids introduced dominantly SiO₂ e Al₂O₃ in the calcitic marbles. It's known that the skarns were originated in fairly deep levels of the crust and were possibly formed at moderated temperatures (400 to 500 °C) under reasonably reductive conditions and low CO₂ pressure. This project intends to improve the knowledge about metasomatic processes responsible for the generation of skarns and their formation conditions, using technics such as petrography, EDS electronic microscopy, electron probe micro analyzer, X-ray diffraction and lithogeochemical analyses.

Key-words: geothermobarometry, hydrothermalism, metasomatism, magmatism

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1:** Mapa de localização geral mostrando os limites do município de Vila Nova do Sul e a área de estudo. Fonte: Google Maps – Map data 2015 Google, MapLink. 17
- Figura 2:** Imagem de satélite da área de pesquisa mostrando a pedreira estudada pertencente à empresa Mônego em Vila Nova do Sul, RS. Fonte: Google Maps – Map data 2015 Google, MapLink. 17
- Figura 3:** Estratigrafia do Bloco São Gabriel (modificado de Santos et al., 1989; Remus et al., 2000). 21
- Figura 4:** Mapa geológico da área de estudo. Extraído de Hoerlle (2013). 22
- Figura 5:** Fenômeno da difração de raios X nos planos cristalinos. 30
- Figura 6:** Esquema do funcionamento da coluna do MEV. Fonte: USP/LFF/MEV.. 32
- Figura 7:** Visão geral da pedreira de mármore calcítico da empresa Mônego em Vila Nova do Sul. 36
- Figura 8:** (a) Escarnito com granada ao longo do contato (granitóide x mármore) e acompanhando o bandamento das encaixantes, resultantes da interação dos fluidos provenientes dos TTGs com os mármore calcíticos. (b) Intrusão concordante de tonalito relacionado ao magmatismo TTGs nos mármore calcíticos. Local: Vila Nova do Sul. 37
- Figura 9:** (a) Dique ácido alterado da Fm. Acampamento Velho cortando os mármore (b) Detalhe destacando a borda de reação entre a intrusão da Fm. Acampamento Velho e o mármore. Local: Vila Nova do Sul. 38
- Figura 10:** Imagem BSE da granada grossulária obtida com MEV na amostra VN13..... 40
- Figura 11:** Imagem BSE obtida com MEV indicando a presença de agulhas de wolastonita inclusa nas granadas presentes nos escarnitos na amostra MMO. 41

Figura 12: Imagem ótica da lâmina VN13 (exoescarnito) obtida com o microscópio ótico com polarizadores cruzados (PC) exibindo cristais de granada (Grt), calcita (Cal) e quartzo (Qtz)..	42
Figura 13: Imagem ótica da lâmina VN12 (endoescarnito) mostrando grão de diopsídio (Di) sendo substituído pela hornblenda (Hbl) em matriz com clinozoisita (Czo)- (PC = Polarizadores Cruzados).	42
Figura 14: Difratoograma gerado a partir da análise de um cristal de granada. Os picos em vermelho indicam a predominância de granada grossulária no material analisado.	43
Figura 15: Intrusão de gnaissé diorítico formando uma banda de endoesrcarnito exibindo cristais de anfibólio com orientação aleatória.	45
Figura 16: Lente de mármore concordante e imersa no gnaissé tonalítico mostrando agregados lenticulares de grossulária de coloração marrom ou amarelado	46
Figura 17: Composição química dos escarnitos (azul) plotadas juntamente com os mármorees (verde), quartzo dioritos (preto) e granitóides (vermelho) em diagramas (a) SiO ₂ -CaO- MgO e (b) SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ .	47
Figura 18: Subdivisão do diagrama ternário Fe+Mn-Mg-Ca mostrando as granadas do tipo A, Bi, Bii, Ci, Cii e D. A granada grossulária (com abundante Al-Ca) encontrada nos escarnitos analisados é classificada como tipo D (adaptado de Mange & Morton, 2007).	50
Figura 19: Diagrama composicional dos piroxênios mostrando a composição obtida na análise.	52
Figura 20: Principais tipos de escarnitos. (Modificado de Kerrick,1977).	56
Figura 21: Diagrama isobárico T-XCO ₂ do sistema CMAS-HC com excesso de quartzo e calcita a 200MPa mostrando a distribuição de assembleias estáveis no metamorfismo de contato. A linha destacada exhibe o equilíbrio da reação An + Cal + Qtz = Grs + CO ₂ (Bucher, 2011).	58

Figura 22: Imagem obtida com a lupa esteromicroscópica ilustrando a presença de agulhas de wollastonita inclusas na granada na amostra MMO. 59

Figura 23: Em vermelho, estimativa da trajetória de temperatura e pressão dos clinozoisita-grossulária escarnitos (endoescarnitos). A trajetória transpõe duas linhas de reação: a primeira, $An + Cal + H_2O = Czo + Cal + Qtz$; e a segunda: $Czo + Cal + Qtz = Grs + CO_2$. Em azul, estimativa da trajetória dos grossulária escarnitos (exoescarnitos). Nesta, também são transpostas duas linhas de reação: a primeira, $An + Cal + Qtz = Grs + CO_2$; e a segunda: $Cal + Qtz = Wo + CO_2$ (adaptado de Bowman, 1998). 60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise composicional EDS obtida com MEV indicando a composição de granada grossulária.	40
Tabela 2: Análise composicional EDS obtida com MEV indicando a presença de wollastonita.	41
Tabela 3: Composição química das amostras de escarnitos coletadas obtidas por ICP.	44
Tabela 4: Análise obtida com microsonda eletrônica das granadas presentes na lâmina VN13, evidenciando uma predominância de granada grossulária na composição.	49
Tabela 5: Análise obtida com microsonda eletrônica dos piroxênios presentes na lâmina VN12, mostrando na composição a existência da solução sólida diopsídio-hedenbergita.	51
Tabela 6: Análise obtida com microsonda eletrônica do epidoto encontrado na matriz da lâmina VN12.	53
Tabela 7: Análise obtida com microsonda eletrônica dos anfibólios encontrados na lâmina VN 12.	54

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Problemas, premissas, hipóteses e técnicas de solução.....	14
1.2 Objetivos gerais e específicos.....	15
1.3 Justificativa.....	16
1.4 Localização da área e contexto geológico.....	16
1.4.1 Localização.....	16
1.4.2 Contexto geológico.....	17
1.4.3 Estado da Arte.....	23
2. MÉTODOS ANALÍTICOS	27
2.1 Revisão Bibliográfica.....	27
2.2 Trabalho de Campo.....	27
2.3 Petrografia.....	27
2.4 Difratometria de Raios X (DRX).....	28
2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
2.6 Microsonda Eletrônica.....	32
2.7 Espectrometria de emissão baseada em fontes de plasma.....	33
3. RESULTADOS	35
3.1 Geologia de Campo.....	35
3.2 Petrografia.....	39
3.3 Difratometria de Raios X.....	43
3.4 Análises Químicas.....	43
3.5 Microsonda Eletrônica.....	48
3.5.1 Granada.....	48
3.5.2 Piroxênio.....	51
3.5.3 Epidoto.....	53
3.5.4 Anfibólio.....	53
4. DISCUSSÕES	56
5. CONCLUSÕES	61
6. REFERÊNCIAS	62
7. APÊNCIDES	65

7.1 Tabelas de análises de microsonda.....	65
7.2 Tabela de mineralogia das análises de ICP.....	73

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho objetiva o estudo dos domínios mineralógicos resultantes da interação entre os mármore calcíticos do Complexo Cambaizinho (Neoproterozoico) e os fluidos provenientes da associação de TTG's e dos pegmatitos do Complexo Cambaí, localizados no Bloco São Gabriel na região de Vila Nova do Sul. A pesquisa visa estabelecer as principais relações de campo e caracterizar petrograficamente os escarnitos, além de determinar as condições físico-químicas envolvidas na sua formação, como pressão, temperatura, profundidade e estado de oxidação da mineralogia encontrada. Os escarnitos são formados a partir do metassomatismo causado pelo magmatismo que afeta os corpos carbonáticos. Existem dois episódios de magmatismo presentes na área, um relacionado aos granitóides intrusivos deformados do Complexo Cambaí, que possui idade em torno de 700 a 750 Ma (Babinski *et al.*, 1996; Leite *et al.* 1998; Remus *et al.*, 1999) e outro mais jovem, o magmatismo Acampamento Velho, que possui idade de aproximadamente 550 Ma (Almeida *et al.*, 1996, Sommer *et al.*, 2005). A maioria destes escarnitos é de escala centimétrica, sendo caracterizados como escarnitos de contato e de granulação média a grossa. A mineralogia dos escarnitos é variada e os principais minerais que ocorrem nestes são granada grossulária, diopsídio, titanita, wolastonita, calcita, clinozoisita, plagioclásio, quartzo, magnetita, com ocorrências de sulfetos de ferro e cobre.

1.1 Problemas, premissas, hipóteses e técnicas de solução

Através de reconhecimento prévio do local e revisão bibliográfica, observou-se que os escarnitos estudados são formados pelo magmatismo presente na área, que afeta os corpos carbonáticos ali situados. A hipótese é de que os escarnitos

encontrados sejam magmáticos (de contato), classificados composicionalmente como cálcicos, e tenham origem relacionada às interações entre os mármore do Complexo Cambaizinho e fluidos de origem magmática provenientes da associação de TTG's e dos pegmatitos do Complexo Cambaí. As paragêneses teriam se desenvolvido em temperatura e pressão moderadas e em condições redutoras e com elevada pressão de H₂O. Na área de estudo, procedeu-se a coleta dos dados e amostragem, reconhecimento das texturas e estruturas em afloramento, bem como a relação entre os litotipos e as suas encaixantes. As amostras foram analisadas por meio dos seguintes métodos: petrografia, para estudos mineralógicos, texturais e estruturais, através do uso de lupa estereomicroscópica e microscópio petrográfico trinocular com câmeras digitais acopladas; microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de definir a composição semi-quantitativa dos minerais e zonações composicionais; microsonda eletrônica, para obter a composição química quantitativa; difratometria de raios X (DRX) para identificação e caracterização das fases minerais não determinadas por microscopia óptica e análises de ICP (*Inductively coupled plasma emission spectrometry*), com a finalidade de determinar os conteúdos de elementos maiores (ICP-AES) e traço (ICP-MS) em rocha, possibilitando a caracterização química das amostras e estabelecimento de correlações entre as mesmas com base na sua afinidade geoquímica. Os resultados do estudo petrográfico e das análises químicas dos escarnitos revelaram teores muito baixos de MgO e altos teores de SiO₂, CaO e Al₂O₃. Isto mostra que os fluidos introduziram predominantemente SiO₂ e Al₂O₃ no mármore calcítico. As conclusões obtidas indicam que as paragêneses formadas em consequência da infiltração dos fluidos estabilizaram em temperaturas no intervalo de 400-500°C em condições relativamente redutoras e de baixa pressão de CO₂.

1.2 Objetivos gerais e específicos

O objetivo geral do trabalho é a investigar a origem dos escarnitos: magmática (originada pelo contato das intrusões de rochas ígneas com o mármore envolvendo fluidos magmáticos) ou metamórfica (originada pelo contato das rochas carbonáticas com silicáticas, geralmente concordante com o acamamento das

rochas hospedeiras, envolvendo fluidos metamórficos). Além disso, pretende-se caracterizar petrograficamente e interpretar as relações de campo das rochas presentes na área, bem como definir as condições físico-químicas envolvidas na sua formação, como pressão, temperatura e estado de oxidação da mineralogia encontrada. Por fim, será feita uma tentativa de estimar a trajetória T x P, buscando compreender se as paragêneses se desenvolveram somente pelo aumento da temperatura ou houve necessariamente aumento de pressão da água na fase fluida.

1.3 Justificativa

Esta pesquisa destina-se a aprimorar a compreensão dos processos metassomáticos atuantes na formação de escarnitos. O estudo dessa litologia é, também, de importância econômica, pois frequentemente depósitos metálicos estão relacionados a eles (Meinert, 1992). Estes são explorados para uma vasta variedade de elementos como ferro, cobre, ouro, prata, estanho, zinco, molibdênio, tungstênio, urânio, flúor, boro e elementos terras-raras. Ademais, esse trabalho tem por objetivo acrescentar informações sobre escarnitos em solo brasileiro à literatura, além de possibilitar o modelamento das condições de geração dessas rochas com base na sua mineralogia e, dessa maneira, determinar a profundidade, temperatura, pressão e designar o ambiente em que essas rochas se originaram.

1.4 Localização da área e contexto geológico

1.4.1 Localização

A área de estudo está localizada no município de Vila Nova do Sul, que está situado aproximadamente no centro do estado Rio Grande do Sul. O estudo foca em uma pedreira ativa no oeste da cidade que pertence à Mineração Mônico e encontra-se 5 km ao norte da BR-290 (Fig. 1 e 2).



Figura 1: Mapa de localização geral mostrando os limites do município de Vila Nova do Sul e a área de estudo.



Figura 2: Imagem de satélite da área de pesquisa mostrando a pedreira estudada pertencente à empresa Mônimo em Vila Nova do Sul, RS.

1.4.2 Contexto geológico

As rochas pré-cambrianas do extremo sul do Brasil, no estado do Rio Grande do Sul, compreendem uma complexa evolução tectonometamórfica com início no Arqueano. (Silva *et al.*, 2000; Hartmann *et al.*, 1999; Chemale, 2000; Hartmann *et*

al., 2000). A área é parte do extremo sul da Província da Mantiqueira (Hasui *et al.*, 1975). Dentre os blocos tectônicos que compõem o embasamento cristalino do estado, na porção central, encontra-se o Bloco São Gabriel (Fig. 3), onde está localizada a área de estudo desta pesquisa. Ele tem sua evolução atribuída a um ambiente de arco magmático cujos registros, contidos em complexos ígneos e metamórficos, têm idade Neoproterozóica e estão associados ao Ciclo Orogênico Brasileiro (Babinski *et al.*, 1996). O Bloco São Gabriel é limitado ao sul pelas rochas Arqueanas/Paleoproterozoicas do Cráton Rio de La Plata (Bloco Taquarembó). A porção noroeste está coberta pelas sucessões fanerozóicas da Bacia do Paraná e a leste, está justaposto ao Cinturão Porongos.

Neste trabalho será adotada a divisão do bloco São Gabriel segundo Saalman *et al.* (2005), que considera que sua estratigrafia compreende, principalmente, sucessões metamórficas e vulcanossedimentares do grupo da Palma e gnaisses cálcico alcalinos do Complexo Cambaí. Esta pesquisa foca nos complexos Cambaí e Cambaizinho (unidade inferior do Grupo Palma) (Fig. 4). As rochas juvenis Neoproterozóicas do São Gabriel exibem dioritos e tonalitos foliados (Complexo Cambaí) que intrudem numa sucessão vulcanossedimentar (Grupo Palma inferior). As últimas compreendem rochas de fácies xisto-verde a anfíbolito de idade Neoproterozóica (Chemale, 2000; Saalman *et al.*, 2005).

Carvalho (1932) caracterizou parte das rochas do Bloco São Gabriel com base no grau metamórfico e as subdividiu em unidades com rochas de alto grau metamórfico - interpretadas como representativas do arqueano, e com rochas de baixo grau - consideradas como correspondentes ao algonqueano, resultando em duas unidades que formam o Grupo Porongos.

Goni (1962) alegou que a porção inferior do pré-cambriano do Rio Grande do Sul é feita de migmatitos homogêneos e heterogêneos. Essas rochas teriam o paleossoma evidenciado predominantemente por materiais ricos em alumina e isso explica o fato de existir uma dominância de migmatitos homogêneos. Corpos de anfíbolito são encontrados intercalados com os migmatitos, representando materiais que resistiram ao processo metassomático bastante difundido. Goni (1962) nomeou a associação de migmatitos e anfíbolitos de Formação Cambaí. Baseando-se no grau metamórfico, Goni (1962), descreveu a Formação Cambaí como tendo uma

idade do pré-cambriano superior e considerou que seja formadora da parte basal do Escudo Sul Rio-Grandense. De acordo com Goni (1962), a Formação Cambaí está subjacente a rochas discordantes de baixo grau metamórfico.

Ribeiro *et al.* (1966) descreveu uma variedade de gnaisses, migmatitos, anfibolitos e mármores, cortados por uma série de pegmatitos que representaria a Formação Cambaí na região de Caçapava do Sul.

Silva Filho (1984) demonstrou que essa assembléia de rochas era muito complexa estruturalmente, e renomeou para Complexo Cambaí. Silva Filho constatou que as rochas consideradas por Goni (1962) como migmatitos homogêneos e heterogêneos no afloramento ao longo do Rio Cambaí, são orto e paragneisses polifásicos deformados variando na composição desde dioritos, passando por tonalítico-trondhjemítico até granodiorítico. Essas rochas foram coletivamente nomeadas como “Gnaisses Cambaí”.

Remus *et al.* (1993) através do mapeamento na região de Vila Nova do Sul agrupou os ortogneisses no Complexo Cambaí e reuniu xistos, metapelitos e quartzitos, anfibolitos bandados, xistos magnesianos, serpentinitos, mármores e rochas ultramáficas no Complexo Cambaizinho.

Saalmann *et al.* (2005) segmentou o Bloco São Gabriel em duas unidades estratigráficas que são representadas pelas sucessões metamórficas vulcanossedimentares do Grupo Palma e os ortogneisses cálcico-alcalinos do Complexo Cambaí. O Grupo da Palma é uma sucessão vulcanossedimentar que compreende metavulcânicas ultramáficas e máficas intercaladas com xistos e gnaisses de provável origem metassedimentar. O Grupo Palma pode ser subdividido em unidade inferior e superior. A unidade inferior é composta pela Formação Cerro do Ouro e pelo Complexo Cambaizinho.

Baseado em Remus *et al.* (1993), Saalmann *et al.* (2005) denominou algumas rochas do Complexo Cambaizinho de Formação Cerro do Ouro que consiste principalmente de metabasaltos, anfibolitos, rochas ultramáficas (xistos magnesianos e serpentinitos). As rochas metavulcânicas estão intercaladas com gnaisses, camadas de chert, quartzitos e mármores. Os mármores formam lentes alongadas ou megaboudins. O Complexo Cambaizinho é constituído por

paragnaisses, como biotita gnaisses e granada biotita gnaisses, quartzitos, metapelitos e anfibólio gnaisses. Uma idade Neoproterozóica para o Grupo Palma inferior é indicada por idades modelo Nd Tdm de 0,6 - 1,3 Ga, e valores positivos de $\epsilon\text{Nd}(t)$ sugerem que as rochas metassedimentares são principalmente derivadas de rochas ígneas juvenis ainda que haja uma contribuição menor de uma crosta continental antiga (Saalman *et al.*, 2005). Nas porções ocidentais do Bloco São Gabriel, o Grupo Palma inferior foi intrudido por granitóides (Sanga do Jobim e equivalentes) o que ocorreu com orientação sudoeste-nordeste, como corpos lenticulares alongados. Datações Pb-Pb em zircões realizadas por Remus *et al.* (2001) indicaram idades de 697 ± 3 Ma e valores positivos de $\epsilon\text{Nd}(t)$ de +5.2 (Babinski *et al.*, 1996) indicaram uma fonte juvenil para essas rochas. Já, o Grupo Palma superior é formado pela Formação Campestre, que é composta por rochas metavulcânicas (vulcânicas e vulcanoclásticas, andesitos, dacitos, tufos) de baixo grau que se assemelham a arcos de ilha modernos. Datações por U-Pb em zircões de rochas da Formação Campestre indicam idades de 753 ± 2 e 757 ± 17 Ma, interpretadas como idades de cristalização por Machado *et al.* (1990) e Remus *et al.* (1999). A sucessão é comumente interpretada como porção vulcânica de um arco magmático (Koppe e Hartmann, 1988; Chemale *et al.*, 1995; Babinski *et al.*, 1996; Hartmann *et al.*, 1999, 2000), provavelmente relacionado aos dioritos e tonalitos do Complexo Cambaí (Hartmann *et al.*, 1999).

O Complexo Cambaí é composto por metadioritos, metatonalitos e metatondhjemitos de fonte juvenil que intrudiram o Complexo Cambaizinho. Os plútons são truncados por diferentes gerações de diques e veios de composição trondhjemítica, granítica e pegmatítica. As rochas possuem uma característica química cálcico-alcalina e são interpretadas como formadas em ambiente de arco magmático (Chemale *et al.*, 1995; Babinski *et al.*, 1996). Métodos convencionais de datação U-Pb SHRIMP nas rochas do Complexo Cambaí resultaram em idades de 750-690 Ma (Babinski *et al.*, 1996; Remus *et al.*, 1999; Hartmann *et al.*, 2011), incluindo tonalitos no sudoeste do Bloco São Gabriel com idades de 750 ± 16 Ma (Leite *et al.*, 1998). Alguns autores subdividem o Complexo Cambaí em Gnaisses Vila Nova, Suíte Lagoa da Meia Lua e Suíte Sanga do Jobim (Hartmann *et al.*, 2011). Essas unidades têm composições similares (dioríticas, tonalíticas,

trondhjemíticas e granodioríticas), porém foram separadas em função da sua idade e relação com os eventos tectônicos da área.

A Formação Acampamento Velho é constituída por depósitos vulcânicos neoproterózoicos predominantemente ácidos, emplacados em condições subaéreas sobre o Escudo Sul-Rio-Grandense. Durante os estágios finais do ciclo orogênico do brasileiro (Cambriano Inferior), a Bacia do Camaquã foi gradualmente preenchida por séries alcalinas, rochas vulcânicas bimodais da Aloformação Acampamento Velho. Este vulcanismo é composto por lavas shoshoníticas básicas a intermediárias seguidas por uma sequência bimodal caracterizada por depósitos piroclásticos, lavas e rochas hipabissais com idades U-Pb SHRIMP em zircões de 549 ± 5 Ma (Sommer *et al.*, 2005) e idades Rb/Sr de 545 ± 13 e 546 ± 13 Ma (Almeida *et al.*, 1996, 2002). Registros deste vulcanismo são encontrados nos platôs da Ramada e Taquarembó localizados no sudoeste do Estado do Rio Grande do Sul. O magmatismo varia de metaluminoso a peralcalino e apresenta afinidade alcalina sódica. Nos depósitos de fluxo piroclásticos dominam fragmentos juvenis, como púmices, *shards* e fragmentos vítreos maciços. Estes apresentam um típico elevado grau de soldagem com ignimbritos, com alto grau nas porções de base e intermediárias, e reoignimbritos no topo (Sommer *et al.*, 2011).

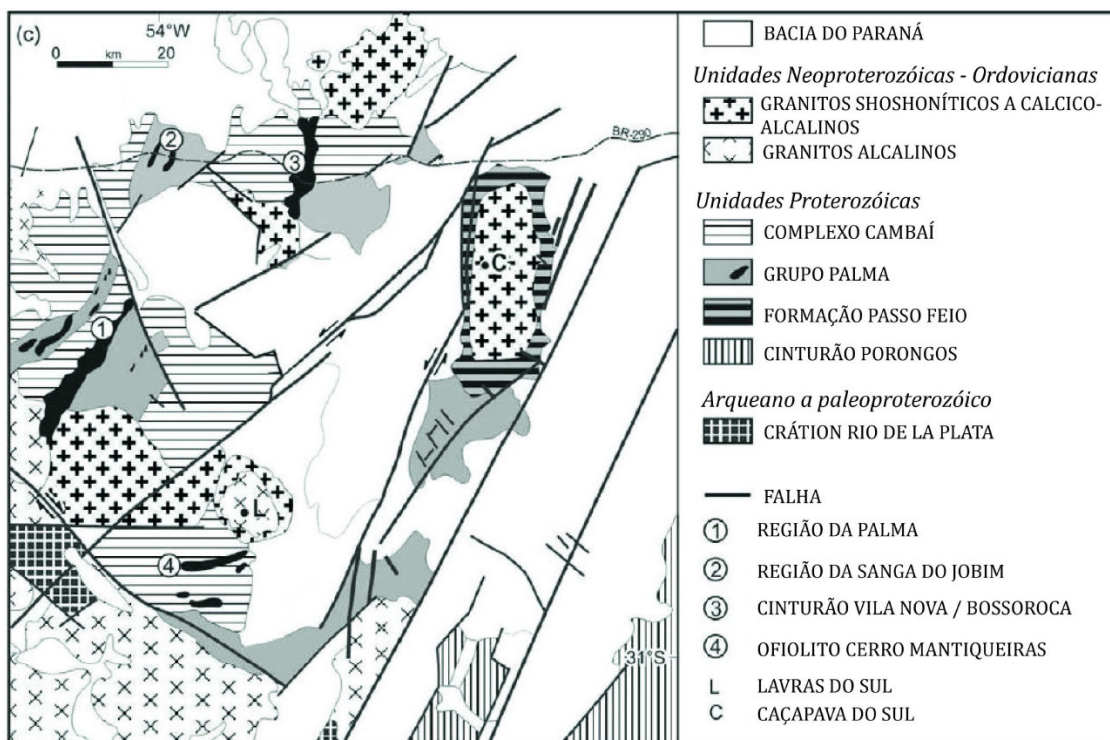


Figura 3: Estratigrafia do Bloco São Gabriel (modificado de Santos *et al.*, 1989; Remus *et al.*, 2000).

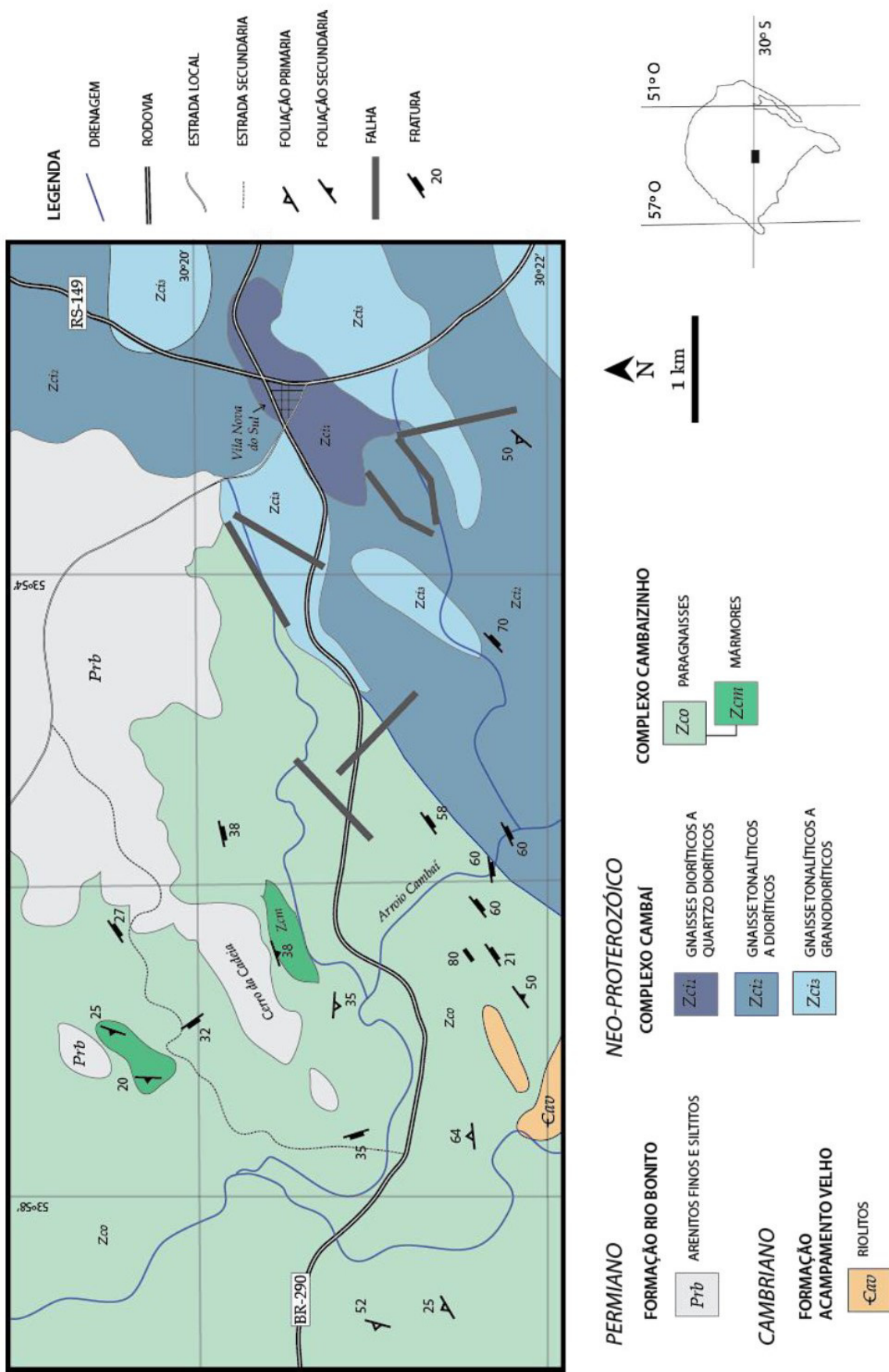


Figura 4: Mapa geológico da área de estudo. Extraído de Hoerlle (2013).

1.5 Estado da Arte

O termo escarnito se refere a rochas cálcico-silicáticas metassomaticamente zonadas de granulação grossa, frequentemente associadas a depósitos de sulfetos de diferentes metais, que se formam como resultado de um corpo magmático entrando em contato com rochas ricas em carbonatos (mármore, dolomitos, rochas carbonáticas ricas em Mn) e rochas ricas em Si e Al (rochas intrusivas, folhelhos ou xistos). A maioria dos escarnitos é formada por atividade magmática-hidrotermal associada com intrusões graníticas a dioríticas em cinturões orogênicos e a idade varia do Pré-cambriano ao Terciário (Einaudi & Burt, 1982). São chamados também de tactitos em virtude da complexa composição mineralógica, resultante do metamorfismo de contato ou metassomatismo de rochas carbonáticas.

A primeira publicação usando o termo “escarnito” foi feita por Tornebohn. Entre suas descrições, encontra-se a seguinte definição:

Existem rochas escuras peculiares, que também são as rochas hospedeiras do minério, que ocorrem como camadas subordinadas de rochas vulcânicas félsicas pobres em feldspatos. Essas rochas estão na área de Persberg e são chamadas de ‘skarns’, um termo que pode ser utilizado como coletivo para tais rochas esquisitas que ocorrem junto ao minério. (Tornebohn, 1875, 21 p.)

Escarnitos podem se formar durante o metamorfismo regional ou de contato e por uma variedade de processos metassomáticos envolvendo fluidos magmáticos, metamórficos, meteóricos e/ou de origem marinha. São encontrados adjacentes a plútons, ao longo de falhas e zonas de cisalhamento, em sistemas geotermiais rasos, no assoalho oceânico, e em menores profundidades do nível crustal em terrenos metamórficos soterrados (Meinert, 1993). O que define os ambientes diversificados em que o escarnito pode se formar é a sua mineralogia. Essa mineralogia inclui uma grande variedade de minerais cálcico-silicáticos e associados, mas geralmente é dominada por granada e piroxênio. Podem ser subdivididos de acordo com diversos critérios. Exoescarnito e endoescarnito, por exemplo, são termos comuns usados

para indicar um protólito sedimentar ou ígneo, respectivamente. Já escarnito magnesiano ou cálcico pode ser usado pra descrever a composição dominante do protólito e os minerais de escarnito resultantes. Cornubianito calcico-silicático é um termo descritivo usado para rochas de granulação mais fina que resultam de um metamorfismo de carbonatos impuros, diferentemente dos escarnitos, que tem granulação grossa e ocorrem pelo metamorfismo de carbonatos relativamente puros. Escarnitos de reação podem se formar por metamorfismo isoquímico de xistos finamente interestratificados e unidades carbonáticas onde a transferência metassomática de componentes entre litologias adjacentes podem ocorrer numa escala pequena, de centímetros possivelmente. (Vidale, 1969; Zarayskiy *et al.*, 1987). Escarnóide é um termo descritivo para rochas cálcico-silicáticas que tem granulação fina, pobres em ferro e que refletem, ao menos em parte, o controle composicional do protólito (Zharikov, 1970). Geneticamente, o escarnóide é o intermediário entre a um cornubianito puramente metamórfico e um escarnito de granulação grossa puramente metassomático.

A mineralogia dos escarnitos é mapeável no campo e serve como o limite “envelope de alteração” em torno de um corpo de minério em potencial. Como muitos depósitos de escarnito são zonados, o reconhecimento de alteração distal pode ser fundamental nos primeiros estágios de exploração. Embora muitos minerais dos escarnitos sejam típicos formadores de rocha, alguns são menos abundantes e a maioria tem variações composicionais que podem conter informações significativas a respeito do ambiente de formação (Pan, 1998). Alguns minerais como o quartzo e a calcita estão presentes na maioria dos escarnitos. Outros, como a humita, periclásio, flogopita, talco, serpentina, e brucita são típicos de escarnitos magnesianos, mas estão ausentes nos outros tipos de escarnito. Adicionalmente, existem muitos minerais portadores de estanho, boro, berilo, e flúor que tem uma paragênese bastante restrita, mas localmente importante.

Zharikov (1970) descreveu as variações sistemáticas na mineralogia escarnítica entre as classes mais importantes de escarnitos. Ele usou equilíbrio de fases, compatibilidade mineral, e variações composicionais em séries de solução sólida para descrever e prever assembleias minerais características para diferentes tipos de escarnito. As observações dele foram aprofundadas por Burt (1972) e

Enaudi *et al.* (1981) para incluir uma grande variedade de tipos de depósitos e variações mineralógicas entre eles. Como foi reconhecido pelos primeiros pesquisadores de escarnitos (Lindgren 1902; Barrell, 1907; Goldschmidt, 1911; Umpleby, 1913; Knopf, 1918), a formação de depósitos escarníticos é um processo dinâmico. Na maioria dos depósitos de grande escala, existe uma transição do metamorfismo inicial/distal, resultando em hornfels, escarnito de reação e escarnóide, para o metassomatismo tardio/distal gerando um escarnito portador de minério com granulometria relativamente mais grossa. Devido ao forte gradiente de temperatura e circulação de fluido em grande escala causada pela intrusão do magma (Norton, 1982; Salemink and Schuiling, 1987; Bowers *et al.*, 1990), o metamorfismo de contato pode ser consideravelmente mais complexo que um simples modelo de recristalização isoquímica que tipicamente ocorre no metamorfismo regional. Um dos controles fundamentais no tamanho, geometria e estilo de alteração do escarnito é sua profundidade de formação. Estudos geobarométricos tipicamente usam o equilíbrio mineral (Anovitz and Essene, 1990), inclusões fluidas (Guy *et al.*, 1989) ou uma combinação desses métodos (Hames *et al.*, 1989) afim de estimar a profundidade do metamorfismo. Métodos qualitativos incluem relações estratigráficas ou outra reconstrução geológica e interpretação das texturas ígneas.

A maioria dos estudos geoquímicos em relação a depósitos escarníticos tem focado no equilíbrio de fase dos minerais, inclusões fluidas, investigações isotópicas da origem dos fluidos e seus percursos, e a determinação de anomalias e reações de background. Estudos sobre equilíbrio de fase são essenciais para o entendimento das reações minerais individuais. Esses estudos podem ser aprofundados utilizando dados termodinâmicos para incluir composições variáveis. Outra forma de abordagem é usar uma base de dados termodinâmicos de um sistema auto-consistente para modelar possíveis soluções formadoras de escarnitos (Flowers & Helgeson, 1983; Johnson & Norton, 1985; Ferry & Baumgartner, 1987). O fracionamento de elementos entre os minerais (Bowman *et al.*, 1982; Bowman and Essene, 1984) também pode ser usado para estimar as condições de formação dos escarnitos. Uma revisão geral de equilíbrio de fases aplicável para sistemas escarníticos é apresentada por Bowman (1998). Um tratamento mais especializado do vetor de representação da estabilidade da mineralogia dos escarnitos é

apresentado por Burt (1998). Trabalhos recentes tem incorporado um equilíbrio de fase padrão para tratar da mineralogia dos escarnitos junto com a dinâmica de fluidos para o modelo de evolução metassomática de sistemas escarníticos (Dipple and Gerdes, 1998).

Alguns escarnitos tem uma forte resposta geofísica (Chapman & Thompson, 1984; Emerson, 1986). Quase todos os escarnitos são significativamente mais densos que as rochas que os cercam e, portanto podem gerar uma anomalia gravimétrica ou descontinuidade sísmica. Isso é particularmente evidente em alguns dos grandes escarnitos de ferro que podem conter mais de um bilhão de toneladas de magnetita. Também ambos escarnitos e plútons associados podem formar anomalias magnéticas (Spector, 1972). Plútons relativamente oxidados tipicamente contém magnetita primária suficiente para formar um pico magnético onde plútons reduzidos tipicamente contém ilmenita em vez de magnetita para formar um baixo magnético (Chapman *et al.*, 1986) ou outros minerais magnéticos como a pirrotita de alta temperatura (Wotruba *et al.*, 1988). Visto que o metassomatismo de rochas dolomíticas tende a formar magnetita abundante, nos depósitos de escarnito magnésiano uma assinatura magnética pode possibilitar a distinção entre o protólito original bem como a presença de escarnito (Hallos and Winniski, 1971; Chermeninov, 1988).

2. MÉTODOS ANALÍTICOS

2.1 Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica se deu ao longo de todo o projeto e teve como intuito o estudo detalhado de livros e artigos relacionados aos objetivos do projeto (mineralogia, termodinâmica, cristalografia, petrografia metamórfica, métodos analíticos), além de investigar situações semelhantes na literatura e realizar uma síntese da bibliografia existente sobre os escarnitos e a geologia regional da área de interesse.

2.2 Trabalho de Campo

O trabalho de campo foi realizado entre os dias 18 e 21 de fevereiro de 2015, no município de Vila Nova do Sul. Durante esta atividade, foi realizada a coleta sistemática de amostras representativas de escarnitos e rochas adjacentes, objetivando a contextualização geológica e interpretação das relações de campo. No trabalho, foram extraídas informações referentes a estruturas presentes, feita a descrição da litologia e elaboração de croquis dos afloramentos.

2.3 Petrografia

Nesta etapa foram analisadas as 16 amostras coletadas em campo. Primeiramente, foi feita uma análise macroscópica do material (cor, estrutura, textura e mineralogia básica), utilizando uma lupa Leica S6D com câmera acoplada.

Posteriormente, foram selecionadas as amostras mais adequadas e encaminhadas para laminação, que resultaram na confecção de 7 lâminas delgadas - seções finas de rocha com espessura de 30 μm coladas em vidro para serem analisadas em um microscópio polarizador trinocular Leica 4500 com câmera acoplada. A preparação dessas amostras foi feita no **Laboratório de Laminação** do Instituto de Geociências da UFRGS. As amostras são cortadas em serra circular mecanizada com corte adiamantado e, na superfície cortada, a área da lâmina é marcada. Um bloco pequeno da amostra é cortado e aderido a um vidro utilizando resina do tipo epóxi com o tamanho final desejado da lâmina (aproximadamente 25 x 45 mm). O desgaste grosso da rocha é feito com uma politriz motorizada para rebaixamento da espessura e por fim o desgaste fino é feito sobre uma bandeja de vidro até que a espessura da lâmina chegue a 30 μm . Esta sendo realizada uma análise petrográfica qualitativa e quantitativa dessas lâminas, sendo descritos aspectos texturais, estruturais e composicionais identificados, a fim de classificar petrograficamente esse material e estabelecer as diferenças entre os corpos.

2.4 Difractometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica utilizada para a identificação das diferentes fases minerais que não podem ser determinadas por microscopia óptica, como argilominerais e óxidos de ferro, bem como para complementar as informações obtidas pela análise petrográfica. A difratometria consiste em utilizar raios X que, ao atingirem o material de estudo, espalham-se elasticamente, sem perda de energia ou mudança de fase (Fig. 5). Se a distância entre os planos cristalinos forem próximas ao comprimento de onda da radiação incidente e os átomos do alvo estiverem ordenados em uma estrutura cristalina, a difração dos fótons de raios X formará frentes de onda que amplificam o sinal emitido por interferência construtiva. Como cada substância tem um conjunto de distância distinta entre os planos cristalinos (distância interplanar), todas as substâncias cristalinas podem ser identificadas e diferenciadas por este método. As amostras coletadas serão analisadas no **Laboratório de Microscopia Eletrônica** do Centro de Pesquisas em Petrologia e Geoquímica, do Instituto de Geociências da UFRGS.

Primeiramente elas passam por um processo de separação do mineral que se deseja identificar, sendo desagregada com o martelo para, então, separar manualmente os fragmentos que possuem a maior quantidade do mineral que se deseja analisar. A seleção é feita dessa maneira até que não seja mais possível isolar o mineral escolhido sem perda de material. A partir dessa etapa, a amostra é pulverizada utilizando-se um cadinho de porcelana e retirando a fração passante com uma peneira granulométrica 200 mesh. O Laboratório de Difractometria de Raios X solicita no mínimo um grama de material. A análise solicitada ao laboratório é de amostra em pó. O pó do mineral preparado é colocado em uma porta amostra de vidro da maneira mais aleatória possível, para que todas as orientações das partículas ocorram sem nenhuma preferência para não influenciar o resultado. O equipamento utilizado é um difratômetro da marca SIEMENS, modelo D5000 do ano de 1992, com goniômetro θ - θ (Fig. 6). A radiação é $K\alpha$ em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. O difratômetro é constituído por detectores capazes de quantificar o feixe de raios difratado dos espectrômetros do tipo ragg rentano, nele se deslocam simultaneamente o tubo e o detector por um ângulo θ , e são movimentados sobre um goniômetro de grande precisão angular. Em cada passo é determinada a intensidade do feixe difratado nesse ângulo, fazendo-se uma contagem por determinado tempo, dependendo do programa utilizado para cada tipo de análise. Os raios X monocromáticos utilizados para a técnica são gerados no interior de um tubo selado de quartzo ou de cerâmica, em vácuo, em cujo interior se encontra um filamento de tungstênio, aquecido por corrente elétrica. Entre o filamento e o ânodo de cobre, aplica-se a tensão de 40- 100kV e 25 mA, que acelera os elétrons contra o alvo. A utilização de um filtro feito de Cu e Ni com a borda de absorção entre o pico $K\alpha$ e K do tubo, facilita a formação do feixe de raios monocromático a partir do espectro do tubo. O gráfico gerado pelo equipamento é enviado para um computador O software utilizado para identificação das amostras é o DiffracPlus® Siemens-Bruker-Axs, Versão 11.

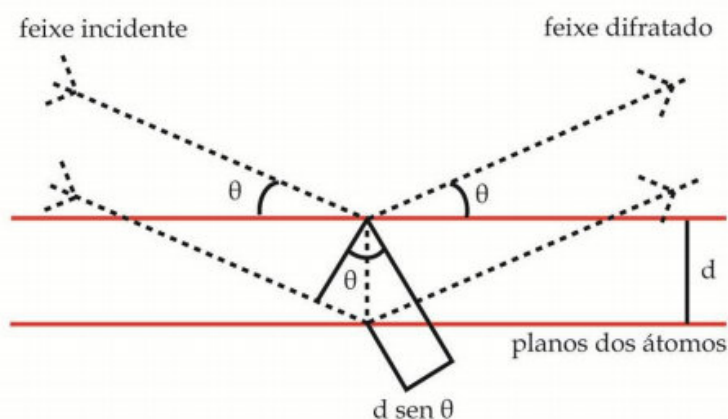


Figura 5: Fenômeno da difração de raios X nos planos cristalinos.

2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As sessões de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em modos de elétrons retro-espalhados (BSE) e secundários (SE), com suporte de espectrometria de energia dispersada (EDS), serão realizadas no **Laboratório de Geologia Isotópica** que pertence ao Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica do Instituto de Geociências da UFRGS, utilizando o microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo JSM – 6610L. A aplicação desta técnica tem o propósito de caracterizar em detalhe a mineralogia que não pôde ser identificada pelas análises de microscopia óptica e difração de raios X. Este equipamento permite magnificação máxima de 300.000 vezes, utiliza corrente de operação entre 1 pA a 1 μ A e os feixes de elétrons emitidos com voltagem de 0,3 a 30 kV. O detector EDS é da marca BRUKER, modelo Nano X Flash Detector 5030 (133 eV), o detector dos elétrons retro-espalhados é o Backscattered Electron MP – 64090 BEIW e o programa computacional para as análises é o Microanalysis QUANTAX 200, versão Espirit 1.9. Para as análises foram selecionadas duas lâminas representativas das principais litologias com base na petrografia convencional.

As lâminas a serem analisadas devem passar primeiramente por um processo de metalização efetuado com a deposição de carbono, para que haja a condução de elétrons pelo material. Durante a análise um feixe de elétrons é emitido por um filamento de tungstênio, por meio da aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Para que a amostra possa ser atingida pelo feixe de

forma coesa e sem interferências, é preciso colimá-lo e, ao atingi-la, os elétrons dos elementos são arrancados e atraídos por um campo elétrico gerando a imagem de elétrons secundários, formados por colisões inelásticas, e a imagem de elétrons retroespalhados, formados por colisões elásticas com o feixe (Fig. 6). Como os elementos com número atômico menor exigem uma menor energia para a atração dos elétrons, a imagem gerada será em tons de cinza mais escuro do que as formadas por elementos com número atômico maior. Sendo assim, a imagem formada se dá em função da variação do contraste que ocorre devido à diferença na quantidade de elétrons emitido pelos elementos.

A função do MEV é possibilitar a identificação pontual de minerais que na microscopia óptica são inviáveis, como os sulfetos e óxidos presentes no escarnito. O uso desse equipamento em conjunto com o EDS é de grande importância, visto que, enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDS permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados. A obtenção de imagens em tons de cinza, com aumentos da ordem de alguns milhares de vezes, de elétrons secundários e/ou retroespalhados, viabiliza a observação de texturas microscópicas e zonações mineralógicas em função da diferença composicional nos minerais. O seu registro é feito através de fotografias obtidas por câmeras acopladas ao microscópio. A análise química pontual semi-quantitativa e o mapeamento composicional por EDS, quando realizados em condições ideais de trabalho (limpeza, polimento, seleção ponto de análise, metalização, especificações técnicas corretas), apresentam erros abaixo de 1%. Em análises sem padrão (standardless) a técnica mostra-se confiável com erros em torno de 3 a 5%.

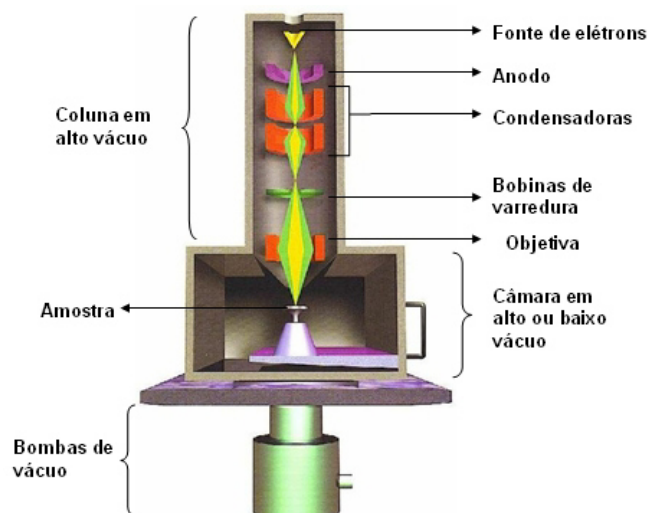


Figura 6: Esquema do funcionamento da coluna do MEV. (Fonte: USP/LFF/MEV).

2.6 Microsonda Eletrônica

A microsonda eletrônica é capaz de determinar a composição elementar de micro-áreas além da distribuição das concentrações elementares em superfícies de amostras por irradiação com um feixe de elétrons altamente concentrado e em seguida, medir a intensidade do espectro de raios-X que é gerado. O **Laboratório de Microsonda Eletrônica** do Instituto de Geociências das UFRGS dispõe de uma Cameca SXFive. Esse equipamento apresenta alta precisão qualitativa e de microanálises químicas quantitativas em geoquímica e mineralogia. O método WDS (*wavelength dispersive spectrometry*) é reconhecido como o método de alta precisão para análises quantitativas. Além disso, também podem ser realizadas análises EDS (*energy dispersive spectrometer*). Foram encaminhadas duas lâminas para análise. A preparação das amostras envolve limpeza e polimento para obtenção de uma superfície mais homogênea. Esse processo tem o intuito de eliminar ranhuras, pó e outros materiais que porventura tenham aderido à superfície da lâmina, propiciando uma análise mais eficiente do mineral. O objetivo do uso desse equipamento é obter com maior exatidão a composição química dos minerais presentes nos escarnitos, a fim de gerar diagramas composicionais dessas rochas.

2.7 Espectrometria de emissão baseada em fontes de plasma

Análises geoquímicas foram realizadas para a determinação dos conteúdos de elementos maiores e traço em rocha a fim de investigar os escarnitos e as rochas que os originaram, com objetivo de classificar quimicamente as amostras e estabelecer correlações entre as mesmas com base na sua afinidade geoquímica. Para executar esse procedimento, 4 amostras foram selecionadas e preparadas no **Anexo do Laboratório de Geologia Isotópica** que faz parte do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica do Instituto de Geociências da UFRGS. O processo envolveu as seguintes etapas: (i) lavagem das amostras, (ii) moagem da fração selecionada no gral de porcelana, (iii) separação de 10g para moagem no moinho de bolas, (iv) acondicionamento e envio das amostras para análise por ICP-AES para elementos maiores e ICP-MS para elementos traço, no Laboratório ALS Global em Goiás. O laboratório oferece uma precisão maior que 2 e 10% para elementos maiores e traço, respectivamente.

A técnica de **ICP** – *Inductively coupled plasma emission spectrometry* – é um método capaz de medir a maior parte dos elementos descritos na tabela periódica com baixos limites de detecção e boa precisão. A medição dos elementos ocorre simultaneamente e análise completa leva cerca de dois minutos. A amostra é fundida e solubilizada, para em seguida ser transportada na forma de aerosol por meio de um nebulizador para o plasma de argônio, uma chama aquecida a temperaturas entre 6000-10000°K. O ICP consiste em um fluxo de átomos de argônio, aquecidos por calor induzido por uma bobina de radiofrequência que por sua vez é acesa por uma descarga de alta frequência Tesla. A amostra é dissociada no plasma de argônio e um grande número de fotomultiplicadores, sendo comparadas com linhas de calibração e, a seguir, tem sua intensidade convertida em contrações.

Rollinson (1993) descreve os principais aspectos sobre as técnicas **ICP-AES** e **ICP-MS**. A técnica do espectrômetro de absorção atômica (ICP-AES) fundamenta-se na capacidade dos átomos de um elemento absorver radiação eletromagnética. Isto ocorre quando o elemento é atomizado e o comprimento de onda de luz absorvida é específico para cada elemento. Uma diminuição da resposta no detector durante a

atomização de uma amostra, como consequência da absorção atômica, pode ser detectada com uma precisão na escala ppm. Esta análise é geralmente empregada para a detecção de elementos maiores, tais como Na, K, Mg e Ca, fornecendo um limite de detecção bastante baixo.

O espectrômetro de massa (ICP-MS) é o método mais efetivo para medir razões isotópicas e elementos traços. Esta análise é usualmente precedida por uma separação química dos elementos de interesse. Os elementos a serem analisados são então ionizados pelo bombardeamento de uma amostra gasosa com elétrons (fonte gasosa) ou pela volatilização da amostra em um filamento incandescente feito de um metal com temperatura de fusão muito elevada (fonte sólida). O feixe de íons é arremessado ao longo de um tubo curvado que contém um campo eletromagnético, o qual separa os íons de acordo com suas massas. Um espectro das massas desses íons é produzido, sendo que os íons mais leves são defletidos por terem um menor raio de curvatura do que os íons mais pesados. Espectrômetros de fonte gasosa são usados em estudos envolvendo isótopos estáveis, enquanto o espectrômetro de fonte sólida é aplicado em outros propósitos geológicos e geocronológicos (Rb-Sr, Pb-Pb, U-Pb e Sm-Nd) e em análises de elementos traços por diluição isotópica.

3. RESULTADOS

3.1 Geologia de Campo

Na etapa de campo foram obtidos resultados relevantes quanto à relação entre os litotipos e suas encaixantes, permitindo compreender como se sucederam os episódios de magmatismo que afetam as rochas carbonáticas ali presentes (Fig 7). Além disso, foi possível observar a disposição dos escarnitos em associação com as estruturas que os controlam.

Foram encontrados os contatos intrusivos de corpos ígneos dos dois episódios de magmatismo presentes na área, o mais antigo relacionado aos granitóides intrusivos deformados do Complexo Cambaí (Fig 8), que possui idade em torno de 700 a 750 Ma (Babinski *et al.*, 1996; Leite *et al.*, 1998, Remus *et al.*, 1999) e o mais jovem, o magmatismo Acampamento Velho (Fig 9), que possui idade de aproximadamente 550 Ma (Almeida *et al.*, 1996, Sommer *et al.*, 2005).

Os mármore encaixantes ocorrem como corpos tabulares ou lenticulares entremeados aos gnaisses do Complexo Cambaí. As relações de contato indicam que os granitóides intrusivos nos mármore são sin-tectônicos, pois exibem foliação sub-paralela aos contatos, entre outras evidências discutidas por Silva Filho (1984). Na pedreira estudada predominam volumetricamente os gnaisses sobre os mármore.



Figura 7: Visão geral da pedreira de mármore calcítico da empresa Mônego em Vila Nova do Sul.

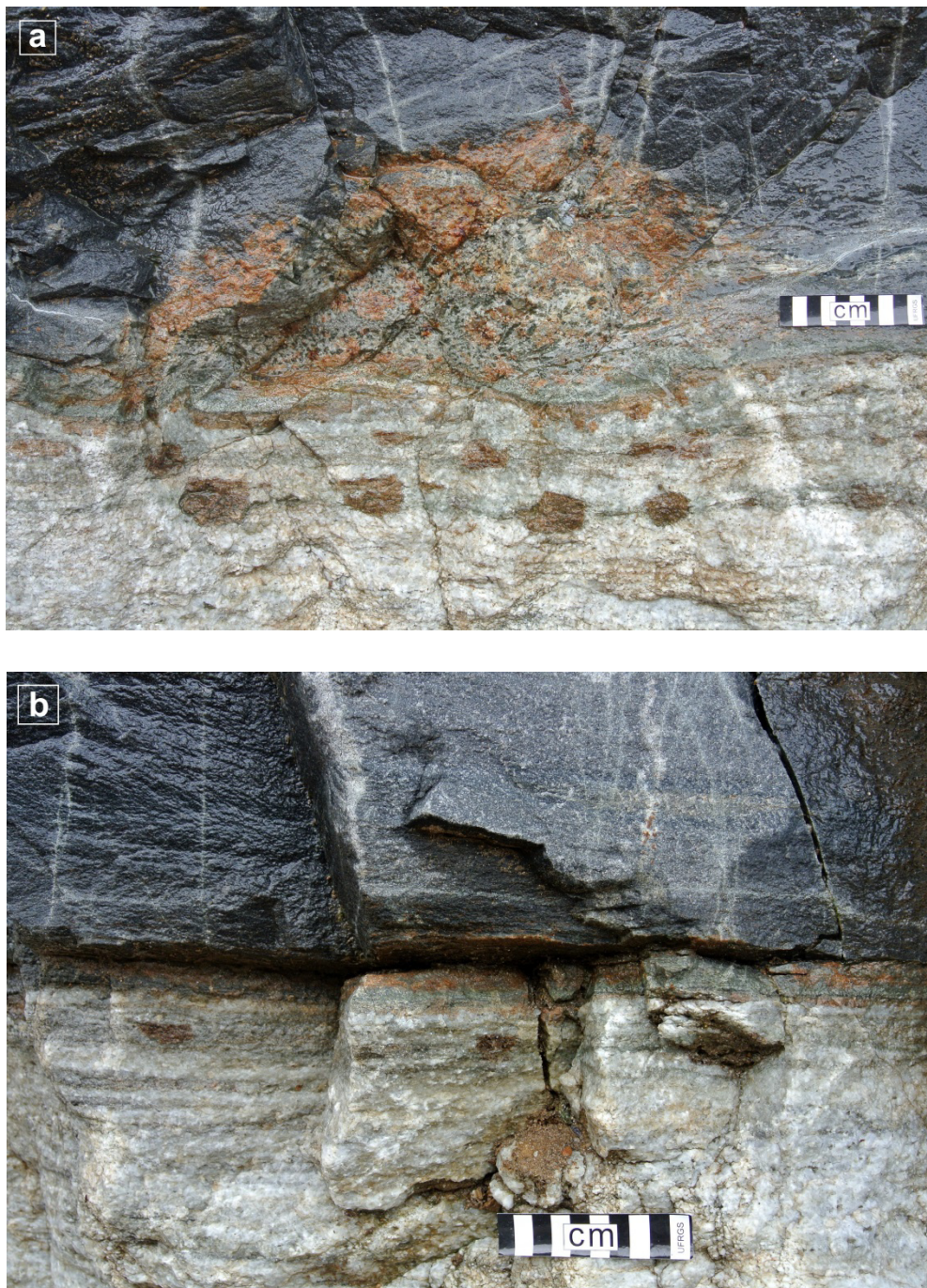


Figura 8: (a) Escarnito com granada ao longo do contato (granitóide x mármore) e acompanhando o bandamento das encaixantes, resultantes da interação dos fluidos provenientes dos TTGs com os mármores calcíticos. (b) Intrusão concordante de tonalito relacionado ao magmatismo TTGs nos mármores calcíticos. Local: Vila Nova do Sul.



Figura 9: (a) Dique ácido alterado da Fm. Acampamento Velho cortando os mármore (b) Detalhe destacando a borda de reação entre a intrusão da Fm. Acampamento Velho e o mármore. Local: Vila Nova do Sul.

3.2 Petrografia

A petrografia realizada para estudos mineralógicos, texturais e estruturais, foi feita através do uso de lupa estereomicroscópica e microscópio petrográfico trinocular com câmeras digitais acopladas. Para esta finalidade, foram confeccionadas sete lâminas, que posteriormente metalizadas, a fim de serem examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento Jeol 6610-LV do laboratório do Centro de Pesquisas em Petrologia e Geoquímica - CPGq, do Instituto de Geociências da UFRGS, para definir a composição semi-quantitativa dos minerais e zonações composicionais e, também, na microssonda eletrônica, com o equipamento Cameca SXFive do Laboratório de Microssonda Eletrônica - CPGq do Instituto de Geociências da UFRGS.

- Escarnitos

As amostras selecionadas para laminação e estudo petrográfico são classificadas como escarnitos. A laminação foi realizada selecionando preferencialmente os contatos entre mármore e escarnito ou rochas intrusivas, visando observar a interação existente entre essas litologias. Os escarnitos encontrados são predominantemente de escala centimétrica e possuem granulação média a grossa. Nas lâminas podemos observar a relação entre escarnito, mármore, dioritos e granitóides, sendo encontrados exoescarnitos e endoescarnitos. Os resultados mostram que a sua mineralogia é variada (Tab. 15), formada pela injeção e reação dos fluidos magmáticos de composição granitóide com os mármore calcíticos. Os principais minerais que ocorrem são granada grossulária, diopsídio, wolastonita, calcita, clinozoisita, plagioclásio, quartzo, titanita, magnetita, com presença de sulfetos de ferro e cobre. Esses minerais ocorrem associados de maneira diversificada, em diferentes paragênese que formam grupos de escarnitos distintos. Nos exoescarnitos ocorrem grossulária e calcita predominantemente e minoritariamente quartzo, diopsídio e esmectita (Fig. 12), enquanto nos endoescarnitos ocorre diopsídio, clinozoisita, plagioclásio, anfibólio e esmectita (Fig. 13). Como minerais acessórios foram encontrados zircão, apatita e titanita, sendo que este último está presente em todas as amostras. Sulfetos como pirita e calcopirita também são identificados na maioria dessas amostras. Os

minerais hidratados secundários consistem basicamente em sericita, derivada da sericitização de plagioclásios e outro argilomineral, provavelmente do grupo das esmectitas, resultante da alteração de piroxênios.

A determinação da composição da granada (Fig. 10) foi feita empregando a análise por EDS no microscópio eletrônico de varredura (MEV). A análise semi-quantitativa fornecida pelo aparelho constatou que a granada é cálcica, possui alumínio e com pouco ferro (Tab. 1).

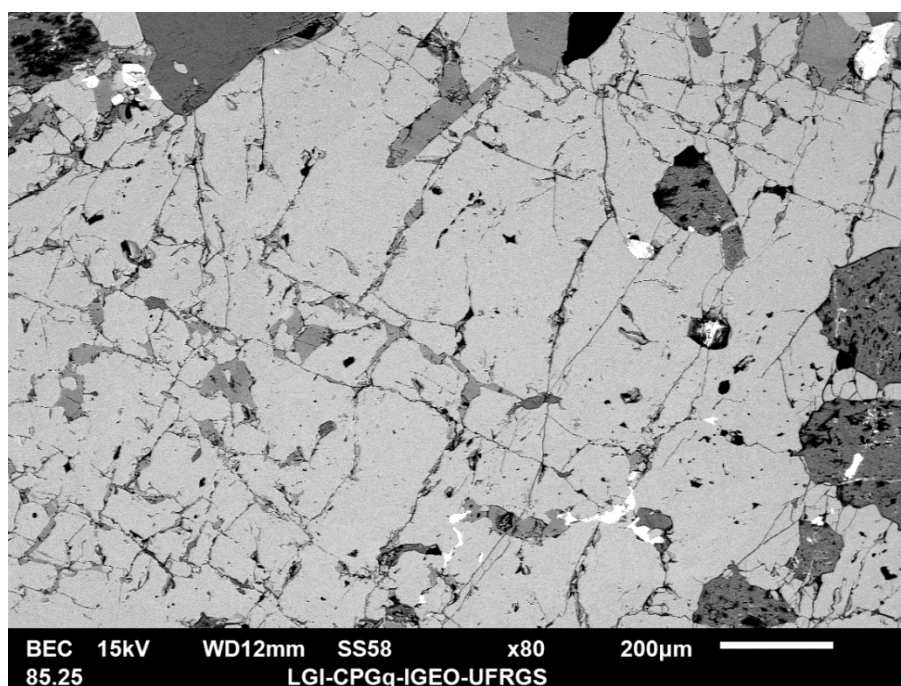


Figura 10: Imagem BSE da granada grossulária obtida com MEV na amostra VN13.

Tabela 1: Análise composicional EDS obtida com MEV indicando a composição de granada grossulária.

Spectrum: 44

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C	Error (1 Sigma)
[wt. %]	[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]	[wt. %]	[wt. %]	[wt. %]	[wt. %]	[wt. %]
C 6	K-series	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00		0.00
O 8	K-series	41.69	42.05	59.91		0.00	0.00		0.00
Al 13	K-series	11.12	11.22	9.48	Al2O3	21.19	21.01		
Si 14	K-series	18.10	18.26	14.82	SiO2	39.06	38.73		
Ca 20	K-series	25.53	25.75	14.65	CaO	36.03	35.73		
Ti 22	K-series	0.54	0.55	0.26	TiO2	0.91	0.91		
Fe 26	K-series	2.16	2.18	0.89	FeO	2.80	2.78		
Total:			99.15	100.00	100.00				

A utilização de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em modos de elétrons retro-espalhados (BSE) e secundários (SEM), com suporte de espectrometria de energia dispersada (EDS), tem a finalidade de caracterizar em detalhe a mineralogia que não pôde ser identificada por microscopia óptica nem por difração de raios X. Foi identificada a ocorrência de wollastonita de hábito acicular e tamanho de grão muito fino ($< 50 \mu\text{m}$) (Fig. 11 e Tab. 2).

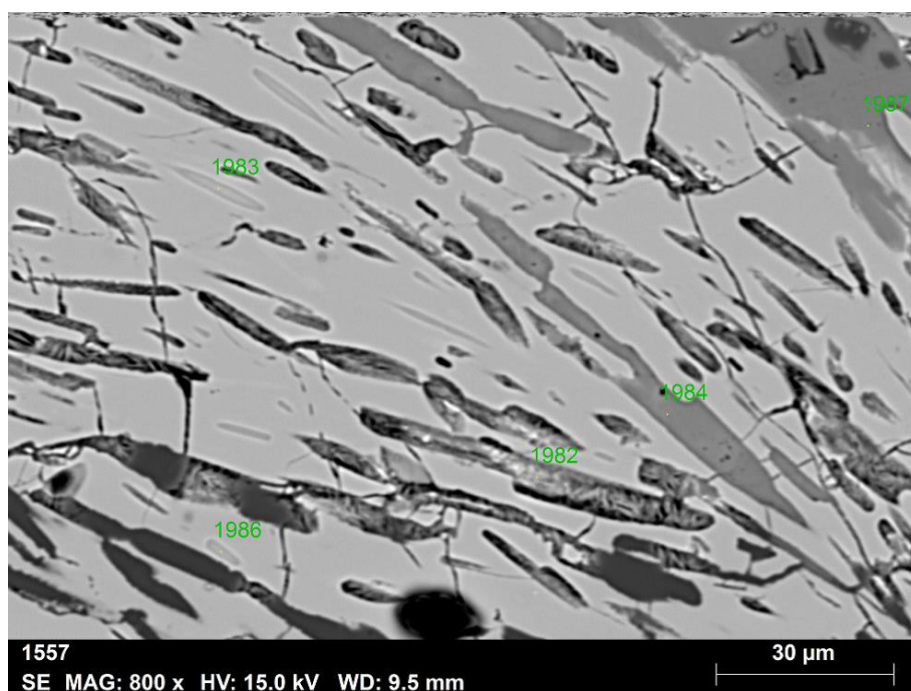


Figura 11: Imagem BSE obtida com MEV indicando a presença de agulhas de wollastonita incluídas nas granadas presentes no exoescafnito na amostra MMO.

Tabela 2: Análise composicional EDS obtida com MEV indicando a presença de wollastonita.

```
Spectrum: 1983
```

El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Compound	Comp.	C norm.	Comp.	C Error (1 Sigma)
[wt.%]			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]	[wt.%]		
O	8	K-series	32.72	40.10	59.67		0.00	0.00		
Ca	20	K-series	26.46	32.43	19.27	CaO	45.38	37.02		
Si	14	K-series	18.71	22.93	19.44	SiO2	49.05	40.02		
Mo	42	L-series	1.63	2.00	0.50		2.00	1.63		
Cr	24	K-series	1.45	1.78	0.82	Cr2O3	2.60	2.12		
Ni	28	K-series	0.62	0.76	0.31	NiO	0.97	0.79		
C	6	K-series	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00		
Total:			81.60	100.00	100.00					

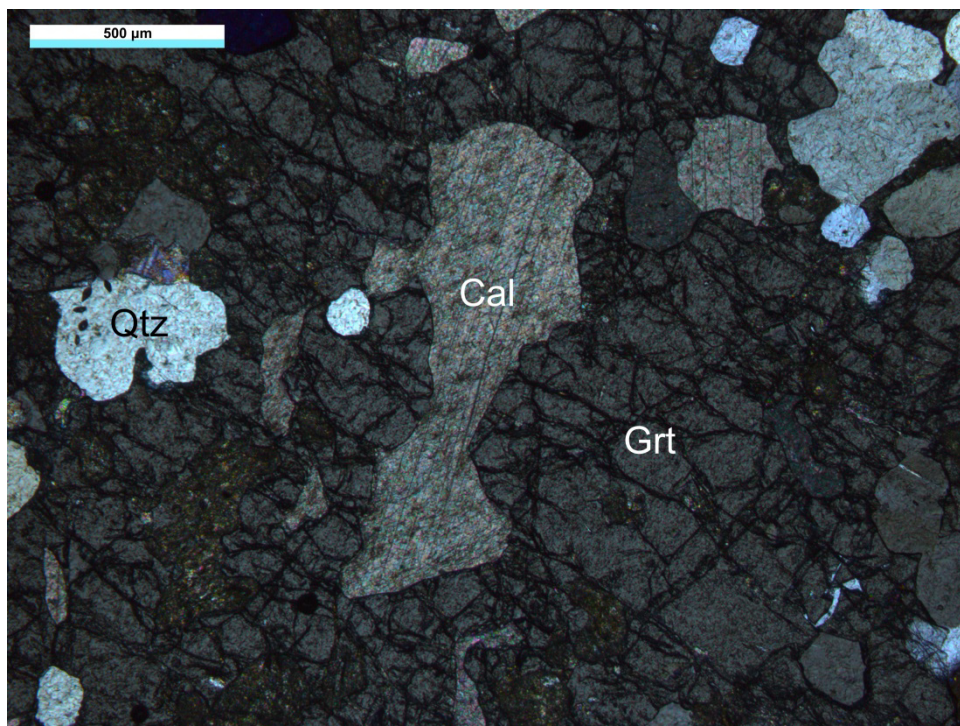


Figura 12: Imagem ótica da lâmina VN13 (exoescarnito) obtida com o microscópio ótico com polarizadores cruzados (PC) exibindo cristais de granada (Grt), calcita (Cal) e quartzo (Qtz).

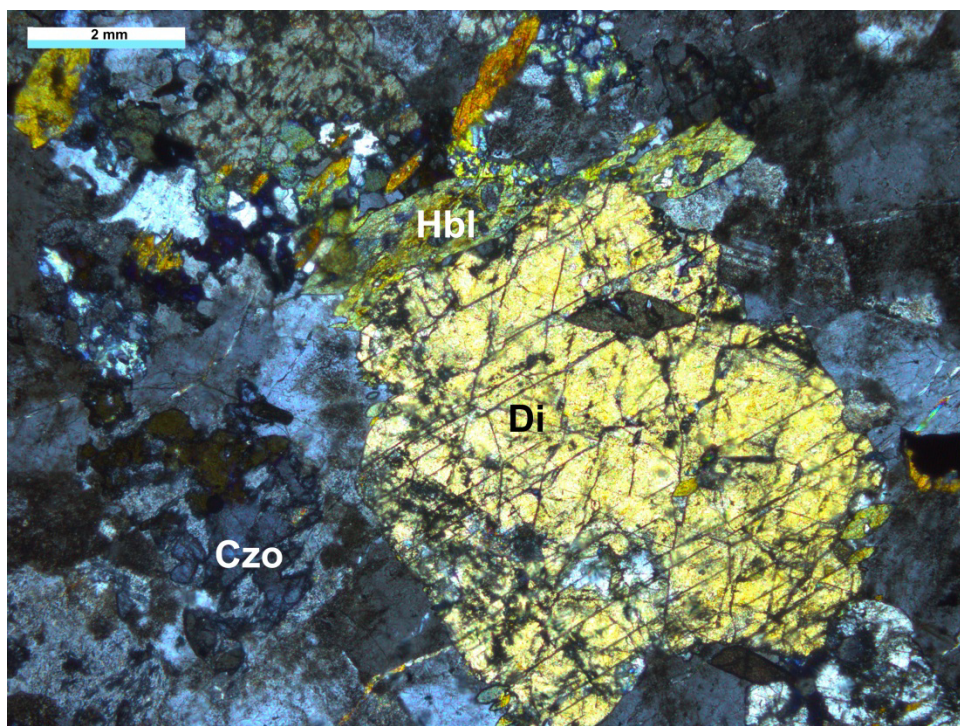


Figura 13: Imagem ótica da lâmina VN12 (endoescarnito) mostrando grão de diopsídio (Di) sendo substituído pela hornblenda (Hbl) em matriz com clinozoisita (Czo). (PC = Polarizadores Cruzados).

3.3 Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para identificação e caracterização das fases minerais não determinadas por microscopia óptica e para auxiliar na identificação da variedade de granada (Fig. 14).

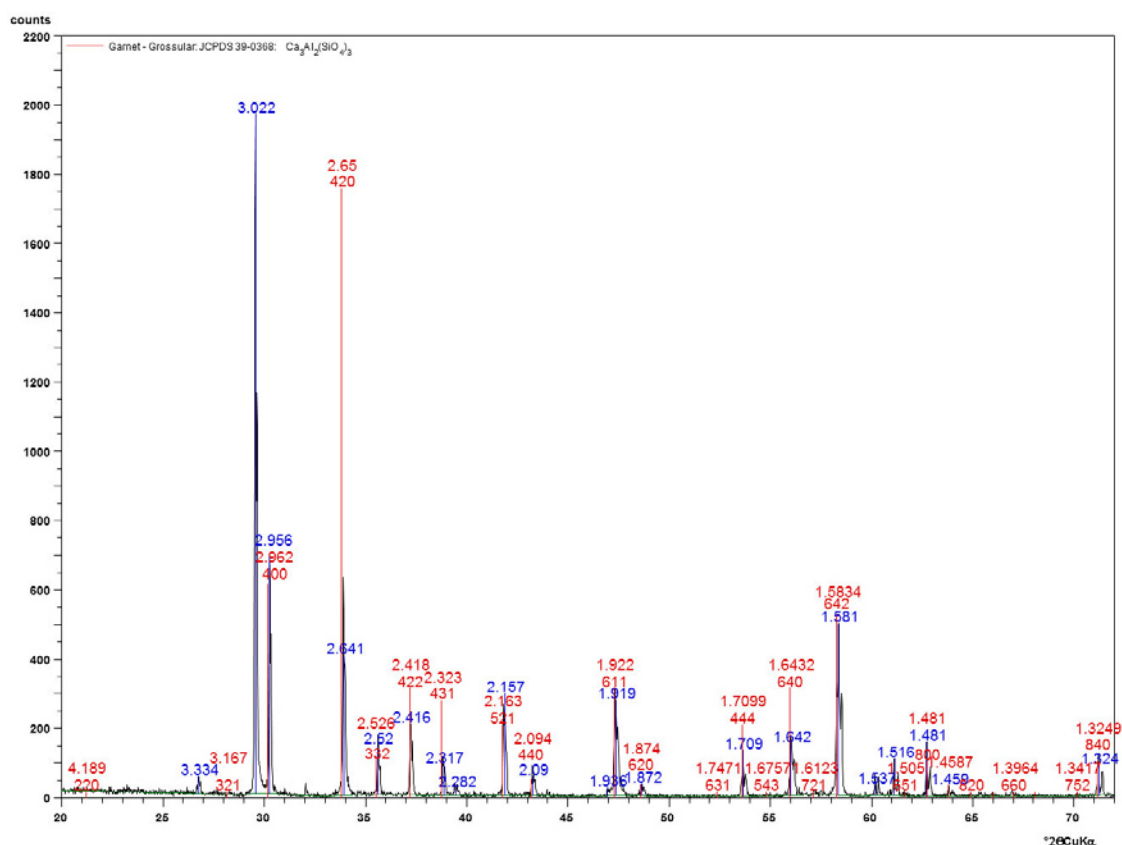


Figura 14: Difratograma gerado a partir da análise de um cristal de granada. Os picos em vermelho indicam a predominância de granada grossulária no material analisado.

3.4 Análises Químicas

As análises de ICP (Inductively coupled plasma emission spectrometry) tiveram a finalidade de determinar os conteúdos de elementos maiores (ICP-AS) e traços (ICP-MS) em rocha e foram realizadas no Laboratório ALS Global, possibilitando a caracterização química das amostras e estabelecimento de correlações entre as mesmas com base na sua afinidade geoquímica (Fig. 17). Os resultados das

análises químicas dos escarnitos estudados mostraram teores muito baixos de MgO e altos teores de SiO₂, CaO e Al₂O₃ (Tab. 3).

Tabela 3: Composição química das amostras de escarnitos coletadas obtidas por ICP.

Nd = não detectado.

Amostra	VN03	VN12	VN13	MO14
Tipo de Escarnito	Exoesarnito	Endoesarnito	Exoesarnito	Endoesarnito
SiO₂	26	47,2	40,8	42
TiO₂	0,36	1,16	0,54	0,25
Al₂O₃	8,6	15,5	14	12,65
Fe₂O₃	2,39	8,77	3,45	3
MnO	0,08	0,14	0,1	0,09
MgO	0,83	3,87	0,35	0,9
CaO	38,9	8,79	29,2	33,7
Na₂O	0,16	2,7	0,2	0,03
K₂O	nd	nd	nd	nd
P₂O₅	0,15	0,16	0,28	0,14
Cr₂O₃	0,01	0,02	0,01	0,01
LOI	20,8	6,28	10,25	9,22

As principais rochas que deram origem aos escarnitos tiveram suas composições plotadas em diagramas SiO₂-CaO- MgO e SiO₂-CaO-Al₂O₃, objetivando compreender as reações que originaram essas litologias. O sistema de interação entre os mármore e fluidos magmáticos conta, principalmente, com os seguintes constituintes: SiO₂ – Al₂O₃ – CaO – H₂O – CO₂. Os fluidos provenientes dos granitóides e dioritos proveem SiO₂, Al₂O₃, H₂O e CO₂, enquanto os mármore contribuem com CaO e CO₂.

Os mármore da região ocorrem intrudidos por granitóides, sob a forma de lentes. Quanto à composição mineral dessas rochas carbonáticas, a calcita predomina amplamente sobre a dolomita e os minerais silicáticos. Entre os silicatos ocorrem talco, tremolita, serpentina, granada e quartzo.

Os gnaisses dioríticos (Fig. 15) aparecem variando numa gama contínua, desde tipos mais máficos (anfíbolíticos) até rochas com 63% de SiO₂ (Silva Filho, 1984). Seus principais minerais são biotita, hornblenda e plagioclásio. Esses gnaisses são predominantemente relacionados com andesitos quanto à composição química. Tais rochas podem alternativamente estar relacionadas a misturas de pelito e carbonato metamorfizadas.



Figura 15: Intrusão de gnaiss Diorítico formando uma banda de endoescranito exibindo cristais de anfibólio com orientação aleatória.

Os gnaisses graníticos (Fig. 16) têm a ocorrência restrita quando comparados com o amplo aparecimento dos gnaisses dioríticos. Seus constituintes maiores são quartzo, feldspato e biotita. Aparecem de duas formas: um rico em bandas quartzo-feldspáticas e outro mais homogêneo, com a aparência de um granito foliado. O bandado tem a composição variando de tonalito a granodiorito. Esses gnaisses foram, em parte, originados de material sedimentar no qual semi-pelito representava um importante constituinte (Silva Filho, 1984).



Figura 16: Lente de mármore concordante e imersa no gnaiss tonalítico mostrando agregados lenticulares de grossulária de coloração marrom ou amarelado.

Os escarnitos podem ser de dois tipos: (a) endoescarnitos, oriundos de protólito ígneo, encontram-se na rocha não-carbonática envolvida na reação e (b) exoescarnitos, onde o protólito é sedimentar, são os que substituem a rocha carbonática. Existem duas variedades de endoescarnitos presentes na área, os clinozoisita-hornblenda escarnitos e os clinozoisita-grossulária escarnitos. O exoescarnito encontrado é classificado como grossulária escarnito.

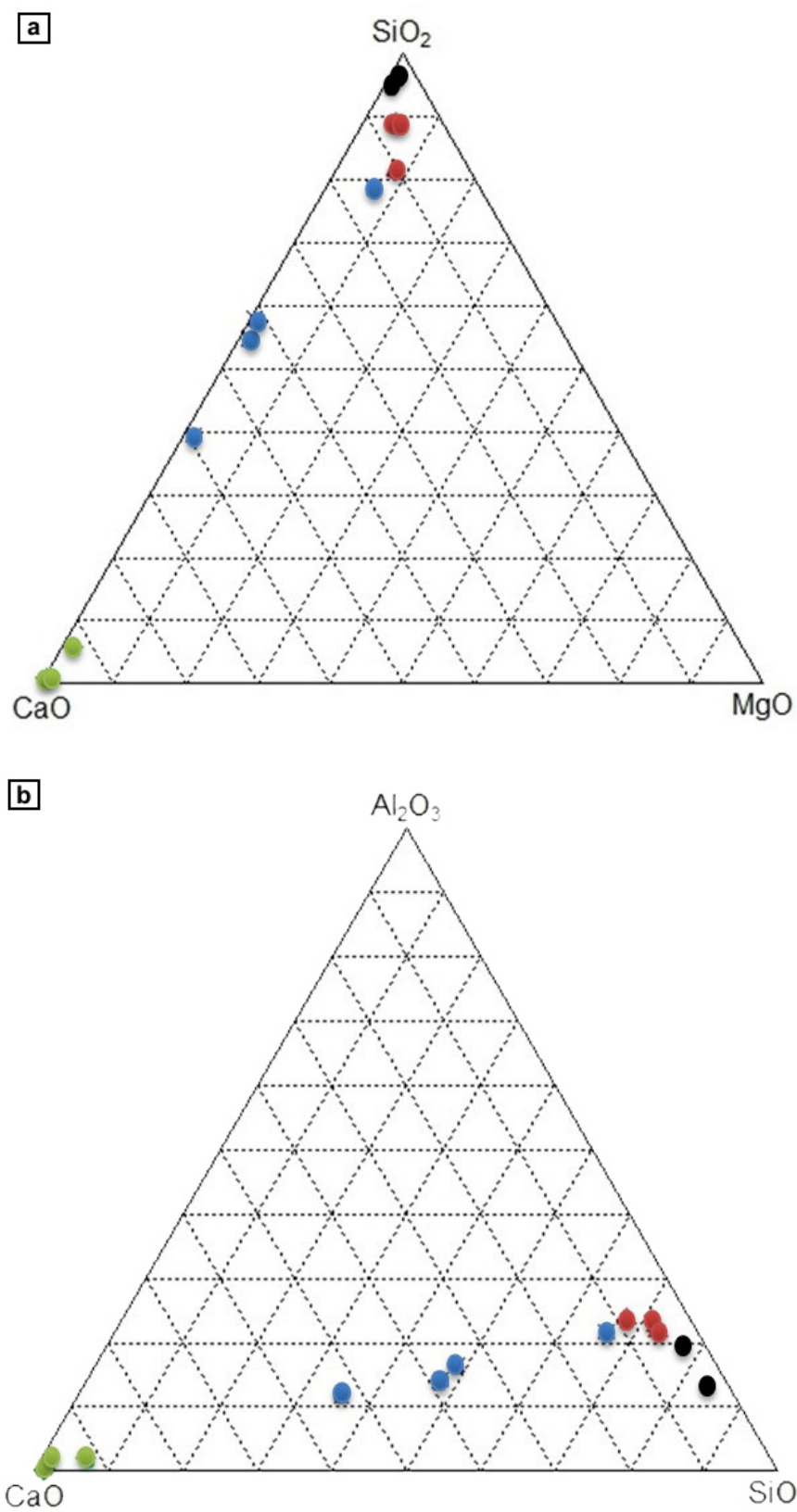


Figura 17: Composição química dos escarnitos (azul) plotadas juntamente com os mármore (verde), quartzo dioritos (preto) e granitóides (vermelho) em diagramas (a) SiO_2 -CaO- MgO e (b) SiO_2 -CaO- Al_2O_3 .

3.5 Microsonda Eletrônica

A microsonda eletrônica foi utilizada com o objetivo de obter a composição química quantitativa dos minerais e suas zonações composicionais e, onde possível, estimar uma trajetória de temperatura e pressão de CO₂.

3.5.1 Granada

Foram analisados cristais de granada, que indicaram sua composição como grossulária (Tab. 4, 8, 9 e 10). A granada é particularmente interessante, pois não varia apenas de acordo com a composição química do protólito, mas também pela T e P de formação, tanto em rochas ígneas quanto metamórficas. Sendo assim, ela preserva uma trajetória metamórfica. Ou seja, o crescimento durante a mudança das condições de T e P. O cálculo da fórmula estrutural foi baseado em 24 oxigênios e foi realizado utilizando o aplicativo CALCMIN.

Mange & Morton (2007) classificaram as granadas em seis tipos de acordo com a rocha fonte particular que contenha este mineral (Fig. 18). Os autores basearam suas observações em sedimentos antigos e jovens e respectivas áreas-fonte e indicaram os seguintes tipos: granadas do tipo A geralmente são atribuídas a rochas metassedimentares e charnockitos de alto grau (fácies granulito), mas também podem ser originadas de rochas ígneas intermediárias/ácidas provenientes de áreas profundas da crosta. Granadas do tipo B são derivadas de metassedimentos de fácies anfíbolito. Porém, granadas plotadas exclusivamente no campo do tipo Bi sugerem derivação de rochas ígneas intermediárias/ácidas. O tipo C corresponde a granadas oriundas principalmente de rochas metabásicas de alto grau. Dentro desse grupo, granadas com alto conteúdo de Mg (tipo Cii) indicam fontes de rochas ultramáficas como piroxenitos e peridotitos. As granadas do tipo D são geralmente derivadas de rochas metassomáticas como escarnitos, de rochas metabásicas de grau muito baixo, ou de granulitos calcissilicáticos metamorfizados de alta temperatura.

Tabela 4: Análise obtida com microsonda eletrônica das granadas presentes na lâmina VN13, evidenciando uma predominância de granada grossulária na composição.

Análise	1	2	3
SiO2	39,59	39,34	39,77
TiO2	0,23	0,23	0,3
Al2O3	21,36	20,51	21,5
Cr2O3	0,02	0	0,01
Fe2O3	1,64	2,35	1,44
FeO	3,11	5,38	2,26
MnO	0,17	0,55	0,14
MgO	0,14	0,13	0,14
CaO	34,21	31,46	34,91
Na2O	0	0,02	0,01
Total	100,5	100,01	100,53
Si	5,99	6,06	6,02
Ti	0,03	0,03	0,03
sum4	6,02	6,09	6,05
Al	3,81	3,73	3,83
V	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,19	0,27	0,16
sum6	4,00	4,00	4,00
Fe2	0,39	0,69	0,29
Mg	0,03	0,03	0,03
Ca	5,55	5,20	5,66
Mn	0,02	0,07	0,02
Na	0,00	0,01	0,00
sum8	6,00	6,00	6,00
Análise	1	2	3
Grossulária	92,48%	86,60%	94,30%
Piropo	0,55%	0,52%	0,54%
Almandina	6,56%	11,56%	4,78%
Espeartina	0,36%	1,22%	0,31%

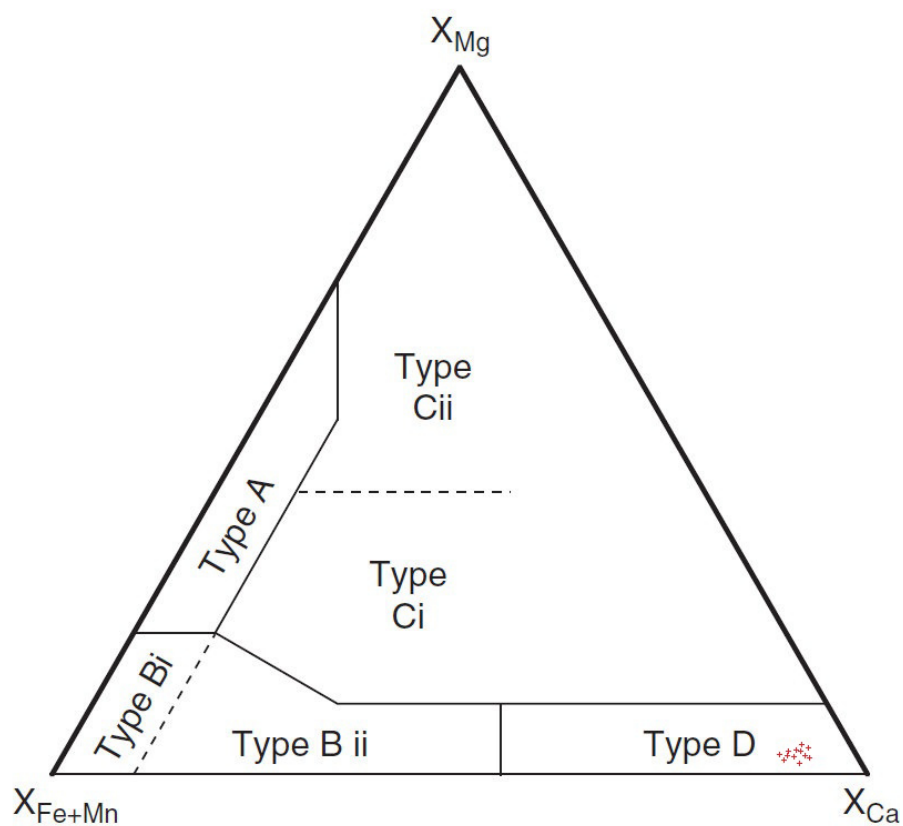


Figura 18: Subdivisão do diagrama ternário Fe+Mn-Mg-Ca mostrando as granadas do tipo A, Bi, Bii, Ci, Cii e D. A granada grossulária (com abundante Al-Ca) encontrada nos escarnitos analisados é classificada como tipo D (adaptado de Mange & Morton, 2007).

3.5.2 Piroxênio

O piroxênio analisado mostrou uma solução sólida de diopsídio e hedenbergita, sendo que a composição do primeiro predomina (Tab. 5 e 11, Fig 19). O cálculo da fórmula estrutural foi baseado em 6 oxigênios e foi realizado utilizando o aplicativo Normalization.V16.

Tabela 5: Análise obtida com microsonda eletrônica dos piroxênios presentes na lâmina VN12, mostrando na composição a existência da solução sólida diopsídio-hedenbergita.

Análise	1	2	3
SiO2	52,84	52,42	53,04
TiO2	0,02	0,05	0,03
Al2O3	0,41	0,46	0,25
Cr2O3	0,01	0,05	0,01
Fe2O3	0,18	0,96	0,44
FeO	10,87	10,45	11
MnO	0,36	0,33	0,47
MgO	11,68	11,74	11,8
CaO	23,82	23,37	23,43
Na2O	0,13	0,22	0,19
K2O	0	0,01	0
Total	100,35	100,09	100,69
Si	1,99	1,98	1,99
P	0,00	0,00	0,00
Al_T	0,01	0,02	0,01
sum4	2,00	2,00	2,00
Al_O	0,01	0,00	0,01
Ti	0,00	0,00	0,00
V	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,01	0,03	0,01
Fe2	0,34	0,33	0,35
Mn	0,01	0,01	0,01
Mg	0,66	0,66	0,66
Ni	0,00	0,00	0,00
Ca	0,96	0,95	0,94
Na	0,01	0,02	0,01
K	0,00	0,00	0,00
sum6	2,00	2,00	2,00

Análise	1	2	3
$X_{Wo} = Ca / (Ca + Mg + FeT)$	48,93	48,15	48,07
$X_{En} = Mg / (Ca + Mg + FeT)$	33,38	33,66	33,68
$X_{Fs} = FeT / (Ca + Mg + FeT)$	17,69	18,19	18,25
Total	100,00	100,00	100,00

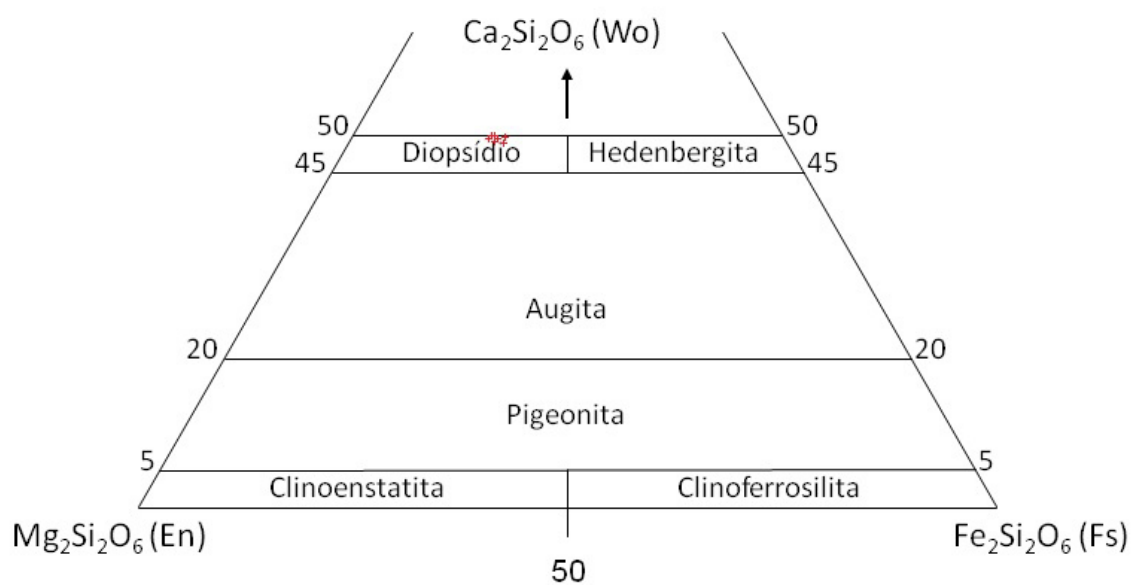


Figura 19: Diagrama composicional dos piroxênios mostrando a composição obtida na análise.

3.5.3 Epidoto

O epidoto encontrado foi classificado como clinzoisita (Tab. 6). O cálculo da fórmula estrutural foi baseado em 12,5 oxigênios e foi realizado utilizando o aplicativo CALCMIN.

Tabela 6: Análise obtida com microsonda eletrônica do epidoto encontrado na matriz da lâmina VN12.

Análise	1	2	3	4
SiO2	38,83	38,76	38,69	38,01
TiO2	0,32	0,18	0,11	0,07
Al2O3	30,20	29,19	29,73	28,32
Cr2O3	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe2O3	4,29	5,43	5,18	7,12
Mn2O3	0,02	0,02	0,04	0,09
MgO	0,02	0,05	0,05	0,05
CaO	23,98	23,84	23,69	23,53
Na2O	0,02	0,00	0,00	0,01
F-	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	1,94	1,93	1,94	1,91
Total	99,63	99,40	99,43	99,12
Si	2,99	3,01	3,00	2,98
Ti	0,02	0,01	0,01	0,00
Al	2,74	2,67	2,71	2,61
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,25	0,32	0,30	0,42
Mn3	0,00	0,00	0,00	0,01
Mg	0,00	0,01	0,01	0,01
sum6	3,02	3,00	3,03	3,05
Ca	1,98	1,98	1,96	1,97
Na	0,00	0,00	0,00	0,00
sum8	1,98	1,98	1,96	1,98
F	0,00	0,00	0,00	0,00
H	1,00	1,00	1,00	1,00

3.5.4 Anfibólio

Os anfibólios presentes nos endoescarnitos foram classificados como hornblenda magnesiânica e actinolita (Tab. 7, 12, 13 e 14). O cálculo da fórmula estrutural foi baseado em 22 oxigênios e foi realizado utilizando o aplicativo AMPH2012.

Tabela 7: Análise obtida com microsonda eletrônica dos anfibólios encontrados na lâmina VN12.

Análise	1	2	3
Na₂O	0,59	0,58	0,41
SiO₂	49,38	50,23	51,38
MgO	12,42	12,63	13,61
Al₂O₃	5,86	5,36	3,92
K₂O	0,46	0,39	0,25
CaO	12,39	12,39	12,54
TiO₂	0,08	0,08	0,05
MnO	0,31	0,32	0,27
FeO	16,01	15,78	15,11
Total	97,50	97,75	97,53
Valores Finais (wt%)			
MnO	0,32	0,32	0,27
Mn₂O₃	0,00	0,00	0,00
FeO	14,12	14,47	13,52
Fe₂O₃	2,10	1,46	1,76
H₂O+	2,04	2,05	2,06
Total	99,75	99,94	99,77
Espécies	hornblenda magnésiana	actinolita	actinolita

Análise	1	2	3
Atribuições da Fórmula			
T (ideally 8 apfu)			
Si	7,265	7,359	7,500
Al	0,735	0,641	0,500
Ti	-	-	-
Fe ³⁺	-	-	-
T subtotal	8,000	8,000	8,000
C (ideal: 5 apfu)			
Ti	0,009	0,009	0,005
Zr			
Al	0,281	0,285	0,174
Cr	-	-	-
Fe ³⁺	0,233	0,161	0,194
Mn ²⁺	0,018	0,014	0,015
Fe ²⁺	1,736	1,773	1,650
Mg	2,724	2,759	2,962
C subtotal	5,001	5,001	5,000
B (ideal: 2 apfu)			
Mn ²⁺	0,022	0,026	0,018
Fe ²⁺	-	-	-
Mg	-	-	-
Ca	1,954	1,945	1,961
Sr			
Na	0,025	0,029	0,021
B subtotal	2,001	2,000	2,000
A (de 0 a 1 apfu)			
Ca	-	-	-
Na	0,143	0,135	0,095
K	0,086	0,072	0,047
A subtotal	0,229	0,207	0,142
O (não-W)	22,000	22,000	22,000
W (ideal: 2 apfu)			
OH	2,000	2,000	2,000
W subtotal	2,000	2,000	2,000
Sum T,C,B,A	15,231	15,208	15,142

4. DISCUSSÕES

Os escarnitos podem ser magmáticos, de veios ou metamórficos (Fig. 20). Essa divisão é feita com base no modo de ocorrência e ambiente geológico. Escarnitos magmáticos são encontrados no contato entre rochas ígneas (geralmente plútons de granitóides) e mármores. Escarnitos de veios se formam ao longo de fraturas ou pequenos diques nos mármores. A infiltração é o processo dominante nesses dois tipos. Escarnitos metamórficos são formados no contato entre litologias carbonáticas e silicáticas, geralmente representando as camadas sedimentares originais. A hipótese é de que os escarnitos encontrados sejam magmáticos (de contato). Esse tipo de rocha geralmente envolve apenas infiltração, mas pode ser acompanhada de difusão. São formados por metassomatismo e tem poucos centímetros de espessura.

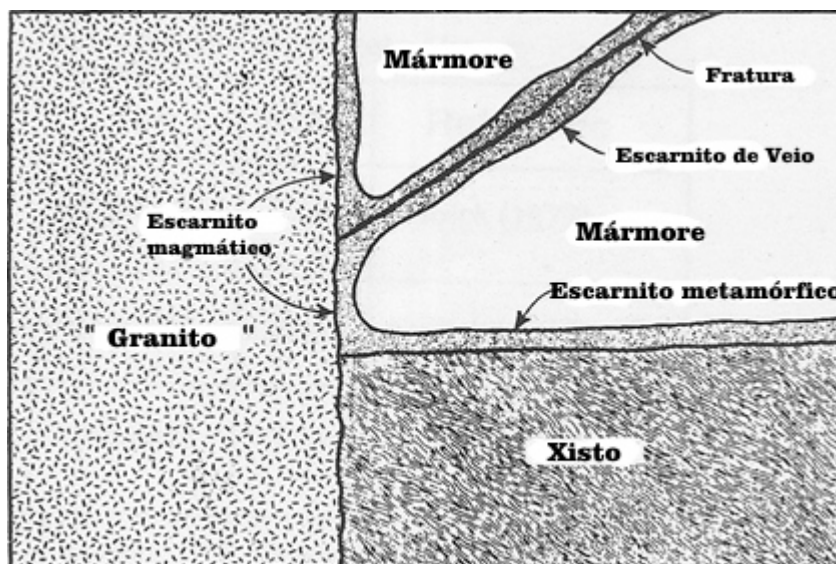
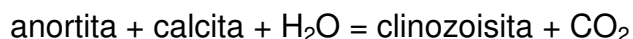


Figura 20: Principais tipos de escarnitos (modificado de Kerrick, 1977).

Os escarnitos e veios hidrotermais encontrados na área são originados de dois eventos magmáticos. O primeiro envolvendo granitóides intrusivos deformados do Complexo Cambaí, que deram origem aos escarnitos a partir da interação com os mármores calcíticos. O evento mais jovem, o magmatismo Acampamento Velho, formação constituída por rochas vulcânicas neoproterózoicos predominantemente ácidos deu origem a pequenos veios hidrotermais. Esse segundo evento teria provocado a percolação de fluidos magmáticos em profundidades mais rasas, aproveitando-se principalmente de fraturas, falhas, planos de acamamento e foliação dos mármores para depositar minerais como fluorita, fengita, feldspato alcalino e outros minerais destes veios (Hoerlle, 2013).

A interação dos TTG's com as rochas carbonáticas gerou endoescarnitos e exoescarnitos. A mineralogia predominante dos endoescarnitos é constituída por: diopsídio, calcita, plagioclásio, clinozoisita e titanita. Existem variações dentro dos endoescarnitos, sendo que alguns apresentam granada grossulária e outros apresentam hornblenda. A clinozoisita é o primeiro mineral formado pela seguinte reação:



Para, então, ocorrer a formação da granada grossulária, como mostrado a seguir:



Essa paragênese pode ter se desenvolvido somente pelo aumento da temperatura ou associada a um aumento da pressão de água na fase fluida (Fig. 25).

Os exoescarnitos são os escarnitos mais típicos. Esse termo é comumente usado para distinguir os que se formam fora do contato, por substituição da rocha hospedeira. Nesse segundo tipo, os constituintes maiores são granada grossulária (mineral dominante), calcita, plagioclásio e diopsídio, sendo que não há ocorrência de clinozoisita. Através de análises no MEV, foram identificadas agulhas de wollastonita inclusas na granada (Fig. 22), o que indica que o sistema foi formado pela seguinte reação (Fig. 21 e 23):

anortita + calcita + quartzo = grossulária + CO₂

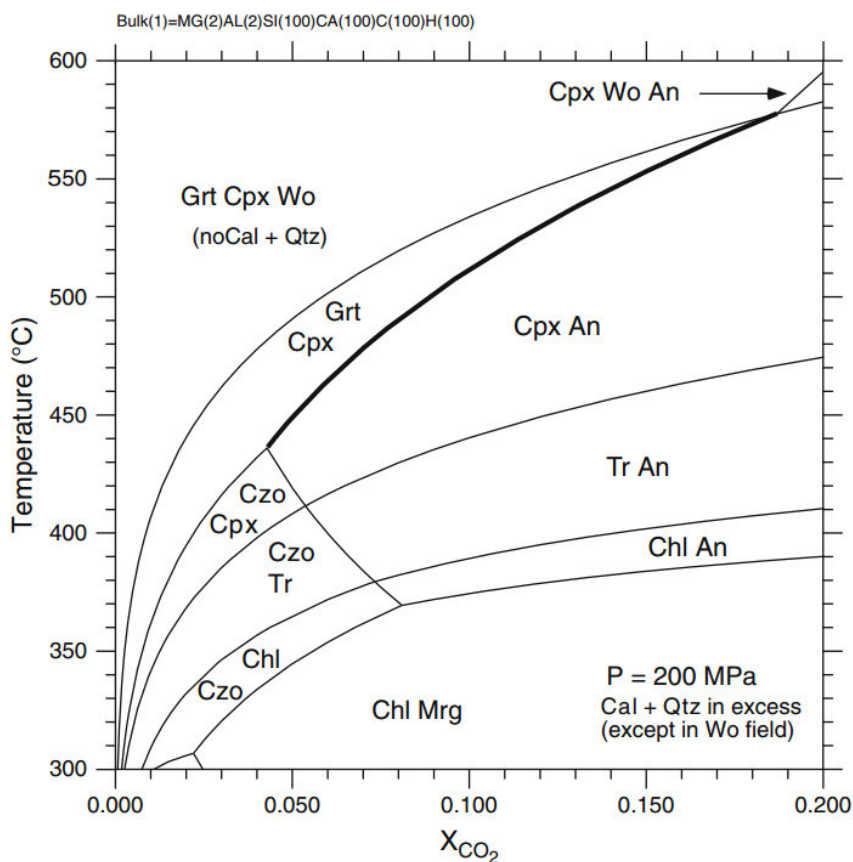
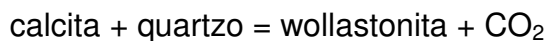


Figura 21: Diagrama isobárico T-XCO₂ do sistema CMAS-HC com excesso de quartzo e calcita a 200MPa mostrando a distribuição de assembleias estáveis no metamorfismo de contato. A linha destacada exibe o equilíbrio da reação $An + Cal + Qtz = Grs + CO_2$ (Bucher & Grapes, 2011).

Em seguida, com a evolução do sistema, a wollastonita foi formada devido ao aumento de temperatura através da reação:



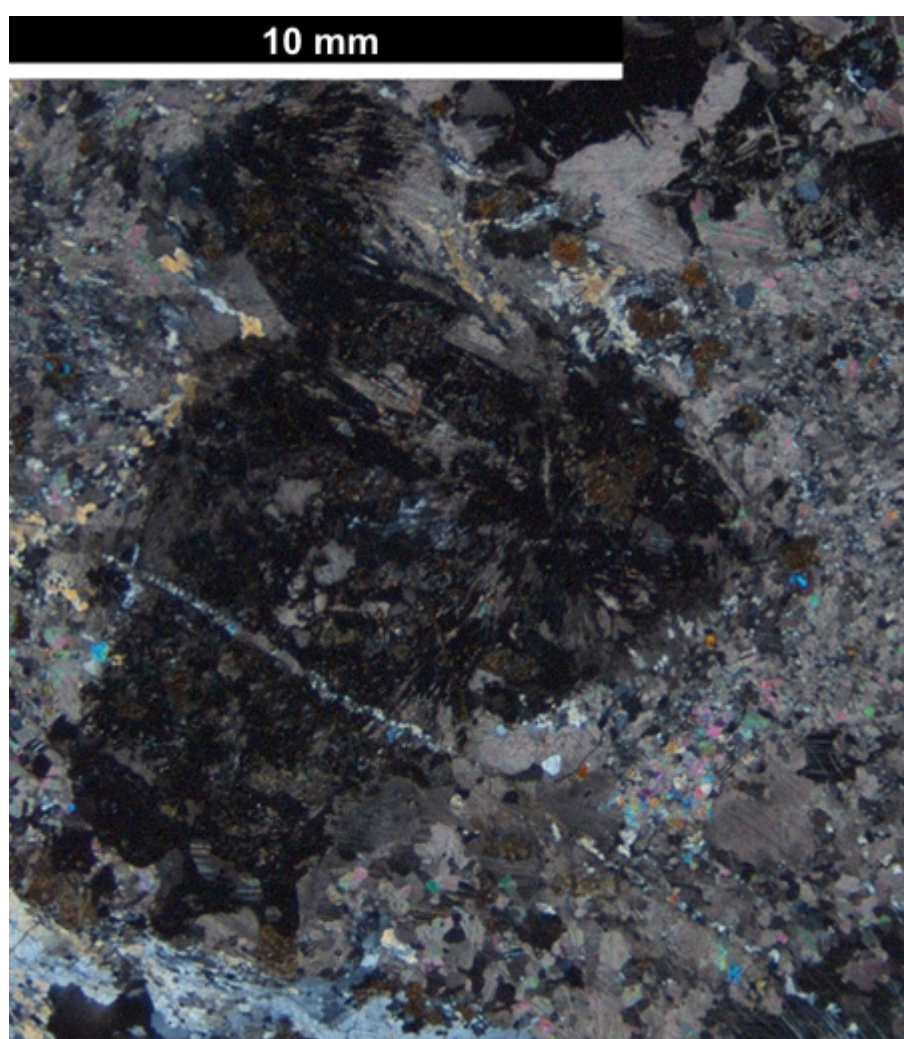
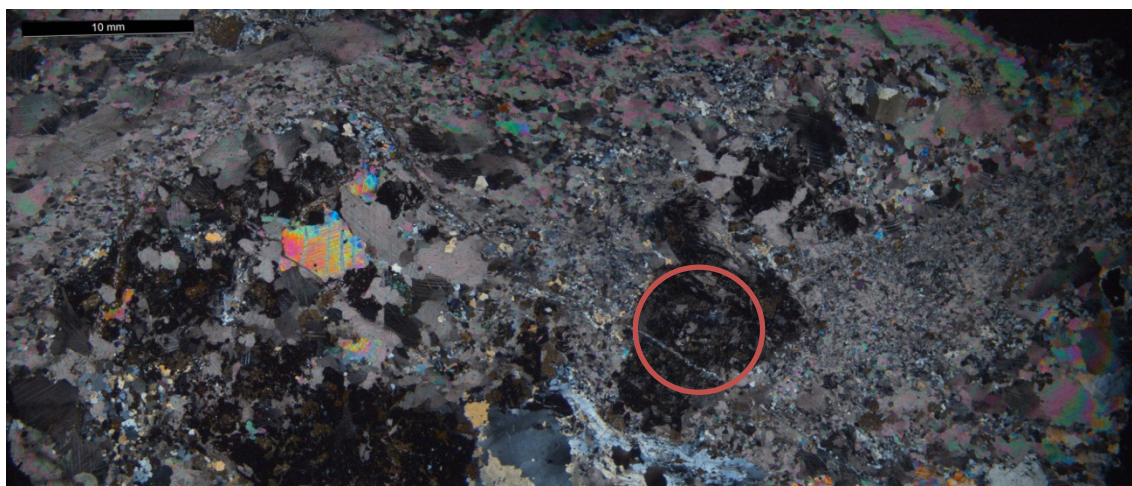


Figura 22: Imagem obtida com a lupa estereomicroscópica ilustrando a presença de agulhas de wollastonita inclusas na granada na amostra MMO.

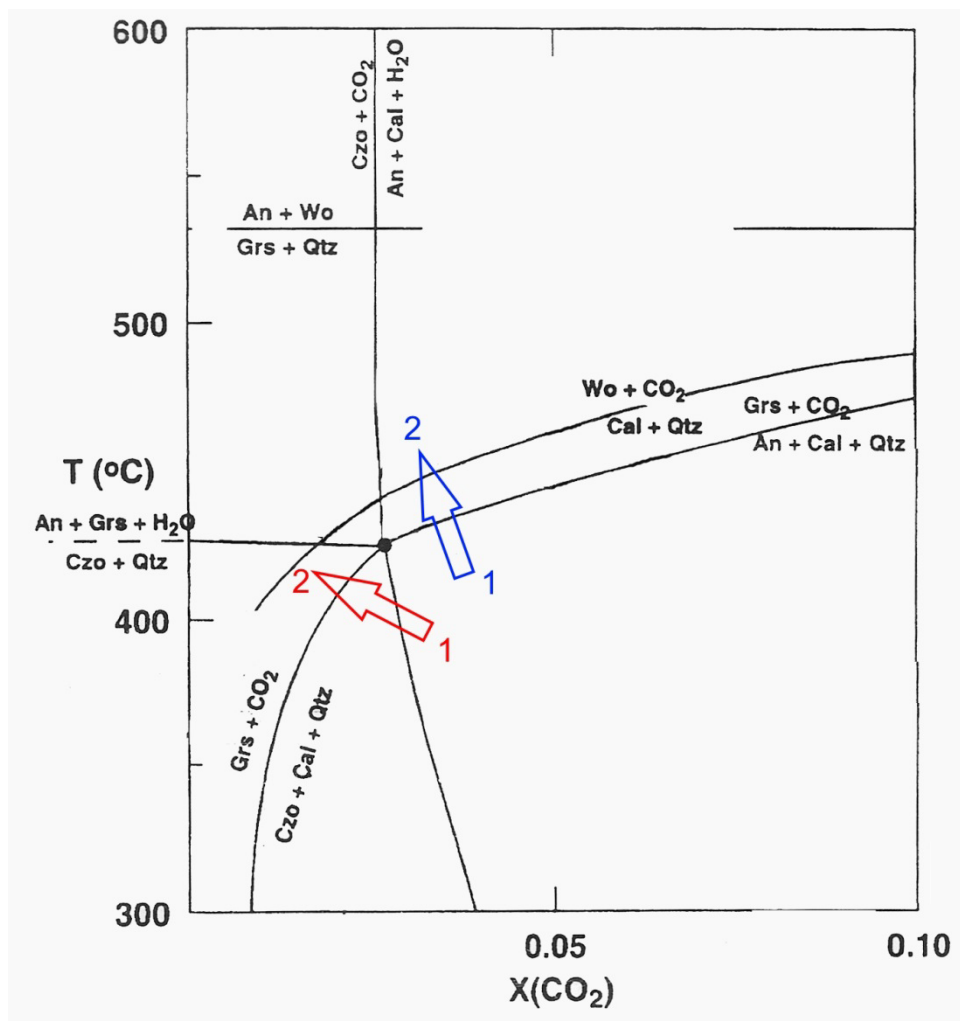


Figura 23: Em vermelho, estimativa da trajetória de temperatura e pressão dos clinozoisita-grossulária escarnitos (endoescarnitos). A trajetória transpõe duas linhas de reação: a primeira, $An + Cal + H_2O = Czo + Cal + Qtz$; e a segunda: $Czo + Cal + Qtz = Grs + CO_2$. Em azul, estimativa da trajetória dos grossulária escarnitos (exoescarnitos). Nesta, também são transpostas duas linhas de reação: a primeira, $An + Cal + Qtz = Grs + CO_2$; e a segunda: $Cal + Qtz = Wo + CO_2$ (adaptado de Bowman, 1998).

5. CONCLUSÕES

- Os resultados mostram que a maioria dos escarnitos estudados nesse trabalho ocorre na escala centimétrica e sua mineralogia é variada, formada pela injeção e reação dos fluidos magmáticos de composição granitóide com os mármore calcíticos.
- Os principais minerais que ocorrem são granada grossulária, diopsídio, wollastonita, calcita, clinozoisita, plagioclásio, quartzo, titanita, magnetita, com presença de sulfetos de ferro e cobre.
- As análises químicas dos escarnitos estudados mostraram teores muito baixos de MgO e teores relativamente elevados de SiO₂, CaO e Al₂O₃. Isto mostra que os fluidos introduziram predominantemente SiO₂ e Al₂O₃ no mármore calcítico.
- As conclusões obtidas indicam que as paragêneses formadas em consequência da infiltração dos fluidos estabilizaram em temperaturas no intervalo de 400-500° C em condições relativamente redutoras e de baixa pressão de CO₂.

6. REFERÊNCIAS

- Almeida D.P.M., Zerfass H., Basei M.A., 1996. Mineralogia, geoquímica e novas idades para o vulcanismo ácido da Bacia do Camaquã In: Congresso Brasileiro de Geologia, 39, Salvador, 1996. Anais. Salvador, SBG, 2:19-21.
- Babinski, M., Chemale Jr, F., Hartmann, L. A., Van Schmus, W. R., & da Silva, L. C., 1996. Juvenile accretion at 750–700 Ma in southern Brazil. *Geology*, 24(5), 439-442.
- Bowman, J. R., 1998. Basic aspects and applications of phase equilibria in the analysis of metasomatic Ca-Mg-Al-Fe-Si skarns. *Mineralized Intrusion-Related Skarn Systems*. Mineralogical Association of Canada Short Course, 26, 1-49.
- Bucher, K., & Grapes, R., 2011. Metamorphic grade. In *Petrogenesis of Metamorphic Rocks* (pp. 119-187). Springer Berlin Heidelberg.
- Carvalho, P. F., 1932. Reconhecimento geológico do Estado do Rio Grande do Sul. Instituto Geológico e Mineralógico do Brasil, Rio de Janeiro, Boletim 66
- Chemale Jr., F., Hartmann, L.A., da Silva, L.C., 1995. Stratigraphy and tectonism of the Brasiliano Cycle in southern Brazil. *Commun. Geol. Surv. Namibia* 10, 151–166.
- Goldstein, Joseph, et al., 2012. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists. Springer Science & Business Media.
- Goni, J. C., 1962, Origine des roches ultrabasiques et serpentineuses du pre-cambrien de Rio Grande do Sul (Brésil). Mode de gisement et mineralization. *Bol. Esc. Geol. Porto Alegre*, 12: 1-89
- Hartmann, L. A., Philipp, R. P., Santos, J. O. S., & McNaughton, N. J., 2011. Time frame of 753– 680 Ma juvenile accretion during the São Gabriel orogeny, southern Brazilian Shield. *Gondwana Research*, 19(1), 84-99.
- Hartmann, L.A., Leite, J.A.D., da Silva, L.C., Remus, M.V.D., Mc-Naughton, N.J., Groves, D.I., Fletcher, I.R., Santos, J.O.S., Vasconcellos, M.A.Z., 2000. Advances in SHRIMP geochronology and their impact on understanding the tectonic and metallogenic evolution. *Aust. J. Earth Sci.* 47, 829–844.
- Hartmann, L.A., Nardi, L.V.S., Formoso, M.L.L., Remus, M.V.D., De Lima, E.F., Mexias, A.S., 1999. Magmatism and metallogeny in the crustal evolution of Rio Grande do Sul Shield, Brazil. *Pesquisas* 26 (2), 45–63, Porto Alegre.
- Hartmann, L.A., Remus, M.V.D., 2000. Origem e Evolução das Rochas Ultramáficas do Rio Grande do Sul desde o Arqueano até o Cambriano. In: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds.),

Geologia do Rio Grande do Sul. CIGO/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil, pp. 53–78.

Hoerlle, G. S. , 2013. Interações e reações entre fluidos magmáticos e mármore de Vila Nova do Sul, RS. Trabalho de Conclusão, Curso de Geologia IGeo-UFRGS.

Holler, F. J., Skoog, D. A., & Crouch, S. R., 2009. Princípios de análise instrumental. Bookman.

Kerrick, D. M., 1977. The genesis of zoned skarns in the Sierra Nevada, California. *Journal of petrology*, 18(1), 144-181.

Koppe, J.C., Hartmann, L.A., 1988. Geochemistry of the Bossoroca greenstone Belt, southernmost Brazil. *Geochim. Brasil.* 2 (2), 167–174.

Leite, J.A.D., Hartmann, L.A., McNaughton, N.J., Chemale Jr., F., 1998. SHRIMP U/Pb zircon geochronology of neoproterozoic juvenile and crustal-reworked terranes in southernmost Brazil. *Int. Geol. Rev.* 40, 688–705

Mange, M. A., & Morton, A. C., 2007. Geochemistry of heavy minerals. *Developments in sedimentology*, 58, 345-391.

Meinert, L. D., 1992. Skarns and skarn deposits. *Geoscience Canada*, 19(4).

Meinert, L.D., 1993. Igneous petrogenesis and skarn deposits: in (R.V. Kirkham, W.D.

Remus, M. V. D., 1990. Geologia e geoquímica do Complexo Cambaizinho, São Gabriel - RS. Dissertação de mestrado. PPGGEO-UFRGS, 267 p. Porto Alegre

Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., Formoso, M.L.L., 1993. Os padrões de Elementos Terras Raras (ETR) e a afinidade geoquímica komatiítica dos xistos magnesianos e rochas associadas do Complexo Cambaizinho, São Gabriel-RS. *Rev. Brasil. de Geociências* 23 (4), 370–387.

Remus, M.V.D., Macambira, M.B., Hartmann, L.A., Beilfuss, M., 2001. Crustal evolution of granitoids and gneisses from the Cambaizinho Belt, southern Brazil: review, new zircon Pb–Pb evaporation ages and Pb–Nd–Sr isotopes. In: *Proceedings of the III South American Symposium on Isotope Geology*, Pucon, Chile, CD-ROM.

Rollinson, Hugh R., 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman, UK. 352 pp. Co-published by J. Wiley & Sons. Inc. in the USA.

Ribeiro, M.; Bocchi, P.R.; Figueiredo F., Tessari, R. I., 1966, Geologia da quadricula de Caçapava do Sul, RS, Brasil. *DFPM, DNPM, Rio de Janeiro, Boletim*, 127: 1-200.

Saalmann, K., Remus, M. V. D., & Hartmann, L. A., 2006. Tectonic evolution of the Rio de la Plata cratonic margin. *Journal of South American Earth Sciences*, 21(3), 204-227.

Saalmann, K., Hartmann, L. A., Remus, M. V. D., Koester, E., & Conceição, R. V., 2005. Sm–Nd isotope geochemistry of metamorphic volcano-sedimentary successions in the São Gabriel Block, southernmost Brazil: evidence for the existence of juvenile Neoproterozoic oceanic crust to the east of the Rio de la Plata craton. *Precambrian Research*, 136(2), 159-175.

Sommer, C.A., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Figueiredo, A.M.G. & Pierosan. R., 2005. Potassic and Low- and High-Ti Mildly Alkaline Volcanism in the Neoproterozoic Ramada Plateau, Southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 18, p. 237-254.

Sommer, C. A., Lima, E. F. D., Pierosan, R., & Machado, A., 2011. Reoignimbritos e ignimbritos de alto grau do vulcanismo Acampamento Velho, RS: origem e temperatura de formação. *Revista Brasileira de Geociências*, 41(3), 420-435.

Santos, E.L., Ramgrab, G.E., Maciel, L.A., Mosmann, R., 1989. Mapa geológico do estado do Rio Grande do Sul, escala 1:1.000.000 e parte do Escudo Sul-Riograndense, escala 1:600.000.- Departamento Nacional da Produção Mineral, MME, Porto Alegre, Brasil.

Silva Filho, B. C., 1984. Geology of the polyphase deformed Precambrian Terrane of the Vila Nova region, State of Rio Grande do Sul, southern Brazil, Part I: Petrogenesis. *Acta Geológica Leopoldensia*, 17, pp. 35–152

Vernon, R. H., 2004. A practical guide to rock microstructure. Cambridge university press

7. APÊNDICES

7.1 Tabelas das análises de microsonda

Tabela 8: Composição da granada obtida com análises de microsonda.

Análise	4	5	6
SiO2	39,11	39,13	39,36
TiO2	0,24	0,21	0,82
Al2O3	20,37	20,48	20,52
Cr2O3	0,02	0,01	0
Fe2O3	2,59	2,57	2,67
FeO	5,2	5,48	1,52
MnO	0,59	0,71	0,15
MgO	0,13	0,13	0,1
CaO	31,63	31,44	35,22
Na2O	0	0,02	0
Total	99,93	100,22	100,41
Si	6,02	6,00	6,01
Ti	0,03	0,02	0,10
sum4	6,05	6,02	6,10
Al	3,70	3,70	3,69
V	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,30	0,30	0,31
sum6	4,00	4,00	4,00
Fe2	0,67	0,70	0,19
Mg	0,03	0,03	0,02
Ca	5,22	5,16	5,76
Mn	0,08	0,09	0,02
Na	0,00	0,01	0,00
sum8	6,00	6,00	6,00

Análise	4	5	6
Grossulária	86,97%	86,08%	96,01%
Piropo	0,52%	0,53%	0,41%
Almandina	11,17%	11,73%	3,24%
Espessartina	1,29%	1,55%	0,32%

Tabela 9: Composição da granada obtida com análises de microsonda.

Análise	7	8	9
SiO2	39,67	39,84	39,68
TiO2	0,84	0,72	0,84
Al2O3	20,6	20,58	20,76
Cr2O3	0,01	0	0
Fe2O3	2,36	2,61	2,28
FeO	0,89	1,31	1,25
MnO	0,1	0,14	0,11
MgO	0,11	0,14	0,11
CaO	35,53	35,36	35,43
Na2O	0,01	0,01	0
Total	100,16	100,74	100,49
Si	6,08	6,08	6,06
Ti	0,10	0,08	0,10
sum4	6,17	6,16	6,16
Al	3,72	3,70	3,74
V	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,29	0,30	0,26
sum6	4,00	4,00	4,00
Fe2	0,15	0,17	0,16
Mg	0,03	0,03	0,03
Ca	5,80	5,78	5,80
Mn	0,02	0,02	0,01
Na	0,00	0,00	0,00
sum8	6,00	6,00	6,00

Análise	7	8	9
Grossulária	97,38%	96,30%	96,64%
Piropo	0,42%	0,54%	0,45%
Almandina	1,91%	2,80%	2,67%
Espessartina	0,23%	0,31%	0,24%

Tabela 10: Composição da granada obtida com análises de microsonda.

Análise	10	11	12
SiO2	39,54	39,47	39,25
TiO2	0,21	0,24	0,21
Al2O3	21,57	21,32	20,72
Cr2O3	0,01	0	0
Fe2O3	1,36	1,65	2,18
FeO	2,93	3,3	4,91
MnO	0,16	0,18	0,92
MgO	0,19	0,17	0,14
CaO	34,34	33,95	31,72
Na2O	0,01	0	0
Total	100,34	100,32	100,09
Si	5,98	5,99	6,02
Ti	0,02	0,03	0,03
sum4	6,00	6,01	6,05
Al	3,84	3,81	3,75
V	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,16	0,19	0,25
sum6	4,00	4,00	4,00
Fe2	0,37	0,42	0,63
Mg	0,04	0,04	0,03
Ca	5,56	5,52	5,21
Mn	0,02	0,02	0,12
Na	0,00	0,00	0,00
sum8	6,00	6,00	6,00

Análise	10	11	12
Grossulária	92,72%	91,94%	86,90%
Piropo	0,71%	0,65%	0,57%
Almandina	6,18%	6,99%	10,50%
Espessartina	0,34%	0,39%	2,00%

Tabela 11: Composição do piroxênio obtida com análises de microsonda.

Análise	4	5	6	7
SiO₂	52,97	52,63	52,73	52,99
TiO₂	0,02	0,03	0,03	0,03
Al₂O₃	0,37	0,37	0,21	0,51
Cr₂O₃	0	0,01	0	0,03
Fe₂O₃	0,12	0,01	0,15	0
FeO	10,35	10,88	11,93	10,85
MnO	0,44	0,41	0,43	0,28
MgO	11,87	11,46	11,31	11,67
CaO	24,05	23,84	23,26	23,34
Na₂O	0,12	0,14	0,16	0,33
K₂O	0,01	0	0	0,01
Total	100,33	99,81	100,26	100,05
Si	1,99	2,00	2,00	2,00
P	0,00	0,00	0,00	0,00
Al_T	0,01	0,00	0,00	0,00
sum4	2,00	2,00	2,00	2,00
Al_O	0,01	0,01	0,01	0,02
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00
V	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe₃	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe₂	0,33	0,35	0,38	0,34
Mn	0,01	0,01	0,01	0,01
Mg	0,67	0,65	0,64	0,66
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,97	0,97	0,94	0,94
Na	0,01	0,01	0,01	0,02
K	0,00	0,00	0,00	0,00
sum6	2,00	2,00	2,00	2,00

Análise	4	5	6	7
XWo = Ca/Ca+Mg+FeT	49,35	49,37	48,04	48,58
XEn = Mg/Ca+Mg+FeT	33,89	33,02	32,50	33,80
XF_s = FeT/Ca+Mg+FeT	16,75	17,60	19,45	17,63
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabela 12: Composição do anfibólio obtida com análises de microsonda.

Análise	4	5	6	7
Na₂O	0,33	0,53	1,13	1,06
SiO₂	52,39	50,30	44,50	44,04
MgO	14,07	12,90	10,13	9,26
Al₂O₃	2,55	5,18	11,24	11,37
K₂O	0,18	0,37	1,14	1,22
CaO	12,47	12,40	12,07	11,85
TiO₂	0,05	0,07	0,30	0,38
MnO	0,27	0,30	0,32	0,30
FeO	15,00	15,46	16,96	18,04
Total	97,31	97,50	97,79	97,53
Valores Finais (wt%)				
MnO	0,27	0,31	0,32	0,30
Mn₂O₃	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	13,56	13,96	15,01	16,18
Fe₂O₃	1,60	1,67	2,17	2,07
H₂O+	2,06	2,05	2,01	2,00
Total	99,53	99,72	100,02	99,74
Espécies	actinolita	actinolita	actinolita	hornblenda magnésiana

Análise	4	5	6	7
Atribuições da Fórmula				
T (ideally 8 apfu)				
Si	7,650	7,371	6,627	6,612
Al	0,350	0,629	1,373	1,388
Ti	-	-	-	-
Fe3+	-	-	-	-
T subtotal	8,000	8,000	8,000	8,000
C (ideal: 5 apfu)				
Ti	0,006	0,008	0,034	0,043
Zr				
Al	0,089	0,267	0,600	0,624
Cr	-	-	-	-
Fe3+	0,175	0,185	0,243	0,233
Mn2+	0,011	0,013	0,006	
Fe2+	1,657	1,710	1,870	2,027
Mg	3,062	2,818	2,248	2,073
C subtotal	5,000	5,001	5,001	5,000
B (ideal: 2 apfu)				
Mn2+	0,023	0,025	0,035	0,039
Fe2+	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-
Ca	1,951	1,947	1,925	1,906
Sr				
Na	0,026	0,029	0,040	0,050
B subtotal	2,000	2,001	2,000	2,000
A (de 0 a 1 apfu)				
Ca	-	-	-	-
Na	0,067	0,121	0,287	0,260
K	0,033	0,069	0,216	0,234
A subtotal	0,100	0,190	0,503	0,494
O (não-W)	22,000	22,000	22,000	22,000
W (ideal: 2 apfu)				
OH	2,000	2,000	2,000	2,000
W subtotal	2,000	2,000	2,000	2,000
Sum T,C,B,A	15,100	15,192	15,504	15,494

Tabela 13: Composição do anfibólio obtida com análises de microsonda.

Análise	8	9	10
Na₂O	1,00	0,83	0,63
SiO₂	45,02	46,20	49,73
MgO	9,93	10,71	12,82
Al₂O₃	10,22	8,46	5,59
K₂O	1,03	0,89	0,44
CaO	12,08	12,28	12,26
TiO₂	0,32	0,30	0,09
MnO	0,32	0,33	0,33
FeO	17,48	17,04	15,17
Total	97,40	97,05	97,06
Valores Finais (wt%)			
MnO	0,32	0,33	0,33
Mn₂O₃	0,00	0,00	0,00
FeO	15,73	15,27	13,83
Fe₂O₃	1,94	1,97	1,48
H₂O+	2,01	2,02	2,05
Total	99,60	99,27	99,26
Espécies	hornblenda magnesiana	hornblenda magnesiana	actinolita

Tabela 14: Composição do anfibólio.

Análise	8	9	10
Atribuições da Fórmula			
T (ideally 8 apfu)			
Si	6,741	6,918	7,325
Al	1,259	1,082	0,675
Ti	-	-	-
Fe3+	-	-	-
T subtotal	8,000	8,000	8,000
C (ideal: 5 apfu)			
Ti	0,036	0,034	0,010
Zr			
Al	0,546	0,412	0,296
Cr	-	-	-
Fe3+	0,219	0,222	0,165
Mn2+	0,012	0,028	0,011
Fe2+	1,970	1,912	1,703
Mg	2,217	2,391	2,815
C subtotal	5,000	4,999	5,000
B (ideal: 2 apfu)			
Mn2+	0,029	0,014	0,030
Fe2+	-	-	-
Mg	-	-	-
Ca	1,938	1,970	1,935
Sr			
Na	0,033	0,016	0,035
B subtotal	2,000	2,000	2,000
A (de 0 a 1 apfu)			
Ca	-	-	-
Na	0,258	0,226	0,145
K	0,196	0,170	0,083
A subtotal	0,454	0,396	0,228
O (não-W)	22,000	22,000	22,000
W (ideal: 2 apfu)			
OH	2,000	2,000	2,000
W subtotal	2,000	2,000	2,000
Sum T,C,B,A	15,454	15,395	15,228

7.2 Tabela de mineralogia das análises de ICP

Tabela 15: Mineralogia das amostras analisadas por ICP.

VN03	calcita > grossulária > diopsídio > esmectita > quartzo > plagioclásio
VN12	plagioclásio > diopsídio > quartzo > actinolita > clinzoisita > hornblenda > calcita > titanita
VN13	calcita > grossulária > plagioclásio > diopsídio > clinzoisita > quartzo > titanita
MO14	calcita > plagioclásio > grossulária > diopsídio > esmectita > titanita