Composição isotópica de Sr, C e O e geoquímica de ETRs das rochas carbonáticas do Bloco São Gabriel, Rio Grande do Sul

Rossana Vicente GOULART¹, Marcus Vinícius Dorneles REMUS² & Rafael Souza dos REIS³

Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves,
 9.500, Bairro Agronomia, Caixa Postal 15.001, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: rossana.goulart@gmail.com.
 Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves,
 9.500, Bairro Agronomia, Caixa Postal 15.001, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: marcus.remus@ufrgs.br.
 Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, nº 9.500, Bairro Agronomia, Caixa Postal 15.001, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: marcus.remus@ufrgs.br.
 Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, nº 9.500, Bairro Agronomia, Caixa Postal 15.001, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: marcus.remus@ufrgs.br.

Recebido em 12/2011. Aceito para publicação em 04/2013. Versão online publicada em 06/09/2013 (*www.pesquisasemgeociencias.ufrgs.br*)

Resumo - O Bloco São Gabriel, localizado na zona central do embasamento cristalino do Rio Grande Sul, apresenta extensos registros do Neoproterozóico do Ciclo Brasiliano, contidos em complexos ígneos e metamórficos. Esses complexos também guardam registros sedimentares, com sequências carbonáticas metamorfisadas, cuja evolução tectônica é pouco conhecida. Por essa razão, buscou-se nesse trabalho investigar a origem e a evolução das rochas carbonáticas ocorrentes no Bloco São Gabriel por meio da caracterização geoquímica de elementos maiores, traço, ETR e isótopos de Sr, C e O. Para tanto, foram escolhidas como áreas de pesquisa no Bloco São Gabriel a Formação Passo Feio, o Complexo Cambaí e o Complexo Coxilha do Batovi. As rochas carbonáticas da Formação Passo Feio compreendem dolomita mármores impuros, as amostras do Complexo Cambaí, calcita mármores impuros e os litotipos do Complexo Coxilha do Batovi, mármores calcíticos e calcissilicáticos, alguns ricos em grafita e com percentuais de até 10% de quartzo demonstrando contribuição siliciclástica no protólito. Idades de zircões detríticos de clorita xistos associados com os mármores, obtidos em trabalhos anteriores, indicam um intervalo entre 770 – 700 Ma para a deposição dos carbonatos do Bloco São Gabriel. Os carbonatos da Formação Passo Feio sofreram dolomitização durante ou logo após a deposição, enquanto os carbonatos do Complexo Cambaí não foram afetados pela dolomitização. A geoquímica dos elementos traço e terras raras indica que os mármores analisados preservaram as composições isotópicas originais do protólito nos diferentes graus metamórficos: Complexo Coxilha do Batovi (grau baixo), Formação Passo Feio e Complexo Cambaí (grau médio). A análise integrada dos isótopos de Sr, C e O da Formação Passo Feio e do Complexo Cambaí revelou a preservação de valores isotópicos primários ou muito próximos da composição isotópica original. Na Formação Passo Feio os valores obtidos são: 0,7074 (87Sr/86Sr), -0,26‰ e 2,44‰ (δ13C_{PDB}) e -5,68‰ $(\delta^{18}O_{PDR})$. No Complexo Cambaí, estes valores são: 0,7069 $({}^{87}Sr/{}^{86}Sr)$, 5,75‰ $(\delta^{13}C_{PDR})$ e -11,64‰ $(\delta^{18}O_{PDR})$. Quando comparadas com a curva de variação da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e dos valores de δ¹³C e δ¹⁸O da água do mar ao longo do Neoproterozóico, verifica-se que os mármores da Formação Passo Feio e do Complexo Cambaí estão situados no intervalo entre 770 e 730 Ma. A contextualização dos dados isotópicos na cronologia dos eventos tectônicos reconhecidos no Bloco São Gabriel permitiu a estimativa de períodos de deposição das rochas carbonáticas da Formação Passo Feio entre 770 e 730 Ma, e entre 740 e 730 Ma para o Complexo Cambaí. Palavras-chave: Mármore, Bloco São Gabriel, isótopos de Sr, ¹³C e ¹⁸O; composições isotópicas primárias, Neoproterozóico, evento deposicional.

Abstract - C, SR AND O ISOTOPIC COMPOSITIONS AND REE GEOCHEMISTRY OF SÃO GABRIEL BLOCK CARBONATE RO-CKS, RIO GRANDE DO SUL. The São Gabriel Block, located in the central zone of the crystalline basement in the state of Rio Grande do Sul has extensive Neoproterozoic records of the Brasiliano Cycle, recorded in igneous and metamorphic complexes. These complexes also keep sedimentary records of metamorphosed carbonate successions whose tectonic evolution is poorly understood. Therefore, this study aimed to investigate the origin and evolution of carbonate rocks that occur in São Gabriel Block by geochemical characterization of major, trace, REE and Sr, C and O isotopes. Hence, Passo Feio Formation, Cambaí Complex and Coxilha do Batovi Complex were chosen as research areas. The Passo Feio Formation carbonate rocks consist of impure dolomite marbles. The Cambaí Complex samples are classified as impure calcite marbles. Coxilha do Batovi Complex samples include calcite and calc-silicate marbles, some of them with graphite, with quartz rates up to 10% showing the siliciclastic contribution to the protolith. Ages from detrital zircon of chlorite schists rocks from previous works indicate an interval between 770-700 Ma for carbonate deposition in São Gabriel Block. The carbonates from Passo Feio Formation were affected by dolomitization process during or early after its deposition, while the carbonates from Cambaí Complex were not affected by dolomitization. Trace elements and REE geochemistry of marbles indicate preservation of original composition of carbonate protoliths along different metamorphic grades; Coxilha do Batovi Complex (low grade), Passo Feio Formation and Cambaí Complex (medium grade). The integrated analysis of Sr, C and O isotopes from Passo Feio Formation and Cambaí Complex revealed the preservation of primary isotopic values or very close to the original isotopic composition. For the Passo Feio Formation the values are: 0,7074 (Sr⁸⁷/Sr⁸⁶), -0,26‰ and 2,44‰ ($\delta^{13}C_{pDB}$) and -5,68 ($\delta^{18}O_{pDB}$). For the Cambaí Complex, these values are: 0,7069 (Sr⁸⁷/Sr⁸⁶), 5,75 ($\delta^{13}C_{pDB}$) and -11,64 ($\delta^{18}O_{pDB}$). When compared with seawater Sr, C and O isotopes variations along the Neoproterozoic it appears that Passo Feio Formation and Cambaí Complex are situated in the range between 770 and 730 Ma. Based on these data it is suggested that the São Gabriel Block depositional event occurred between 770-700 Ma. The contextualization of isotopic data in the chronology of the tectonic events recognized in São Gabriel Block allowed estimation of periods of deposition of carbonate rocks of Passo Feio Formation between 770 and 730 Ma, and between 740 and 730 Ma for Cambaí Complex.

Keywords: marble, São Gabriel Block, Sr, ¹³C e ¹⁸O isotopes, primary isotopic compositions, Neoproterozoic, depositional event.

1 Introdução

O embasamento cristalino Pré-Cambriano do Rio Grande do Sul tem sido amplamente estudado ao longo das últimas décadas e os trabalhos realizados têm proporcionado avanços na compreensão da evolução do Escudo Sul-Rio-Grandense. Contudo, não há dados definitivos a respeito das rochas carbonáticas que ocorrem nas diversas unidades do embasamento.

Dentre os blocos tectônicos que compõem o embasamento cristalino do estado, o Bloco São Gabriel tem sua evolução tectonometamórfica atribuída a um ambiente de arco magmático cujos registros têm idade neoproterozóica e estão associados ao Ciclo Orogênico Brasiliano (Babinski *et al.*, 1996). O Bloco São Gabriel é composto pelas unidades estratigráficas Formação Passo Feio, Grupo Palma, no qual está inserido o Complexo Coxilha do Batovi, e Complexo Cambaí, bem como pelas rochas graníticas intrusivas sintectônicas e tardi a pós-tectônicas. As rochas carbonáticas que compõem as unidades do Bloco São Gabriel contêm um extenso registro de eventos, desde sua cristalização e diagênese até metamorfismo regional e hidrotermalismo.

Diversas pesquisas em nível global têm sido realizadas, especialmente nas duas últimas décadas, com o objetivo de extrair das rochas carbonáticas toda a riqueza de informações nelas contida. Trabalhos de referência, como a criação de uma curva padrão da composição dos isótopos de Sr, C e O da água do mar no Neoproterozóico, por meio da análise das composições primárias desses isótopos em carbonatos de diferentes localidades do mundo (Jacobsen & Kaufman, 1999), mostram algumas das informações mais importantes obtidas através da caracterização geoquímica e isotópica de rochas carbonáticas. Também merecem destaque os estudos de Knoll et al. (1986) e Knoll & Walter (1992), sobre isótopos de carbono e a estratigrafia do Proterozóico, os trabalhos de Veizer et al. (1997), sobre estratigrafia química e o potencial de detecção de eventos através de isótopos de Sr, os trabalhos de Kaufman et al. (1991) e Kaufman & Knoll (1995), sobre a variação do C no Neoproterozóico e sobre a composição dos carbonatos em sequências proterozóicas da Namíbia, bem como o estudo de Halverson et al. (2007), o qual aprimorou a curva de composição da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr no Neoproterozóico.

No Bloco São Gabriel, as rochas carbonáticas têm sido abordadas em dissertações de mestrado e artigos, frequentemente de maneira superficial, de forma complementar aos estudos sobre a evolução tectônica regional. Por essa razão, as rochas carbonáticas são mencionadas em diversos artigos sobre geoquímica e evolução tectônica do Rio Grande do Sul, mas comumente com apresentação de poucos dados geoquímicos a respeito das mesmas. Os trabalhos mais completos sobre esses litotipos no Estado consistem em duas dissertações de mestrado, a primeira de Lisboa (1977), sobre a caracterização das ocorrências de mármores na região de Pedra Branca, e a segunda de Schmitt (1995), sobre a evolução tectonometamórfica do Complexo Coxilha do Batovi, bem como no artigo de Bortolotto (1987), o qual sintetiza dados levantados em sua dissertação de mestrado focalizando a petrografia dos mármores de Caçapava do Sul.

Tendo em vista a carência de dados a respeito das rochas carbonáticas do embasamento do Rio Grande do Sul e a crescente disponibilidade e aplicabilidade de diversas técnicas analíticas, incluindo espectrometria de massa, buscou-se, por meio da caracterização geoquímica de elementos maiores, traço, ETR e isótopos, investigar a origem e a evolução das rochas carbonáticas distribuídas na Formação Passo Feio, no Complexo Cambaí e no Complexo Coxilha do Batovi.

2 Áreas de estudo

A área focalizada neste trabalho situa-se na porção oeste do Escudo Sul-Rio-Grandense e é conhecida como bloco, domínio ou ainda terreno São Gabriel.

2.1 O Bloco São Gabriel

O Bloco São Gabriel foi definido inicialmente por Jost & Hartmann (1984) como um domínio geotectônico que apresenta importantes registros do Ciclo Brasiliano no Escudo Sul-Rio-Grandense (Fig. 1). O referido domínio é limitado a norte e a oeste pelas rochas sedimentares da Bacia do Paraná, a leste pelo Cinturão Porongos e a sul pelo Bloco Taquarembó, o qual contém rochas granulíticas arqueanas e paleoproterozóicas. Os blocos São Gabriel e Taquarembó estão separados por uma faixa de lineamentos paralelos e subparalelos de direção NW-SE, com extensão de cerca de 70 km, denominada Lineamento de Ibaré.

Ao longo da década de 90, foram propostos alguns modelos de evolução do embasamento pré-cambriano do Rio Grande do Sul. Entre os trabalhos publicados nessa década destaca-se Fernandes et al. (1992), onde os autores propõem que a evolução do Escudo Sul-Rio--Grandense teria ocorrido ao longo do Cinturão Dom Feliciano, composto por associações petrotectônicas originadas pela convergência entre os crátons do Rio de La Plata (Complexo Santa Maria Chico) e Kalahari. Nesse contexto, o Bloco São Gabriel é compreendido pela Associação de Arco Magmático II (AAM II), equivalente ao Complexo Cambaí, e por uma Associação de Bacia Marginal (ABM), que inclui a Formação Passo Feio e a sequência vulcano-sedimentar do Complexo Cambaí, intrudidas por granitóides sin-transcorrentes e pós-tectônicos. A AAM II teria se formado durante o fechamento da bacia marginal, com preservação de fragmentos de crosta oceânica dessa bacia e formação de um grande volume de magma ao longo da margem continental ativa, cujas idades U-Pb em zircão, obtidas em anfibolitos, são de 737±7 Ma e em torno de 722 Ma, em granitóides orogênicos (Leite et al., 1998).

Outro modelo relevante foi proposto por Chemale *et al.* (1995), no qual o Bloco São Gabriel, parte do Cinturão Tijucas aflorante no Rio Grande do Sul, teria sido formado pela acreção de rochas crustais juvenis do Complexo Cambaí e da sequência vulcano-sedimentar do Supergrupo Vacacaí, onde estariam inseridos a Formação Passo Feio e o Complexo Coxilha do Batovi. As rochas crustais juvenis são atribuídas a um ambiente de arco magmático. A acreção é associada ao evento tectônico São Gabriel, cujo pico metamórfico teria ocorrido entre 753 \pm 2 Ma (Machado *et al.*, 1990) e 704 \pm 13 Ma (Chemale *et al.*, 1994a), durante o Ciclo Brasiliano.

Entre os estudos geocronológicos realizados nos litotipos do Bloco São Gabriel, destacam-se os trabalhos de Machado *et al.* (1990) e Remus *et al.* (1999; 2000), que estabeleceram idades geocronológicas entre 770 e 700 Ma para o magmatismo e metamorfismo, respectivamente, das rochas metavulcânicas e metassedimentares do bloco. Já os trabalhos de Leite *et al.* (1998), Babinski *et al.* (1996) e Remus *et al.* (2001) contribuíram para o estabelecimento de idades de magmatismo entre 700 a 880 Ma, para gnaisses e granitóides, e de 700 Ma para o metamorfismo mais recente do Bloco São Gabriel. Esses dados são importantes para a determinação dos limites máximos e mínimos do período de deposição das rochas carbonáticas abordadas nesse estudo.

Uma das pesquisas mais recentes a respeito do Bloco São Gabriel foi publicada por Saalmann *et al.* (2006) sugerindo que a evolução tectônica dessa área teria iniciado com a formação de um arco intra-oceânico, correspondente à Formação Passinho (880 Ma), ocasionado por uma subducção ocorrente a leste, seguida pela acreção desse arco à margem leste do Cráton Rio de La Plata. A seguir, teria ocorrido uma subducção subsequente a oeste, datada de 850 a 700 Ma, sob o bloco formado pelo Cráton Rio de la Plata e pelo arco oceânico a ele amalgamado. Essa subducção teria proporcionado o desenvolvimento de uma margem continental ativa, ao longo da qual os litotipos correspondentes à Formação Passo Feio, base do Grupo Palma, teriam sido depositados, provavelmente nas regiões de ante-arco (forearc) e de retro-arco (backarc). O estágio final da evolução tectônica do Bloco São Gabriel tem idade de 700 Ma e consiste na colisão oblígua do Cráton Rio de la Plata com a margem passiva, atribuída ao Cinturão Metamórfico Porongos e ao gnaisse Encantadas. No entanto, os autores ressaltam que a referida colisão pode ter ocorrido também durante o evento Dom Feliciano, entre 630 e 600 Ma. Em ambas as hipóteses, o Bloco São Gabriel representa uma zona de colisão entre dois crátons: Rio de La Plata e Encantadas.

2.1.1 Formação Passo Feio

A Formação Passo Feio está localizada no entorno do Granito Caçapava e trata-se de uma sequência vulcano-sedimentar metamorfisada. Essa sequência é composta por xistos pelíticos, mármores, filitos, quartzitos, metaconglomerados, rochas calcissilicáticas e anfibolitos (Ribeiro *et al.*, 1966; Bitencourt, 1983). De forma subordinada, também ocorrem metabasaltos e xistos magnesianos (Remus *et al.*, 2000).

Quanto à geocronologia dessa formação, os primeiros dados foram publicados por Soliani (1986) e mostraram idades K/Ar entre 556 Ma, obtidas em muscovitas de quartzitos e atribuídas à idade de resfriamento do evento metamórfico, e 666 Ma, em microdioritos (rocha total), relativos à idade de cristalização magmática dessas rochas. Posteriormente, Remus et al. (2000) apresentaram dados de U-Pb obtidos por SHRIMP em zircões detríticos, oriundos de albita--muscovita-clorita xistos, equilibrados no fácies xisto verde, a uma temperatura aproximada de 400 – 450°C, os quais revelaram idades ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb de 2053 ± 46 Ma, atribuídas à cristalização metamórfica da rocha fonte equilibrada no fácies granulito, cuja área fonte sugerida é o Complexo Granulítico Santa Maria Chico. No mesmo trabalho, também foi apresentado um diagrama concórdia com idades ²⁰⁶Pb/²³⁸U entre 908 e 774 Ma, obtidas de zircões concordantes, as quais são atribuídas ao apagamento parcial dos registros dos zircões detríticos durante o evento metamórfico de 700 Ma.

2.1.2 Complexo Cambaí

O Complexo Cambaí é constituído por gnaisses de composição monzogranítica, granodiorítica, diorítica, tonalítica e trondhjemítica, intercalados com anfiboli-



Figura 1. Mapa geológico regional do Bloco São Gabriel. A) Mapa geotectônico esquemático mostrando o contexto regional do Bloco São Gabriel no Escudo Sul-Rio-Grandense (modificado de Remus *et. al.*, 2000). B) Mapa geológico das regiões de Caçapava do Sul, Vila Nova do Sul e São Gabriel inseridas no Bloco São Gabriel. Compilado a partir das Folhas de Uruguaiana (SH 21) e Porto Alegre (SH 22) disponibilizadas online pela CPRM.

tos, metaultramáficas e mármores, todos metamorfisados na fácies anfibolito (Chemale *et al.*, 1995). Esse complexo está situado nas zonas central e oeste do Bloco São Gabriel e é intrusivo no Grupo Palma. Os mármores ocorrem como lentes em uma sequência metavulcano-sedimentar (Complexo Cambaizinho), a qual foi intrudida por granitóides do Complexo Cambaí, com metamorfismo sintectônico.

As rochas plutônicas apresentam assinaturas geoquímicas cálcio-alcalinas e são interpretadas como oriundas de um arco magmático (Chemale *et al.*, 1995 e Babinski *et al.*, 1996). Quanto à geocronologia dessa unidade, Leite *et al.* (1998) apresentaram idades U-Pb em zircão obtidas por meio de SHRIMP de 750 a 700 Ma, entre as quais uma datação de 704 ± 13 Ma, obtida em dioritos da região de Vila Nova do Sul, na qual foram coletados os mármores analisados no presente estudo.

2.1.3 Complexo Coxilha do Batovi

O Complexo Coxilha do Batovi é composto por sequências metavulcano-sedimentares, nas quais estão inclusos metapsamitos calcíferos, arcoseanos e quartzíticos, metapelitos, mármores calcíticos, mármores dolomíticos silicáticos, brechas dolomíticas, metavulcânicas e metavulcanoclásticas, localizados na extremidade oeste do Bloco São Gabriel, ao longo de uma faixa de 10 km x 2 km (Schmitt, 1995). Esses litotipos estão reunidos em três associações de fácies distintas, as quais formam as sequências vulcano-sedimentares identificadas no complexo. Quanto à evolução tectônica dessas rochas, Schmitt (1995) identificou duas fases de deformação sobre esses litotipos: a primeira de empurrão e a segunda de transcorrência e dobramento. A primeira fase de deformação corresponde ao pico térmico indicativo de um metamorfismo regional de baixo grau, fácies xisto-verde inferior. O pico metamórfico desse evento, segundo Schmitt (1995), foi responsável pela homogeneização isotópica do sistema Rb-Sr, para a qual foi obtida a idade de 669 ± 13 Ma a partir de análises de rocha total em metapsamitos e mármores grafitosos. Essa idade foi obtida por meio de um diagrama isocrônico com 4 pontos analíticos (Schmitt et al., 1994).

3 Materiais e métodos

A abordagem metodológica empregada nesse trabalho compreende a investigação geoquímica de rochas carbonáticas de unidades litoestratigráficas já mapeadas no Bloco São Gabriel. Inicialmente, foi realizada a análise petrográfica das amostras. Nessa etapa, além da descrição dos aspectos texturais das mesmas, também foi feita a quantificação das assembleias minerais, por meio da análise modal das lâminas petrográficas. Os estudos geoquímicos foram efetuados através de análises de rocha total de elementos maiores, traço e ETR, enquanto os estudos isotópicos foram desenvolvidos por meio da análise da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$, e dos parâmetros $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C.$

Os elementos maiores, traço e ETR, bem como os óxidos, foram analisados por meio de ICP-MS (*Inductevely Coupled Plasma Mass Spectrometry*), no laboratório Acme Labs, Vancouver. O limite de detecção é de 0,02% para os elementos maiores e varia entre 0,02 e 0,1 ppm, para os elementos traço. Os limites de detecção para o Fe, Mg, Ca, Mn e Sr são, respectivamente, 0,02% para os três primeiros, 2 ppm (Mn) e 1 ppm (Sr). O limite de detecção médio dos óxidos é de 0,01%. O carbono total e o S foram analisados por meio de um forno de indução LECO.

Os isótopos de Sr foram analisados no Laboratório de Geologia Isotópica (LGI) do Instituto de Geociências da UFRGS. As análises compreenderam a determinação da composição isotópica do Sr por meio de espectrometria de massa. A abertura das amostras foi executada segundo os métodos de dissolução para análises de rocha total propostos por Bailey *et al.* (2000), e os lixiviados obtidos foram analisados em espectrômetro de massa de ionização termal (TIMS) VG Sector 54 multicoletor.

A abertura das amostras foi feita a partir do pó de rocha total, inicialmente pesado em balança de precisão. A digestão ácida compreendeu um primeiro ataque com 2 ml água bidestilada, para dissolução do Sr solúvel em água. Posteriormente, foram efetuados 2 ataques ácidos, a frio, com ácido acético, 5 ml a 20%, para dissolução do Sr presente nos carbonatos. O material dissolvido nos lixiviados foi devidamente pesado e desenvolvida a extração do Sr dos mesmos em colunas com ácido clorídrico a 2,5 N. Em seguida, foram analisadas as razões dos isótopos de Sr de todas as soluções obtidas, a fim de verificar o fracionamento dos mesmos nos minerais que compõem a rocha total. O resíduo final não foi analisado por se considerar que se trata do Sr contido nos silicatos e demais minerais, cujo equilíbrio químico ocorreu durante o metamorfismo ou eventos posteriores ao mesmo.

As análises isotópicas de C e O foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) do Departamento de Geologia da UFPR. Os resultados foram obtidos por espectrometria de massa de razões isotópicas (IRMS) de amostras de rocha total em Espectrômetro Thermo Delta V Advantage/GasBench II. No mesmo laboratório, também foi executada a quantificação do percentual de calcita e dolomita das rochas por meio de análise termogravimétrica e térmica-diferencial simultâneas (TGA-DTA) em equipamento Mettler--Toledo TGA/SDTA851e. O procedimento foi efetuado com 150µl de Al₂O₃ em rampa de 300°C-1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de CO₂ - (100ml/min).



Figura 2. Aspecto em afloramentos e fotomicrografias dos mármores da Formação Passo Feio: (A) Mármore maciço, com baixo percentual de sílica; (B) Fotomicrografia da amostra BSG 01 com textura granoblástica poligonal formada pelos grãos de dolomita; (C) Mármore esverdeado rico em talco e tremolita; (D) Fotomicrografia da amostra BSG 02 com textura granoblástica e presença de tremolita e dolomita; (E) Mármore bandado; (F) Fotomicrografia da amostra BSG 05 com bandas escuras compostas por tremolita e talco e bandas félsicas compostas por carbonatos. Todas as fotomicrografias foram feitas em luz polarizada e com aumento de 25 x.

4 Resultados

4.1 Amostragem e análise petrográfica

Os mármores da Formação Passo Feio e dos Complexos Cambaí e Coxilha do Batovi ocorrem sob a forma de estratos acamadados e lentes, com diferentes controles estruturais. Os litotipos da Formação Passo Feio foram amostrados em pedreiras, ao longo de patamares cujo controle composicional é determinado pelas intrusões de diques e sills de rochas máficas e granitóides. No Complexo Cambaí, as amostras foram coletadas em lentes aflorantes em meio aos gnaisses. Por fim, no Complexo Coxilha do Batovi, as amostras foram obtidas ao longo de um patamar de uma pedreira desativada e em lajeados aflorantes em drenagens. Foi evitada a amostragem em setores que mostravam sinais visíveis da influência de fluidos derivados de intrusões ou de zonas de falha.

Os mármores da Formação Passo Feio são representados por 16 amostras, coletadas na região sudeste do município de Caçapava do Sul, nas localidades de Coronel Linhares (amostras BSG 01, BSG 02 e BSG 03), pedreira Vigor (amostras BSG 04, 05 e 06), pedreira Dagoberto Barcelos (amostras BSG 07, 08, 09, 10, 22, 23 e 24) e pedreira Razera (amostras BSG 25, 26 e 27).



Figura 3. Aspecto em afloramentos e fotomicrografias dos mármores do Complexo Cambaí e do Complexo Coxilha do Batovi. Todas as fotomicrografias foram feitas em luz polarizada e com aumento de 25 x. Complexo Cambaí: (A) Mármore branco, maciço; (B) Fotomicrografia da amostra BSG 11 mostrando textura granoblástica, carbonatos com granulação grossa e deformação plástica das maclas; (C) Mármore branco, maciço, com baixo percentual de silicatos; (D) Fotomicrografia da amostra BSG 15 com carbonatos de granulação grossa (8 mm de diâmetro) e textura granoblástica. Complexo Coxilha do Batovi: (E) Afloramento de mármore preto, rico em grafita, em pedreira desativada; (F) Fotomicrografia da amostra BSG 16 com presença de agregados de carbonatos e quartzo em meio à grafita e foliação marcada pela mesma; (G) Afloramento de mármore preto, bandado, rico em grafita ao lado de mármore cinza claro, com predomínio de calcita e sem grafita; (H) Fotomicrografia da amostra BSG 18 com textura granoblástica muito fina e agregados de quartzo e carbonatos de granulação grossa.

Esses mármores ocorrem frequentemente associados a diques e sills de rochas máficas e granitóides, contemporâneos ao Granito Caçapava. Ainda que amostrados os litotipos mais distais em relação às intrusões, são verificados desde mármores maciços, de cor branca, mármores maciços de cor esverdeada, em razão da presença de talco, serpentina e/ou tremolita, litotipos com acamadamento ligeiramente preservado, em razão da substituição por minerais metamórficos silicáticos, até mármores bandados (Fig. 2A, Fig. 2C e Fig. 2E).

Quanto à composição mineral, essas amostras apresentam paragêneses com dolomita, calcita, talco, tremolita, diopsídio, olivina, serpentina e clorita. Nos mármores brancos, maciços, a composição chega a 98% de dolomita e a textura dos mesmos é granoblástica poligonal (Fig. 2B). Os litotipos com maior percentual de silicatos apresentam textura granoblástica com contatos interdigitados. Nessas amostras, são comuns as bordas de reação associadas à dissolução e substituição dos carbonatos, como a do talco nos grãos de dolomita ao longo das suas maclas. São comuns também os agregados de subgrãos de carbonatos, característicos de recristalização (Fig. 2D). Já nos litotipos bandados ou com acamadamento ligeiramente preservado, as bandas mais escuras são compostas predominantemente por tremolita e talco, enquanto as bandas félsicas são compostas por grãos e subgrãos de dolomita e calcita (Fig. 2F).

Os litotipos representativos do Complexo Cambaí compreendem 4 amostras (BSG 11, 13, 14 e 15), coletadas na pedreira Mônego, localizada na região noroeste do município de Vila Nova do Sul. Nessa localidade, os mármores ocorrem intrudidos por granitóides, sob a forma de lentes (Fig. 3A). As amostras coletadas no local variam desde mármores maciços e brancos, predominantes na jazida (Fig. 3C), até mármores bandados de cor acinzentada.

Quanto à composição mineral dessas rochas, a calcita predomina amplamente sobre a dolomita e os minerais silicáticos e ocorre com granulação média e grossa (Fig. 3B). Entre os silicatos ocorrem talco, tremolita, serpentina, granada e quartzo. A textura dessas rochas é granoblástica, formada por grãos subédricos a anédricos de calcita, com contatos interdigitados, e por vezes granoblástica poligonal, com grãos subédricos a euédricos e contatos retos (Fig. 3D). Outra textura marcante é o aspecto ondulado das maclas da calcita evidenciando deformação plástica dos carbonatos. Os minerais silicáticos, em especial o quartzo, ocorrem sob a forma de agregados com granulação média e fina, ao longo dos contatos intergranulares, indicando que se trata de uma cristalização posterior ao evento metamórfico.

O Complexo Coxilha do Batovi foi representado por 5 amostras, duas coletadas em uma pedreira desativada e as outras três ao longo de duas drenagens situadas na região sudoeste do município de São Gabriel. As amostras coletadas na pedreira desativada compreendem brecha de falha (BSG 19) e mármore bandado, de cor preta (BSG 16), devido ao elevado percentual de grafita (Fig. 3E). Na primeira drenagem, foi observado o contato entre mármores grafitosos (BSG 17), de cor preta, e mármores de cor cinza claro (BSG 18), sem grafita (Fig. 3G). Na segunda drenagem, foi coletado mais um exemplar de mármore grafitoso (BSG 20).

Quanto à composição mineral, essas amostras apresentam paragêneses com grafita, calcita, quartzo e minerais opacos. Nos mármores pretos, a composição chega a 21% de grafita e observa-se uma foliação marcada pela orientação desse mineral com agregados de quartzo e carbonatos de granulação fina (Fig. 3F). O litotipo de cor cinza claro possui paragênese com calcita, quartzo e minerais opacos. Nessas amostras, predomina uma textura granoblástica muito fina, com agregados de quartzo e carbonatos de granulação grossa (Fig. 3H).

4.2 Elementos maiores

A geoquímica dos elementos maiores é baseada nas análises de 24 amostras de mármores; 16 da Formação Passo Feio, 4 do Complexo Cambaí e 4 do Complexo Coxilha do Batovi (Tab. 1). De acordo com o sistema SiO₂-CaO-MgO (Bucher & Frey, 1994), os litotipos da Formação Passo Feio são classificados como dolomita mármores, as amostras do Complexo Cambaí como calcita mármores e os exemplares do Complexo Coxilha do Batovi como mármores calcissilicáticos, correspondentes às amostras BSG 16 e 18, e calcita mármores, representados pelas amostras BSG 17 e 20 (Fig. 4A).

Os teores de CaO dos dolomita mármores (média de 31,78%), são inferiores aos dos calcita mármores (média de 51,80%). Nos mármores calcissilicáticos o valor médio de 25,90%, é ainda mais baixo. Os teores de MgO nos dolomita mármores (média de 20,64%), e nos calcita mármores (média de 1,78%) são completamente distintos. Nos mármores calcissilicáticos o valor médio é de 9,88%.

As razões de Mg/Ca nos calcita mármores variam entre 0,004 e 0,1 (média de 0,03), enquanto nos dolomita mármores a variação é de 0,49 a 0,58 (média de 0,56). Nos mármores calcissilicáticos, essa razão encontra-se entre 0,15 e 0,55 com média de 0,35. A razão Mg/Ca encontrada nos dolomita mármores é inferior à da dolomita estequiométrica (0,62) indicando que se trata de recristalização a partir da calcita.

Quanto aos teores de SiO₂, nos dolomita mármores os mesmos variam entre 0,79 e 10,11%, (média de 3,36%), nos calcita mármores situam-se entre 0,53 e 7,25% (média de 3,22%), enquanto nos mármores silicosos são da ordem de 23,20 e 31,34% (média de 27,27%). Já os teores de Na₂O e K₂O são inferiores a 1% em todas as amostras analisadas, com exceção da amostra BSG 16, de composição calcissilicática, cujo teor de K₂O de é 1,74%. Os valores de Al₂O₃ também são inferiores a 1% na maioria dos litotipos.

Em relação ao Fe_2O_3 , os mármores calcissilicáticos apresentam teor médio de 1,36%, enquanto os litotipos calcíticos têm teor médio de 0,41%. Nos dolomita mármores o teor médio de Fe_2O_3 é de 0,16%. Quanto ao conteúdo de MnO, os mármores calcissilicáticos apresentam um valor médio de 0,03%, os calcita mármores de 0,02%, e os dolomita mármores de 0,017%. Por sua vez, as concentrações de Mn apresentam valor médio de 208 ppm (mín. 145 e máx. 272 ppm) nos mármores calcissilicáticos, de 110 ppm (mín. 31 e máx. 299 ppm) nos calcita mármores, e de 108 ppm (mín. 56 e máx. 243 ppm) nos dolomita mármores. 4.3 Comportamento dos elementos maiores nas fases sólidas

Para a caracterização geoquímica dos litotipos estudados, além da investigação das concentrações dos elementos nas rochas, é necessária a avaliação da distribuição desses componentes sob a forma de óxidos nas assembleias minerais. Entre os mármores estudados, as relações entre os óxidos CaO, MgO, SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃ e as suas distribuições nos minerais fornecem informações importantes a respeito dos processos registrados nesses litotipos.

A relação entre CaO e MgO nos dolomita mármores é bastante homogênea, com valores próximos de 30% para o CaO e de 20% para o MgO (Fig. 5A). Esses óxidos compõem predominantemente a dolomita, mineral que constitui entre 76 e 98% desses litotipos, enquanto a calcita compõe no máximo 9% do volume de algumas dessas amostras (Fig. 4C). Nos calcita mármores, os teores de CaO são próximos de 55%, com menos de 5% de MgO (Fig. 5A), proporção essa que é corroborada pelos percentuais de calcita, os quais variam entre 90 e 100%, com dolomita inferior a 3% (Fig. 4C). Nesses exemplares o MgO também compõe o talco e a tremolita. A exceção observada é a amostra BSG 17, com cerca de 6% de MgO e 40% de CaO, cuja composição mineral contém 20% de grafita (Fig. 4B e Fig. 4C). Entre os litotipos calcissilicáticos, a amostra BSG 16 é composta por 6% de MgO e 30% de CaO distribuídos, respectivamente, na calcita e na dolomita (60% do volume da amostra) e nos minerais opacos (4% do volume); o volume restante da amostra é constituído por 21% de grafita e 15% de quartzo (Fig. 4C). A amostra BSG 18, com 20% de CaO e 14% de MgO, apresenta distribuição semelhante à da amostra BSG 16: o CaO compõe a calcita (71% do volume da amostra), e o MgO está associado aos minerais opacos (1% da amostra); os 28% restantes são constituídos por quartzo.

Tabela 1. Concentrações dos principais óxidos, do Sr e do Mn e valores das razões Mg/Ca, Mn/Sr e Rb/Sr de mármores Neoproterozóicos do Bloco São Gabriel.

		CaO	MgO	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	K ₂ 0	Na ₂ O	$P_{2}O_{5}$	Sr	Mn	Mg/Ca	Mn/Sr	Rb/Sr
	Amostra	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm			
		0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	1	2			
						Do	lomita n	nármores						
	BSG 01	31,56	21,1	2,93	0,13	0,13	0,02	0,02	<0,01	60	90	0,59	1,5	0
	BSG 02	31,45	20,63	3,91	0,31	0,3	0,09	0,02	0,01	51	132	0,58	2,59	0,04
	BSG 03	30,98	19,44	10,11	0,71	0,29	0,23	0,04	0,02	71	118	0,55	1,66	0,06
	BSG 04	30,64	19,95	9,64	0,06	0,23	0,01	0,02	<0,01	57	150	0,57	2,63	0
0	BSG 05	32,04	21,14	0,91	0,16	0,09	0,06	<0,01	<0,01	41	79	0,58	1,93	0,03
Feic	BSG 06	31,3	20,77	3,85	0,08	0,19	0,03	0,01	<0,01	43	117	0,58	2,72	0,01
ISSO	BSG 07	32,07	20,62	3,94	0,04	0,07	0,02	0,01	<0,01	36	83	0,58	2,31	0,01
o Pa	BSG 08	32,08	20,78	3	0,07	0,09	0,04	0,01	<0,01	38	56	0,57	1,47	0,02
ıaçã	BSG 09	31,89	21,12	4,14	0,07	0,11	0,03	<0,01	<0,01	38	62	0,57	1,63	0,01
Form	BSG 10	31,85	21,16	1,1	0,04	0,13	0,01	<0,01	<0,01	30	64	0,57	2,13	0,01
	BSG 22	33,38	19,2	1,87	0,17	0,21	0,03	0,03	<0,01	78	243	0,49	3,12	0,01
	BSG 23	31,83	21,14	0,79	0,07	0,09	0,04	<0,01	<0,01	51	60	0,57	1,18	0,03
	BSG 24	31,73	20,92	1,09	0,07	0,16	0,03	<0,01	<0,01	32	134	0,57	4,19	0,02
	BSG 25	31,83	20,51	4,08	0,1	0,16	0,06	0,02	<0,01	44	185	0,54	4,2	0,02
	BSG 26	31,94	20,73	2,32	0,06	0,12	0,03	<0,01	<0,01	39	100	0,55	2,56	0,01
	BSG 27	31,92	21,07	1,7	0,06	0,11	0,03	<0,01	<0,01	36	61	0,55	1,69	0,01
						C	alcita má	ármores						
exo aí	BSG 11	55,07	0,38	0,65	0,18	0,11	0,06	<0,01	0,03	1783	52	0	0,03	0
nple	BSG 13	55,53	0,6	0,53	0,18	0,07	0,02	0,01	0,05	980	31	0,01	0,03	0
CO	BSG 14	52,39	0,83	3,32	1,15	0,94	0,15	0,04	0,09	1195	299	0,01	0,25	0
	BSG 15	55,41	0,38	0,63	0,11	0,12	0,02	<0,01	0,05	1503	57	0	0,04	0
ha	BSG 17	41,36	6,59	6,78	1,38	0,88	0,54	0,01	<0,01	163	141	0,12	0,87	0,11
oxill vi	BSG 20	51,01	1,9	3,4	0,61	0,36	0,18	0,08	0,01	127	80	0,03	0,63	0,05
xo C 3ato						Márm	ores calo	cissilicátio	cos					
aple: do F	BSG 16	31,36	5,87	23,2	4,53	1,69	1,74	0,02	0,03	73	145	0,16	1,99	0,76
Con	BSG 18	20,45	13,89	, 31,34	0,7	1,03	, 0,16	0,03	<0,01	92	272	0,55	2,96	0,05
			-											



Figura 4. A) Diagrama SiO₂-CaO-MgO (Bucher & Frey, 1994). Campos 1A, 1B e 1C: mármores dolomíticos a calcítico-dolomíticos. Campos 2A e 2B: mármores calcissilicáticos; B) Diagrama triangular calcita-dolomita-outros (demais fases sólidas) gerado a partir da quantificação modal dos minerais; C) Diagrama quantitativo das fases sólidas dos mármores analisados. O eixo y apresenta os percentuais de cada fase mineral, enquanto no eixo x estão representadas as amostras em ordem crescente de numeração. Minerais ocorrentes em quantidades-traço, tais como plagioclásio, biotita e demais silicatos, não foram discriminados no gráfico.

Em razão do percentual de grafita das amostras BSG 16 (21%), BSG 17 (20%) e também da amostra BSG 20 (5%), bem como do percentual de quartzo das amostras BSG 16 (15%), BSG 17 (5%) e BSG 18 (28%), essas rochas podem ser classificadas petrograficamente como quartzo-grafita-calcita mármore (BSG 16), quartzo-grafita-calcita mármore (BSG 17), quartzo-calcita mármore (BSG 18) e grafita-calcita mármore (BSG 20).

A relação entre SiO_2 e CaO também é bastante homogênea entre os diferentes grupos químicos estudados (Fig. 5B). Os dolomita mármores possuem teores de CaO em torno de 30%, distribuídos na dolomita, e de SiO₂ inferiores a 5% de modo geral, associados aos minerais silicáticos (talco, tremolita, serpentina, clorita, diopsídio e olivina), os quais somam de 1 a 16% do conteúdo total das amostras (Fig. 4C). Nos calcita mármores são identificados comportamentos distintos entre o Complexo Cambaí e o Complexo Coxilha do Batovi. Os teores de CaO variam em torno de 55% no Complexo Cambaí, e entre 41 e 51% no Complexo Coxilha do Batovi (Fig. 5B) compondo a calcita e a dolomita. Já os teores de SiO, variam de acordo com a origem das amostras: no Complexo Cambaí, em geral, são inferiores a 1% e compõem o quartzo (2 a 3% do volume de algumas amostras) e alguns minerais silicáticos como tremolita, talco e serpentina (1,5% do volume). No Complexo Coxilha do Batovi, a distribuição de SiO₂ está associada diretamente ao quartzo, que constitui 4 e 5% do volume total das amostras. Nos mármores calcissilicáticos, o CaO, 20% na amostra BSG 18 e 30% na BSG 16, e o SiO₂, 31% na BSG 18 e 23% na BSG 16, são distribuídos na calcita, em menor quantidade na dolomita, e no quartzo, o qual compõe 15 e 28% das amostras (Fig. 4B e Fig. 4C).

Goulart et al.

Tabela 2. Concentra	ções de ETRs nos mármores	neoproterozóicos do Bloco	São Gabriel. Valores em ppm.
---------------------	---------------------------	---------------------------	------------------------------

Amostras	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
BSG 01	0,8	1,26	0,2	0,6			0,1		0,1					
BSG 02	1,3	2,31	0,3	1,1	0,3		0,3		0,2				0,1	
BSG 03	1,9	4,04	0,5	1,9	0,4		0,2		0,2		0,1		0,2	
BSG 04	0,6	0,96	0,2	0,6	0,1									
BSG 05	0,9	1,3	0,1	0,5	0,1									
BSG 06	0,6	0,71	0,2	0,3										
BSG 07	0,5	0,65		0,2										
BSG 08	0,6	0,97	0,2	0,4										
BSG 09	0,6	0,71	0,1	0,5										
BSG 10	0,5	0,85	0,1	0,4			0,1							
BSG 11	0,6	1,23	0,1	0,7	0,2		0,2		0,1					
BSG 13	0,5	0,79	0,2	0,4	0,2		0,1		0,2				0,1	
BSG 14	3,3	7,62	0,9	4,7	1	0,2	1,1	0,1	0,8	0,2	0,5		0,6	
BSG 15	0,7	1,44	0,2	0,7	0,1		0,1		0,2					
BSG 16	14,9	21,45	3,7	17,4	2,9	0,5	3,4	0,5	3,5	0,7	1,9	0,3	1,9	0,3
BSG 17	10,4	11,57	2,3	11,7	1,9	0,4	2,7	0,3	2,7	0,5	1,4	0,2	1,1	0,1
BSG 18	1,8	2,62	0,5	2,7	0,6	0,2	1	0,1	0,8	0,2	0,4		0,4	
BSG 20	11,7	13,25	2,6	11,1	1,9	0,3	2,4	0,3	2,5	0,6	1,7	0,2	1,5	0,2
BSG 22	1,6	2,96	0,3	1,2	0,2		0,1		0,1					
BSG 23	1,2	1,51	0,2	0,7	0,1				0,1					
BSG 24	0,6	0,83	0,2	0,5			0,1							
BSG 25	2,5	5,45	0,6	2,2	0,4		0,5		0,6		0,3		0,4	
BSG 26	1	1,66	0,2	0,8	0,2		0,1							
BSG 27	0,5	0,58		0,3										

Quanto à correlação entre SiO₂ e Al₂O₃, a mesma é bastante homogênea no grupo dos dolomita mármores e apresenta maior dispersão nos calcita mármores e nos litotipos calcissilicáticos. Nos dolomita mármores os teores de Al₂O₃ encontram-se abaixo de 1% em todas as amostras analisadas (Fig. 5C) e os teores de SiO₂ são, em geral, < 5%. Nessas amostras, o SiO₂ e o Al₂O₂ compõem fundamentalmente a clorita e a serpentina. Entre os calcita mármores, nas amostras do Complexo Cambaí, os teores de Al_2O_3 e Si O_2 são < 1% e compõem a serpentina e o quartzo, enquanto nos litotipos do Complexo Coxilha do Batovi, os teores de SiO₂ variam de 3 a 7%, e compõem o quartzo, fundamentalmente, enquanto os teores de Al_2O_3 encontram-se entre 0,6 e 1,38% e compõem outros silicatos (Fig. 4C). Nos mármores calcissilicáticos o SiO₂, cujos teores são de 23% na amostra BSG 16 e 30% na BSG 18, compõe o quartzo, enquanto o Al_2O_3 ocorre com teores de 5% na amostra BSG 16 e 0,70% na BSG 18 (Fig. 4C).

A relação entre $Fe_2O_3 e Al_2O_3$ também demonstra uma clara distinção entre os três grupos químicos. Nos dolomita mármores os teores de $Fe_2O_3 e Al_2O_3 são < 1\%$ (Fig. 5D) e compõem a clorita, a serpentina e o diopsídio em algumas amostras (Fig. 4C). Nos calcita mármores e nos litotipos calcissilicáticos, os teores de Al_2O_3 variam entre 0,1 e 5%, e os de Fe_2O_3 , entre 0,07 e 1,7%.

4.4 Elementos terras raras

A análise dos elementos terras raras foi realizada nas mesmas 24 amostras da Formação Passo Feio, Complexo Cambaí e Complexo Coxilha do Batovi (Tab. 2). Ao se verificar a distribuição dos ETRs nessas amostras é possível identificar 2 grupos cujos valores totais são bastante distintos.

O primeiro grupo inclui os dolomita mármores da Formação Passo Feio e os calcita mármores do Complexo Cambaí (Fig. 6). Nesses mármores, a soma dos ETRs varia de 1,4 a 13 ppm nos dolomita mármores e de 2,5 a 21 ppm nos litotipos calcíticos. Ao normalizar essas amostras com os valores do folhelho NASC (Haskin et al., 1968) observa-se um padrão de distribuição plano entre os ETRs leves, com valores homogêneos entre o La e o Sm, enquanto a partir do Eu os ETRs pesados se tornam menos frequentes, em razão da sua concentração inferior ao limite de detecção do método analítico. Nessas amostras, todas as concentrações têm a mesma ordem de grandeza, sem que sejam observadas anomalias nas concentrações dos ETRs leves. A exceção desse grupo é a amostra BSG 14, calcita mármore do Complexo Cambaí, a qual apresenta concentrações mais elevadas de ETRs. Em relação aos demais calcita mármores do Complexo



Figura 5. A) Diagrama MgO-CaO; B) Diagrama SiO₂-CaO; C) Diagrama SiO₂-Al₂O₃ dos mármores analisados e D) Diagrama Fe₂O₃- Al₂O₃ dos mármores analisados.



Figura 6. Padrão dos ETRs dos mármores, normalizado em relação ao folhelho NASC (Haskin *et al.*,1968). O elemento Dy não foi incluso no gráfico porque não há valor de referência do mesmo na bibliografia utilizada. As amostras BSG 01 a BSG 10 e BSG 22 a BSG 27 correspondem à Formação Passo Feio, as amostras BSG 11 a BSG 15 pertencem ao Complexo Cambaí e as amostras BSG 16 a BSG 20 são oriundas do Complexo Coxilha do Batovi.

Goulart et al.

Cambaí, essa amostra apresenta teores de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ mais elevados.

O segundo grupo é formado pelos mármores do Complexo Coxilha do Batovi, com destaque para os litotipos ricos em grafita. Nos calcita mármores desse grupo, a soma dos ETRs varia entre 47,3 (BSG 17) e 50 ppm (BSG 20). Nos mármores calcissilicáticos o somatório dos ETRs é de 11,3 (BSG 18) e 73,4 ppm (BSG 16). A disparidade verificada entre essas duas amostras se deve ao fato de que a amostra BSG 16, cuja soma de ETRs é a mais elevada entre as 24 amostras analisadas, é rica em grafita e apresenta enriquecimento em ETRs. Quando normalizadas pelos valores do folhelho NASC, as amostras BSG 16 e BSG 20 apresentam valores uma ordem de grandeza superior aos dos dolomita mármores, com padrão de distribuição plano entre o La e o Lu e leve empobrecimento em ETR leves (Fig. 6). A amostra BSG 17 também apresenta teores superiores em uma ordem de grandeza aos dos dolomita mármores, mas se empobrece em Yb e Lu. Por fim, quanto à amostra BSG 18, litotipo calcissilicático, esta possui padrão com curva ascendente, mais fracionado, e empobrecida em ETRs leves. Nessa mesma amostra, as concentracões dos elementos Tm, Yb e Lu são muito baixas e por essa razão não foram detectadas pelo método analítico aplicado.

4.5 Abundância e distribuição do Sr

As concentrações de Sr apresentam uma ampla distribuição e abrangem valores entre 30 e 1.800 ppm (Tab. 1). Contudo, de forma semelhante às análises de elementos maiores e ETRs, observa-se comportamentos bastante distintos entre os litotipos. Os dolomita mármores têm valores de Sr entre 30 e 78 ppm, com média de 46,6 ppm. Essa concentração situa-se no intervalo (11 a 319 ppm) verificado nos dolomitos neoproterozóicos não metamorfisados, mas é ligeiramente inferior à média, a qual tem valor de 54 ppm, obtida a partir de 344 amostras (Melezhik *et al.*, 2005).

Os calcita mármores do Complexo Cambaí apresentam as maiores concentrações de Sr, com valores entre 980 e 1.783 ppm, média de 1.092 ppm, quando comparados com os litotipos calcíticos do Complexo Coxilha do Batovi, os quais têm valores entre 127 e 163 ppm, com concentração média de 145 ppm. De acordo com Melezhik *et al.* (2005), os calcita mármores, quando em contato com xistos ou intrusões, têm concentrações médias de 635 ppm e tendem a ser depletados em Sr em relação a outros mármores, cujas concentrações médias são próximas de 800 ppm. Logo, os calcita mármores do Complexo Cambaí não apresentam concentrações indicativas de contaminação em razão do metamorfismo de contato associado às intrusões.

Nos mármores calcissilicáticos as concentrações são de 73 e 92 ppm, com média de 82,5 ppm. Esses valores são inferiores aos dos calcita mármores da mesma unidade (Complexo Coxilha do Batovi), e superiores aos dos dolomita mármores da Formação Passo Feio. As amostras ricas em grafita (BSG 16, 17 e 20) não apresentaram valores díspares em relação aos grupos químicos nos quais estão inseridas.

Quanto à distribuição nas fases sólidas, ao analisar a razão Mg/Ca vs. Sr (ppm), verifica-se que os dolomita mármores apresentam um comportamento bastante homogêneo, com as maiores razões Mg/Ca e as menores concentrações de Sr (Fig. 7A). Há apenas uma amostra levemente deslocada, a qual apresenta menor razão Mg/Ca e maior concentração de Sr.

4.6 Razões isotópicas ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr

As razões isotópicas de Sr foram obtidas a partir da análise de 15 das 24 amostras estudadas até então, 12 dolomita mármores da Formação Passo Feio e 3 calcita mármores do Complexo Cambaí (Tab. 3). Nessa etapa não foram inclusas amostras do Complexo Coxilha do Batovi em razão da influência dos componentes siliciclásticos nas análises de elementos maiores e ETRs. Além disso, Schmitt (1995) também verificou que o pico metamórfico dessa unidade atingiu a fácies xisto verde e teria sido responsável pela homogeneização do sistema isotópico Rb-Sr, datada de 669± 13 Ma.

Os valores da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr apresentam uma distribuição bastante distinta entre os dolomita e os calcita mármores. O histograma apresentado na figura 7B baseia-se nos dados de 21 análises de dolomita mármores, entre as quais não é possível determinar padrões distintos entre os dois lixiviados. Nesses litotipos o valor máximo encontrado para o lixiviado 1 foi 0,71032 e o valor mínimo, 0,707282, enquanto para o lixiviado 2, o valor máximo é de 0,71087 e o mínimo, 0,706680, sendo assim, as frequências estão distribuídas entre 0,706 e 0,710. O lixiviado 1 tem maior frequência de razões em intervalos entre 0,707 e 0,708, embora as mesmas também estejam distribuídas em outros 3 intervalos. No lixiviado 2, os intervalos mais frequentes são entre 0,707 e 0,708 e entre 0,710 e 0,711, mas as razões também estão distribuídas em outros 3 intervalos. Nos calcita mármores observa-se o predomínio, em ambos os lixiviados, de razões com valores entre 0,706 e 0,707 (mín. 0,70690 e máx. 0,70698).

Os valores da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dos calcita mármores, quando comparados com as concentrações de Sr, apresentam uma discreta elevação, demonstrada principalmente pelas análises do lixiviado 2, a medida que as concentrações de Sr aumentam (Fig. 7C). Logo, o enriquecimento da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr acompanha o aumento das concentrações de Sr nessas amostras. Nos dolomita mármores observa-se a formação de dois padrões: o primeiro inclui amostras cujos valores da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr encontram-se entre 0,7065 e 0,7080 e nas quais as concentrações de Sr variam entre 30 e 80 ppm e o segundo é formado por litotipos que apresentam um enriquecimento de ⁸⁷Sr, com valores da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr superiores a 0,7080, acompanhado de uma leve elevação do conteúdo de Sr, o qual varia entre 50 e 80 ppm (Fig. 7D).



Figura 7. A) Diagrama Mg/Ca vs. Sr (ppm) dos mármores analisados; B) Histograma de frequência da razão isotópica ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr; C) Diagrama ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. Sr(ppm) dos calcita mármores do Complexo Cambaí; D) Diagrama ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. Sr(ppm) dos dolomita mármores do Formação Passo Feio; E) Histograma de frequência dos valores de δ¹⁸O^{SMOW} dos mármores analisados e F) Histograma de frequência dos valores de δ¹⁸O^{SMOW} dos mármores analisados e F) Histograma de frequência dos valores de δ¹⁸O^{SMOW} dos mármores analisados.

Tabela 3. Valores da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr das amostras de mármore.

	•				
	Amostras	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr		Amostras	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
	Padrão NBS 987	0,7102605±0,0021		BSG 01	0,7108291±0,0034
	BSG 01	0,7103213±0,0010	BSG 02	0.7091044±0.0018	
	BSG 02	0,7094465±0,0110		BSG 03	0,7108771±0,0010
	BSG 03	0,7092429±0,0012		BSG 04	0,7103449±0,0009
	BSG 04	0,7097783±0,0011		Padrão NBS 987	SEM RESULTADO
	BSG 05	0,7080493±0,0011		BSG 05	0,7080377±0,0018
-	BSG 06	0,7079826±0,0021 0,7080990±0,0011 භූ	2	BSG 06	0,7077591±0,0012
ado	BSG 08		ado	BSG 08	0,7082429±0,0015
xivi	BSG 10	SEM RESULTADO	ixivi	BSG 10	0,7073648±0,0037
Li	BSG 11	0,7069544±0,0010	Ľ	BSG 11	0.7069811±0.0020
	BSG 13	0,706903±0,0012		BSG 13	0,7069025±0,0015
	BSG 15	0,7070046±0,0012		BSG 15	0,7069692±0,0009
	BSG 22	0,7072823±0,0012		BSG 22	0.7067305±0.0020
	BSG 23	0,7074307±0,0013		BSG 23	0.7074974±0.0023
	BSG 25	BSG 25 0,7072889±0,0015		BSG 25	0.7068070±0.0063
	BSG 26	SEM RESULTADO		BSG 26	SEM RESULTADO

4.7 Isótopos de C e O

Os dados dos isótopos de C e O compreendem 30 análises realizadas nas mesmas 15 amostras utilizadas para caracterização das razões isotópicas de Sr (Tab. 4). Nos calcita mármores os valores de δ^{18} O, relativos ao padrão V-SMOW (Standard Mean Ocean Water), variam entre 12,7 e 18,81‰ (média de 16,43‰), com igual frequência entre os intervalos (Fig. 7E). Quando comparados aos valores médios dos calcários calcíticos neoproterozóicos (25‰), verifica-se que esses resultados são pouco frequentes entre os mesmos, conforme apresentado por Melezhik et al. (2005). Já nos litotipos dolomíticos, esses valores variam entre 23,00 e 25,66‰, com média de 24,51‰, correspondente ao valor de maior frequência entre as análises (Fig. 7E) e semelhante ao valor médio dos calcários dolomíticos neoproterozóicos (23‰) (Melezhik et al., 2005).

Os valores de δ^{13} C, relativos ao padrão PDB (*Belemnitella americana* da formação cretácea PeeDee, Carolina do Sul), variam entre 5,75 e 7,79‰ nos calcita mármores (média de 6,74‰) e entre -0,67 e +2,44‰ (média de +0,31‰) nos dolomita mármores. Quanto à frequência desses valores, entre os calcita mármores predominam resultados entre 6 e 8‰, enquanto nos dolomita mármores os valores mais frequentes correspondem ao intervalo entre -2 e 0‰ (Fig. 7F).

4.8 Identificação de composições isotópicas primárias

As amostras do Bloco São Gabriel analisadas nesse estudo estão associadas a sequências siliciclásticas datadas do Neoproterozóico. Considerando que muitas rochas carbonáticas dessa Era apresentam algum grau de alteração, não é possível assumir que todos os valores da razão isotópica ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, bem como os valores de δ^{18} O e δ^{13} C, sejam representativos dos padrões da água do mar. Portanto, é necessária a adoção de critérios para identificação das composições primárias desses parâmetros isotópicos.

Tabela 4. Resultados de δ^{18} O e de δ^{13} C de mármores Neoproterozóicos do Bloco São Gabriel.

Amos- tra	Resulta	dos PDB	Resul- tados SMOW	Desvio		
	δ ¹³ C	δ ¹⁸ 0	δ 180	δ ¹³ C	δ180	
BSG 01	-0,27	-6,78	23,865	0,05	0,03	
BSG 02	-0,23	-6,14	24,530	0,03	0,03	
BSG 03	-0,67	-6,78	23,865	0,02	0,05	
BSG 04	0,46	-7,61	23,002	0,03	0,02	
BSG 05	-0,16	-5,66	25,029	0,03	0,02	
BSG 06	0,36	-5,99	24,686	0,03	0,03	
BSG 08	2,44	-5,94	24,738	0,03	0,04	
BSG 10	2,12	-6,02	24,655	0,02	0,03	
BSG 11	6,69	-17,47	12,757	0,04	0,06	
BSG 13	5,75	-11,64	18,815	0,05	0,06	
BSG 15	7,79	-12,67	17,745	0,04	0,04	
BSG 22	-0,32	-6,85	23,792	0,03	0,03	
BSG 23	-0,26	-5,68	25,008	0,01	0,02	
BSG 25	0,21	-5,05	25,663	0,01	0,03	
BSG 26	0,03	-5,31	25,392	0,02	0,03	

Jacobsen & Kaufman (1999) ao apresentarem a curva de evolução dos isótopos de Sr, C e O para a água do mar do Neoproterozóico, utilizaram como um dos



Figura 8. A) Diagrama ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. Mn/Sr; B) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. δ¹⁸O; C) δ¹³C vs. Mn/Sr e D) δ¹³C vs. δ¹⁸O. As setas representam as trajetórias das rochas carbonáticas entre suas composições primárias e diagenéticas. Adaptado de Jacobsen & Kaufman (1999).

critérios para identificação das composições primárias as relações entre ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, Mn/Sr, δ^{18} O e δ^{13} C, bem como as trajetórias de evolução dessas relações, baseadas em modelos de interação entre rocha e fluidos. Essas trajetórias têm como membros iniciais os litotipos de composição primária e, como membros finais, os de composição diagenética e/ou metamórfica. Esse mesmo critério foi empregado na avaliação das amostras dos mármores do Bloco São Gabriel e resultou nas distribuições verificadas na figura 8.

Nos diagramas apresentados, os valores de δ^{18} O e δ^{13} C foram calculados de acordo com o padrão PDB, da mesma forma que no trabalho de Jacobsen & Kaufman (1999). Quanto aos valores da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, optou-se por utilizar os resultados do lixiviado 2 por se tratar de um conjunto de dados mais robusto, considerando que o segundo lixiviado tenha possibilitado uma dissolução mais completa dos carbonatos.

A relação entre os valores da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e da razão Mn/Sr permite a identificação de comportamentos bastante distintos entre os calcita mármores e os litotipos dolomíticos (Fig. 8A). Os calcita mármores têm dispersão de pontos bastante reduzida, com valores da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr entre 0,7069 e 0,7070 e valores da razão Mn/Sr em torno de 0,03. Ainda que a quantidade de amostras analisadas seja inferior à dos dolomita

mármores, a baixa dispersão dos dados indica a acurácia dos mesmos. De acordo com esses parâmetros, os calcita mármores representam as composições mais próximas dos valores primários entre os litotipos analisados. Os dolomita mármores apresentam uma dispersão maior, mas ainda assim encontram-se próximos da extremidade relativa às composições primárias. Entre as amostras analisadas, as mais próximas dessa composição são a BSG 23, com valores de 1,17 (Mn/Sr) e 0,7074 (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr), e a amostra BSG 08, com valores de 1,926 (Mn/Sr) e 0,7080 (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr).

Os calcita mármores do Complexo Cambaí e as amostras BSG 23 e BSG 08 (dolomita mármores da Formação Passo Feio), cujos valores isotópicos são indicados como os mais primários, também estão de acordo com o critério associado à razão Mn/Sr, no qual valores <2 correspondem às amostras cujas composições primárias se mantêm preservadas (Jacobsen & Kaufman, 1999). Esses autores também optaram por considerar como representativas de suas composições primárias somente amostras com concentrações de Sr entre 150 e 2.500 ppm, bem como amostras cujos valores da razão Rb/Sr fossem inferiores a 0,005. Entre os calcita mármores do Complexo Cambaí, todas as amostras estão de acordo com ambos os critérios. Contudo, as amostras de dolomita mármores da Formação Passo Feio possuem concentrações de Sr inferiores a 78 ppm. Por sua vez, os valores da razão Rb/Sr são inferiores a 0,005 somente nas amostras BSG 01 e BSG 04, as quais não atendem a outros critérios considerados de maior relevância, como o valor da razão Mn/Sr.

A relação ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs δ¹⁸O mostra uma distribuição dos litotipos calcíticos e dolomíticos bastante semelhante à verificada na relação ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. Mn/Sr, porém com localização diferente em relação às trajetórias composicionais. No diagrama 87 Sr/ 86 Sr vs. δ^{18} O (Fig. 8B) os calcita mármores estão afastados da extremidade das composições primárias, as quais são assim consideradas apenas para valores de δ^{18} O > -10. Entre os dolomita mármores, apesar da dispersão dos dados e da maior parte das amostras estar posicionada fora da trajetória, 3 amostras estão situadas próximo aos valores primários. Essas amostras são: BSG 22 (87Sr/86Sr= $0,7072 \text{ e } \delta^{18}\text{O} = -6,85\%_0$; BSG 25 (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0,7072 $e \, \delta^{18}O = -5,05\%$) $e \, BSG \, 23 \, (^{87}Sr/^{86}Sr = 0,7074 \, e \, \delta^{18}O =$ -5,68‰). Contudo, ao se verificar os valores da razão Mn/Sr das mesmas, somente a BSG 23 apresenta valor inferior a 2.

As relações entre δ^{13} C vs. Mn/Sr apresentam distribuições semelhantes às verificadas entre as razões ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e Mn/Sr, com litotipos calcíticos e dolomíticos próximos da extremidade das composições primárias (Fig. 8C). Entre os calcita mármores, os valores de δ^{13} C encontram-se entre 5 e 8‰, com valores da razão Mn/ Sr próximos de 0,03, os quais colocam esses litotipos entre as composições mais primárias entre todas as amostras analisadas, de acordo com o diagrama δ^{13} C vs Mn/Sr. Os dolomita mármores, mesmo apresentando maior dispersão de seus dados, contam com 3 amostras posicionadas próximo à extremidade primária e de acordo a trajetória composicional. Essas amostras são: BSG 23 ($\delta^{13}C = -0.26\%$ e Mn/Sr = 1,17); BSG 01 ($\delta^{13}C =$ -0.27% e Mn/Sr = 1.5) e BSG 05 (δ^{13} C = -0.16% e Mn/ Sr = 1,92).

Por fim, a relação entre δ^{13} C e δ^{18} O (Fig. 8D) mostra ambos os grupos químicos, calcita e dolomita mármores, situados fora da trajetória composicional, em posições intermediárias entre as composições primárias e diagenéticas. Quanto aos calcita mármores mais afastados da trajetória, verifica-se que esse posicionamento, semelhante ao verificado no diagrama ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr *vs.* δ^{18} O, é atribuído aos valores de δ^{18} O, os quais são próximos de -12. Ao se observar o diagrama δ^{13} C vs Mn/Sr, verifica-se que os valores de δ^{13} C desses litotipos, entre 6 e 8‰, estão posicionados na extremidade primária de uma das trajetórias composicionais. Ainda assim, é possível destacar entre os calcita mármores, a amostra BSG 13 (δ^{13} C = 5,75‰ e δ^{18} O = -11,64‰), cuja composição é a que mais se aproxima da primária, de acordo com essa trajetória composicional. Já os dolomita mármores, embora tenham apresentado amostras próximas às composições primárias nas demais relações analisadas, mostraram no diagrama δ^{13} C vs. δ^{18} O, um posicionamento mais distante dessas composições.

Esse comportamento é semelhante ao apresentado por Jacobsen & Kaufman (1999) no mesmo diagrama contendo dados de amostras de rochas carbonáticas da Namíbia, Austrália, Noruega e Groelândia. Todavia, entre os dolomita mármores, de acordo com o diagrama δ^{13} C vs δ^{18} O, as amostras de composição mais próxima das primárias são: BSG 08 (δ^{13} C = 2,44‰ e δ^{18} O = -5,94‰) e BSG 10 (δ^{13} C = 2,12‰ e δ^{18} O = -6,02‰).

5 Discussão dos resultados

As composições isotópicas de Sr, C e O de rochas carbonáticas têm sido utilizadas em estudos de correlação de seguências carbonáticas marinhas, conhecidos como estudos de estratigrafia química, se mostrando bastante eficientes e permitindo a determinação de idades deposicionais dessas sequências, quando preservadas as suas composições primárias (Knoll et al., 1986; Knoll & Walter, 1992; Veizer et al., 1997; Hoffman *et al.*, 1998). A correlação entre os valores de δ^{13} C, δ^{18} O e⁸⁷Sr/⁸⁶Sr tem sido aplicada com sucesso não somente em calcários calcíticos e dolomíticos como também em sequências de mármores com ausência de arcabouço fossilífero ou de registros geocronológicos em minerais silicáticos, fatores que inviabilizam a aplicação de bioestratigrafia - bem como de metodologias tradicionais de geocronologia de isótopos radiogênicos - e tornam as datações menos acessíveis (Kaufman et al. 1991; Silva et al., 2005).

Em geral, os estudos isotópicos de Sr, C e O são aplicados em sequências cujo controle estratigráfico, bem como características geoquímicas, tanto dos seus componentes carbonáticos quanto dos siliciclásticos, já são bem conhecidos. A partir dessas informações, se torna possível identificar os litotipos cujas composições químicas foram menos modificadas por processos diagenéticos e metamórficos. Contudo, em razão da pouca disponibilidade de dados a respeito, principalmente, dos mármores da Formação Passo Feio e do Complexo Cambaí, foi realizada, em um primeiro momento, a caracterização da geoquímica de elementos maiores, traço e ETRs, e com base nesses dados foram desenvolvidos os estudos isotópicos.

5.1 Geoquímica elemental

Por meio das análises da geoquímica elemental, associadas à petrografia, foi possível corroborar a classificação química dos mármores estudados e verificar algumas características dos seus protólitos. Observando os teores de CaO, MgO e SiO₂, verificou-se uma clara distinção entre mármores dolomíticos da Formação Passo Feio, calcíticos do Complexo Cambaí e calcissilicáticos e calcíticos do Complexo Coxilha do Batovi.

A distribuição das concentrações de CaO e MgO entre as fases minerais dos dolomita mármores da Formação Passo Feio e dos calcita mármores do Complexo Cambaí apresenta um comportamento uniforme, sem ocorrência de anomalias sistemáticas entre esses litotipos. Contudo, entre as amostras do Complexo Coxilha do Batovi, principalmente nos calcita mármores, as concentrações de MgO diferem sobremaneira das amostras do Complexo Cambaí. Enquanto no Complexo Cambaí as concentrações de MgO são <1%, nos calcita mármores do Complexo Coxilha do Batovi essas concentrações são >1%, chegando até 6,5%. Ao se verificar o percentual de dolomita desses calcita mármores, constata-se que esse mineral compõe no máximo 3% da assembleia dessas amostras, sendo que em algumas, com teores de MgO >1%, não há dolomita em suas composições. Dessa forma, considerando-se que: (1) a dolomita ocorre em quantidades muito pequenas nos calcita mármores do Complexo Coxilha do Batovi e em algumas amostras está completamente ausente; (2) mesmo sendo recristalizada e parcialmente consumida durante os processos diagenéticos e metamórficos, a dolomita continuaria compondo a assembleia mineral dessas rochas e (3) os mármores calcíticos do Complexo Coxilha do Batovi ocorrem associados com os mármores calcissilicáticos do mesmo complexo, conforme relação de contato verificada em campo, conclui-se que as razões elevadas de MgO não advêm somente de dolomita primária, mas são oriundos de contribuição silicática dos protólitos através de minerais como biotita e clorita.

Quanto aos teores de SiO_2 , esses se mostraram determinantes nas composições dos diferentes litotipos investigados, bem como na identificação das composições primárias remanescentes entre os mesmos. Os teores médios de SiO_2 de 2% nos calcita mármores do Complexo Cambaí e 3% nos litotipos dolomíticos da Formação Passo Feio, bem como a presença de minerais silicáticos entre os dolomita e os calcita mármores, implicam na classificação dos mesmos como mármores impuros (Bortolotto, 1987).

Esses mármores impuros contêm associações minerais compostas por calcita, dolomita e alguns silicatos, entre estes clorita, talco e tremolita e, em algumas amostras, serpentina, biotita, diopsídio e olivina, em maiores quantidades nos dolomita mármores. Texturalmente, tanto nos dolomita mármores quanto nos calcita mármores, esses minerais ocorrem disseminados entre os carbonatos formando uma textura granoblástica, sendo que nos dolomita mármores os silicatos também ocorrem sob a forma de bandas em meio aos carbonatos. Tanto nos litotipos calcíticos quanto nos dolomíticos, os silicatos, com exceção do quartzo, não apresentam texturas de dissolução, subgrãos ou cristalização restrita aos contatos com os carbonatos, indicativas de recristalização sob condições predominantemente hidrotermais, sobrepostas ao metamorfismo. Ainda que seja verificada recristalização de quartzo, o fato dos demais silicatos serem minerais metamórficos e não originários de hidrotermalismo é importante para a manutenção das composições primárias dos mármores, tendo em vista as intrusões de rochas máficas e granitóides verificadas nas pedreiras ao longo das exposições da Formação Passo Feio. Já entre os calcita mármores e os litotipos calcissilicáticos do Complexo Coxilha do Batovi os teores de SiO_2 variam entre 3 e 31%, mas, de forma diferente dos exemplares da Formação Passo Feio e do Complexo Cambaí, nos quais há uma diversidade de silicatos, as amostras da Coxilha do Batovi são ricas em quartzo em detrimento dos demais silicatos.

Embora os conteúdos de SiO₂ estejam distribuídos de forma diferente entre os mármores da Formação Passo Feio e do Complexo Cambaí e os litotipos do Complexo Coxilha do Batovi, sendo os primeiros mais pobres em SiO₂ e mais diversificados em silicatos e o segundo mais rico em SiO₂ e composto majoritariamente por quartzo, os teores de Al₂O₃ e Fe₂O₃ revelam novos aspectos dessas diferenças composicionais. Nos calcita e dolomita mármores do Complexo Cambaí e da Formação Passo Feio as concentrações de Al₂O₃ são < 1% e as de Fe₂O₃ < 0,5%. Esses óxidos compõem silicatos como clorita e eventualmente serpentina. Já entre os exemplares do Complexo Coxilha do Batovi os teores médios de Al₂O₂ e Fe₂O₂ são 1,81% e 0,99%, respectivamente, superiores aos dos calcita e dolomita mármores das demais unidades. Logo, considerando que os mármores do Complexo Coxilha do Batovi não possuem conteúdos de clorita e serpentina que justifiquem esses teores elevados de Al₂O₃ e Fe₂O₃, conclui-se que os mesmos estão concentrados junto aos feldspatos e minerais opacos, respectivamente, e que esses teores mais uma vez são oriundos de um protólito rico em minerais siliciclásticos.

A partir da análise desses dados, constata-se que a contribuição siliciclástica é maior nos litotipos do Complexo Coxilha do Batovi, reduzida nos dolomita mármores da Formação Passo Feio, corroborada pelos teores de SiO₂ e pela diversidade mineralógica, e ainda inferior nos calcita mármores do Complexo Cambaí, nos quais os teores de SiO₂ são os menores entre todos os exemplares. Sendo assim, os litotipos do Complexo Cambaí se mostraram os mais puros entre os mármores do Bloco São Gabriel analisados nesse estudo, enquanto as amostras do Complexo Coxilha do Batovi se revelaram as menos preservadas em relação aos seus componentes carbonáticos.

Entre os mármores do Complexo Coxilha do Batovi também ocorrem exemplares ricos em grafita, com conteúdos que constituem entre 5 e 21% dessas amostras compondo assembleias minerais pouco variadas. Esses dados, além de demonstrarem protólitos e composições primárias diversas, também apontam paleoambientes bastante distintos, mais ricos em matéria orgânica e em material siliciclástico, indicativos de ambientes mais continentais no Complexo Coxilha do Batovi em relação às demais unidades estudadas, as quais apresentam composições indicativas de ambiente marinho.

5.2 Processo de dolomitização nos mármores

O processo de dolomitização nos mármores e a fase evolutiva das rochas carbonáticas em que o mesmo ocorre contribuem sobremaneira para o entendimento da capacidade de preservação das composições primárias dessas rochas. A dolomitização dos carbonatos pode ser primária, ocorrer durante o metamorfismo ou após o mesmo, provocada por um evento hidrotermal.

Nos mármores da Formação Passo Feio, a dolomita é preponderante entre os carbonatos e ocorre como grãos subédricos e euédricos, formando uma textura granoblástica. Nas amostras estudadas não foram verificadas evidências de destruição parcial ou total dessa textura ou de percolação de fluidos pós-metamórficos hidrotermais ou meteóricos, os quais poderiam ter causado a dolomitização.

A dolomitização ocorrida durante o metamorfismo implica na cristalização de dolomita a partir da dissolução da calcita e de demais minerais silicáticos, os quais contenham Mg. Contudo, ao verificar as principais reações metamórficas em mármores (Bucher & Frey, 1994), constata-se que as poucas reações que produzem dolomita são todas acompanhadas de formação de silicatos (talco, tremolita ou diopsídio) e, dessa forma, não corroboram a abundância de dolomita nos mármores dolomíticos investigados, tendo em vista que todos possuem volume de dolomita superior a 75 %.

Logo, a alternativa mais adequada às características verificadas nos mármores estudados indica que o processo de dolomitização está associado à deposição e/ou diagênese dos carbonatos. Essa possibilidade requer um tempo de residência da água do oceano grande o suficiente para permitir a transferência de Mg da água para os carbonatos primários (Veizer, 1989). O processo e o momento exato desta transferência do Mg da água do mar para os carbonatos (sin-deposicional ou diagenético) não pode ser avaliado com maior precisão devido à superposição dos eventos metamórficos e deformacionais nas rochas estudadas.

5.3 Comportamento dos ETRs

O comportamento dos ETRs das três unidades investigadas corroborou as interpretações realizadas até então com os elementos maiores. Mais uma vez os calcita mármores do Complexo Cambaí e os dolomita mármores da Formação Passo Feio apresentaram características indicativas de preservação de suas composições primárias. Quando normalizados com os valores do folhelho NASC, esses litotipos apresentam valores inferiores a 0,1, com padrão de distribuição aproximadamente plano dos ETRs entre o La e o Sm. A concentração de ETRs pesados encontra-se abaixo dos limites de detecção do método analítico nestas amostras. A exceção é a amostra BSG 14, a qual apresenta valores superiores a 0,1 e enriquecimento em Sm e Gd. Entre as amostras do Complexo Coxilha do Batovi, a BSG 16 e a BSG 20 apresentam padrão de distribuição plano entre o La e o Lu e demonstram enriquecimento em ETRs pesados em relação aos demais mármores analisados no estudo. Tal fato se deve à maior contribuição siliciclástica dos seus protólitos, considerando que silicatos, de forma geral, apresentam composição química mais complexa e arranjos cristalográficos mais favoráveis à incorporação de ETRs pesados em relação aos carbonatos.

5.4 Composições isotópicas de Sr, C e O da Formação Passo Feio e do Complexo Cambaí e suas implicações regionais

A partir das análises isotópicas, foi possível avaliar os valores da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e de δ^{13} C e δ^{18} O de cada região focalizada neste estudo e compará-los com o modelo de interação entre fluido e rocha, gerado a partir do estudo de calcários, sugerido por Jacobsen & Kaufman (1999). A análise integrada dos parâmetros isotópicos ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr , δ^{18} O^{PDB} e δ^{13} C^{PDB}, bem como da razão Mn/Sr, permitiu selecionar as amostras cujas composições isotópicas se mostraram equivalentes às primárias ou mais próximas das mesmas.

Nessa análise foi considerada a frequência das amostras entre os campos das composições primárias dos diferentes parâmetros, da seguinte forma: os exemplares que se encontram nas extremidades primárias das trajetórias composicionais de mais de um parâmetro isotópico, como ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e $\delta^{13}C^{PDB}$ por exemplo, e que atendem ao critério de possuir razão Mn/Sr <2, demonstram de forma mais consolidada a preservação das composições químicas primárias em detrimento das amostras que apresentam preservação de apenas um parâmetro isotópico. Contudo, é necessário fazer uma ressalva quanto à preservação dos valores primários de $\delta^{18}O^{PDB}$, o qual, dentre os demais parâmetros, é o mais suscetível a alterações de suas composições, como já demonstrado por Jacobsen & Kaufman (1999).

Entre os calcita mármores do Complexo Cambaí, a razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr apresenta valores muito próximos, e em torno de 0,7069, com variação apenas na quinta casa decimal, os quais são considerados primários. Por sua vez, valores considerados primários ou mais próximos das composições primárias de $\delta^{13}C^{PDB}$ e $\delta^{18}O^{PDB}$ desses litotipos foram encontrados na amostra BSG 13, cujos números desses parâmetros são 5,75‰ e -11,64‰, respectivamente.

Nos dolomita mármores da Formação Passo Feio foram identificados resultados primários da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e de $\delta^{13}C^{PDB}$ em duas amostras. Com relação à razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr foi verificado um valor de 0,7081 na amostra BSG 08, e 0,7074 na amostra BSG 23, ambas igualmente consistentes em relação aos parâmetros de identificação dos valores primários aplicados nesse estudo. O mesmo foi verificado na análise do $\delta^{13}C^{PDB}$, onde resultados primários foram identificados também nas amostras BSG 08, com valor 2,44‰, BSG 23, com valor -0,26‰, e também na amostra BSG 10, cujo valor é 2,12‰. Por fim, um valor primário de $\delta^{18}O^{PDB}$ foi identificado somente na amostra BSG 23, cujo valor é -5,68‰.

As amostras com valores correspondentes às composições primárias foram posicionadas nos diagramas de variação temporal da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e de δ¹⁸O das rochas carbonáticas neoproterozóicas apresentados por Jacobsen & Kaufman (1999), bem como na curva de variação temporal do δ^{13} C, referida pelos mesmos autores. O posicionamento das amostras dos mármores do Bloco São Gabriel nesses diagramas foi realizado por meio da comparação dessas assinaturas com a distribuição das amostras de rochas carbonáticas do Canadá, Rússia, Namíbia, Noruega e Groelândia, conforme apresentado por Jacobsen & Kaufman (1999). Os eventos tectônicos considerados na contextualização temporal dos resultados primários obtidos para o Bloco São Gabriel contam com registros geocronológicos consistentes, obtidos através do método convencional de datação U/Pb em zircão, bem como de SHRIMP. Esses eventos são: metamorfismo da Formação Passo Feio (EMPF), há ca. 700 Ma (Remus et al., 2000, Saalmann et al., 2010), magmatismo do Complexo Cambaí (MCb), situado entre 733 ± 10 e 879 ± 14 Ma (Leite et al., 1998), metamorfismo do Complexo Cambaí (EMCb), entre 720 e 730 Ma, e, por fim, as idades registradas em grãos detríticos de zircão da Formação Passo Feio parcialmente resetados pelo evento metamórfico (ZrPF), as quais abrangem um período de 908 a 774 Ma (Remus et al., 2000).

Ao observar a variação temporal da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr na água do mar (Fig. 9A) verifica-se que os valores encontrados nas amostras de mármore do Complexo Cambaí permitem posicioná-las no intervalo entre 730 e 740 Ma, no qual são preservados registros de deposição de rochas carbonáticas encontradas na Namíbia e no Canadá. Comparando-o com as idades dos eventos verificados no Bloco São Gabriel, observa-se que este intervalo de idade encontra-se entre o evento de magmatismo e metamorfismo do Complexo Cambaí. Considerando que o registro mais antigo do metamorfismo desse complexo é datado de 730 Ma, existe um período de 10 Ma, entre 740 e 730 Ma, no qual os calcários podem ter sido depositados.

Essa possibilidade é corroborada pelo valor de 5,75‰ de δ^{13} C das rochas carbonáticas desse complexo, o qual pode ser posicionado sobre a curva de variação do δ^{13} C no oceano no Neoproterozóico, também no mesmo período entre 730 e 740 Ma (Fig. 9B). Valores enriquecidos de δ^{13} C são atribuídos comumente a períodos de alta atividade tectônica e ampla atividade magmática, durante os quais aumenta a disponibilidade de C mantélico em detrimento do carbono orgânico nos oceanos (Holser *et al.*, 1996). Quanto ao posicionamento dos mármores do Complexo Cambaí no diagrama de variação temporal do δ^{18} O na água do oceano, utilizou-se os valores considerados mais próximos das composições primárias, as quais situam-se no intervalo entre 730 e 720 Ma (Fig. 10), período no qual são registrados valores semelhantes de δ^{18} O em rochas carbonáticas da Namíbia. Esse valor de δ^{18} O posiciona os mármores dentro do contexto tectônico regional, no intervalo entre o magmatismo e o metamorfismo do Complexo Cambaí.

Por sua vez, a Formação Passo Feio, com valores primários da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr em torno de 0,7074, coincide com um intervalo de tempo entre 740 e 730 Ma, em que também estão posicionadas amostras da Noruega e da Namíbia (Fig. 9A). Também foi verificado o valor de 0,7081 para a amostra BSG 08, a qual não tem correspondentes entre as amostras de carbonatos dos diferentes continentes estudados por Jacobsen & Kaufman (1999). Considerando que o evento de metamorfismo da Formação Passo Feio é datado de 700 Ma e que os zircões detríticos dessa formação guardam registros entre 908 e 774 Ma, há um período de pelo menos de 70 Ma (~ 700 a 770 Ma), no qual os calcários podem ter sido depositados na bacia sedimentar que originou a Formação Passo Feio.

A deposição dos carbonatos no intervalo entre 700 e 770 Ma também é evidenciada pelos valores de δ^{13} C de duas amostras que estão posicionadas na curva de variação temporal do δ^{13} C no período entre 740 e 730 Ma. O valor de δ^{13} C correspondente à idade mais antiga é de -0,26‰, e à idade mais recente é de +2,44‰. Ocorre também um valor de δ^{13} C de +2,12‰, fornecido pela amostra BSG 10, que não tem correspondente entre as amostras estudadas por Jacobsen & Kaufman (1999). Contudo, a variação entre -0,26‰ e +2,44‰ pode indicar uma excursão positiva do δ¹³C no período de 10 Ma associada ao aumento da atividade tectônica. Quanto aos registros de δ^{18} O, o valor de -5,68‰ correspondente aos mármores da Formação Passo Feio, também é encontrado em amostras da Noruega e da Namíbia no mesmo período de 740 e 730 Ma. Dessa forma o valor de δ^{18} O corrobora os registros Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ e δ^{13} C e está de acordo com o intervalo de 70 Ma ao longo do qual se estima que tenha ocorrido a deposição dos calcários.

Assim, pode-se sugerir que o evento de deposição dos mármores do Bloco São Gabriel tenha ocorrido entre 770 – 700 Ma, sendo que o período sugerido para a deposição das rochas carbonáticas da Formação Passo Feio encontra-se entre de 770 e 730 Ma e entre 740 e 730 para as rochas do Complexo Cambaí.

Por fim, a partir do enquadramento das composições isotópicas primárias dos mármores nos eventos tectônicos já descritos no Bloco São Gabriel, bem como dos demais dados contidos em vasta literatura sobre os litotipos ígneos e metamórficos desse bloco, é possível sugerir, no âmbito especulativo, alguns cenários nos quais esses mármores estariam inseridos ao longo da evolução do bloco tectônico:

Cenário 1 - Deposição dos calcários do Complexo



Figura 9. A) Diagrama de variação temporal da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr nos carbonatos neoproterozóicos de vários continentes. As linhas tracejadas e os campos verticais representam idades estimadas e os limites chave dos eventos tectônicos identificados no Bloco São Gabriel, conforme descrito no texto, enquanto a linha pontilhada representa o limite entre Cambriano-Pré-Cambriano. As siglas no eixo superior do diagrama são: C-PC – Cambriano-Pré-Cambriano; EMPF – Evento de Metamorfismo da Formação Passo Feio; EMCb – Evento de Metamorfismo do Complexo Cambaí; MCb – Magmatismo do Complexo Cambaí e ZrPF – Idades dos zircões detríticos resetados da Formação Passo Feio. Modificado a partir de Jacobsen & Kaufman (1999); B) Diagrama de variação temporal do δ¹³C dos carbonatos. Modificado de Jacobsen & Kaufman (1999).



Figura 10. Diagrama de variação temporal do δ^{18} O, relativo ao padrão PDB dos carbonatos. Modificado de Jacobsen & Kaufman (1999).

Cambaí e da Formação Passo Feio ao longo do mesmo período, entre 740 e 730 Ma, no mesmo mar, mas em ambientes distintos. Os calcários do Complexo Cambaí se depositaram em ambiente de mar aberto, durante um período curto em que o processo deposicional não foi seguido por dolomitização dos calcários. Considerando que a dolomitização não ocorreu nem mesmo durante a diagênese, pode-se atribuir a esses litotipos uma evolução rápida entre os processos de deposição e metamorfismo. Já os calcários da Formação Passo Feio passaram por uma dolomitização, possivelmente concomitante à deposição, indicando ambiente marinho mais restrito, onde os processos subsequentes, de diagênese e metamorfismo se desenvolveram ao longo de um período maior, de pelo menos 30 Ma (~ 740 a 770 Ma).

Cenário 2 – Deposição dos calcários da Formação Passo Feio no intervalo entre 770 e 730 Ma, e deposição posterior dos litotipos do Complexo Cambaí, entre 740 e 730 Ma, em mares diferentes. A Formação Passo Feio teria sido depositada em um ambiente mais restrito, associada a margas, as quais originariam os xistos pelíticos verificados no setor norte dessa formação. O Complexo Cambaí teria sido depositado em um ambiente de mar aberto com rápido fechamento e sobreposição do evento metamórfico.

6 Conclusões

Os mármores do Bloco São Gabriel foram classificados como dolomita mármores (Formação Passo Feio), calcita mármores (Complexo Cambaí) e associações de mármores calcissilicáticos com litotipos calcíticos enriquecidos em grafita (Complexo Coxilha do Batovi). Os mármores do Complexo Cambaí são os menos silicatados e não apresentam anomalias no comportamento dos ETRs. Os litotipos da Formação Passo Feio, apesar de apresentarem uma ampla dolomitização e de serem mais enriquecidos em minerais silicáticos, não mostraram enriquecimento em ETRs pesados ou demais indícios de contaminação por fluidos hidrotermais. Por sua vez, os mármores do Complexo Coxilha do Batovi apresentaram assembleia mineral bastante peculiar, com enriquecimento em quartzo, teores mais elevados de Al₂O₃ e Fe₂O₃, bem como padrões de distribuição planos de ETRs e enriquecimento em pesados em algumas de suas amostras, não verificados nos demais litotipos, fatores indicativos de uma acentuada contribuição siliciclástica entre esses litotipos.

A aplicação do modelo de interação fluido-rocha para identificação das composições primárias de Jacobsen & Kaufman (1999) revelou que os valores primários da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr foram preservados nos mármores do Complexo Cambaí. Os valores de δ^{13} C e de δ^{18} O desse complexo não são compatíveis com dados primários, mas foi possível identificar composições mais pró-

Goulart et al.

ximas das primárias, as quais se ajustaram bem às variações temporais desses parâmetros na água do mar. Os mármores da Formação Passo Feio mostraram uma dispersão de dados maior em relação aos do Complexo Cambaí, mas, ainda assim, foram identificados entre essas amostras, valores primários. O parâmetro cujos valores se mostraram menos preservados foi o δ^{18} O, fato que corrobora as constatações já apresentadas no estudo em que os autores propuseram o modelo de interação fluido-rocha.

A comparação entre as composições isotópicas primárias dos mármores do Bloco São Gabriel obtidas nesse estudo com as apresentadas por Jacobsen & Kaufman (1999), autores do referido modelo, sugere que os mármores estudados são correlacionáveis temporalmente com sucessões carbonáticas neoproterozóicas de outros continentes e permitem a datação relativa dos eventos deposicionais. A contextualização desses dados isotópicos na cronologia dos eventos tectônicos reconhecidos no Bloco São Gabriel permitiu a estimativa de períodos de deposição dos calcários que deram origem aos mármores. O período de deposição dos calcários ocorreria entre 770 e 700 Ma, sendo atribuído o intervalo entre 770 e 730 a para deposição dos calcários da Formação Passo Feio, enquanto o do protólito do Complexo Cambaí, está posicionado entre 740 e 730 Ma.

A primeira aproximação da aplicação de isótopos estáveis como C e O aos mármores do Bloco São Gabriel demonstra que essa abordagem metodológica é adequada ao estudo da história pré-metamórfica dessas rochas. Considerando esse fato, a investigação das mesmas a partir de um controle estratigráfico preciso das amostras apresenta-se como um refinamento necessário à investigação de sequências de mármores, permitindo o estudo mais detalhado da sua evolução geoquímica, aumentando a precisão das idades relativas dos eventos e contribuindo de forma mais aprimorada para a discussão dos modelos evolutivos.

Agradecimentos - Esse artigo faz parte da dissertação de mestrado da autora Rossana Goulart, apoiada pelo CNPq (Proc.: 132464/2009-8). Os autores agradecem ao CNPq pela ajuda financeira concedida por meio do Projeto "Exploração Mineral e Evolução Crustal da Província Cuprífera do RS" (Proc.: 475634/2009-8). Os autores também agradecem ao Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências e ao Laboratório de Sedimentologia do Centro de Estudos Costeiros e Oceânicos do Instituto de Geociências da UFRGS pelo apoio concedido para preparação de amostras, ao Laboratório de Geoquímica Isotópica do Instituto de Geociências da UFRGS, especialmente ao Prof. Dr. Rommulo V. Conceição pelo apoio no desenvolvimento da metodologia de abertura das amostras para análise isotópica de Sr, à toda equipe do laboratório pela presteza durante o período em que foram realizados os procedimentos analíticos, e ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) do Departamento de Geologia da UFPR pela presteza na realização das análises isotópicas de C e O.

Referências

- Bailey, T.R., McArthur, J.M., Prince, H. & Thirlwall, M.F. 2000. Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: whole rock analysis. *Chemical Geology*, 167 (3-4): 313-319.
- Babinski, M., Chemale Jr., F., Hartmann, L.A. van Schmus, W.R. & Silva, L.C. 1996. Juvenile accretion at 750-700 Ma in Southern Brazil. *Geology*, 24: 439-442.
- Bitencourt, M.F. 1983. Geologia, petrologia, e estrutura dos metamorfitos da região de Caçapava do Sul, RS. Porto Alegre. 175 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós--graduação em Geociências, Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Bortolotto, O.J., 1987. Petrografia dos mármores de Caçapava do Sul, RS. *Ciência e Natura*, 9: 37-65.
- Bucher, K.& Frey, M. 1994. *Petrogenesis of Metomorphic Rocks*. Berlin-Germany, Springer-Verlag. 318p.
- Chemale Jr., Babinski, M.F., Hartmann, L.A. & Schmus, W.R. 1994a. Evolução tectônica do Bloco São Gabriel, RS. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38, 1994, Camburiú. *Boletim de Resumos Expandidos.* Camburiú, SBG, v.1, p. 626-627.
- Chemale Jr., F., Hartmann, L.A. & da Silva, L.C. 1995. Stratigraphy and tectonismo of the Brasiliano Cycle in Southern Brazil, In. McNiall M. Ed. *Proceedings Volume on Proterozoic Crust and Metallogenetic Evolution*, p. 151-166. Communications Geological Society of Namibia (10).
- Fernandes, L.A.D., Tommasi, A. & Porcher, C.C. 1992. Deformation patterns in the Southern Brazilian branch of the Dom Feliciano Belt: A reapraisal. *Journal of South American Earth Sciences*, 5 (1): 77-96.
- Halverson, G.P., Dudás, F., Maloof, A.C. & Bowring, S.A. 2007. Evolution of the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr composition of the Neoproterozoic seawater. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleo*ecology, 256: 103-129.
- Haskin, L.A., Haskin, M.A.; Frey, F.A.; Wildman, T.R. 1968. *Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths*, p. 889-911. In: L.H. Ahrens. Origin and distribution of the elements, Oxford. Pergamon, 1.
- Hoffman, P.F., Kaufman, J.A., Halverson, G.P. & Schrag, D.P. 1998. A Neoproterozoic snowball Earth. *Science*, 281: 1342-1346.
- Holser W.T., Magaritz M., Ripperdan R.L. 1996. *Global isotopic events*. In: Walliser O.H. ed. Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic. Berlin, Springer-Verslag. p. 63-88.
- Jacobsen, S.B. & Kaufman, A.J. 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology* ,161: 37–57.
- Jost, H. & Hartmann, L.A. 1984. *O Pré-Cambriano do Brasil*. São Paulo, Edgard Blucher Ltda. 378 p.
- Kaufman, A.J. & Knoll, A.H. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, 73: 27–49.
- Kaufman, A.J., Hayes, J.M., Knoll, A.H. & Germs, G.J.B. 1991. Isotopic compositions of carbonates and organic carbon from upper Proterozoic successions in Namibia: stratigraphic variation and the effects of diagenesis and metamorphism. *Precambrian Research*, 49: 301–327.
- Knoll, A.H. & Walter, M.R. 1992. Latest Proterozoic stratigraphy and Earth history. *Nature*, 356: 673–678.
- Knoll, A.H., Hayes, J.M., Kaufman, A.J., Swett, K. & Lambert,

I.B. 1986. Secular variations in carbon isotope ratios from Upper Proterozoic successions of Svalbard and East Greenland. *Nature*, 321: 832–838.

- 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. *International Geology Reviews*, 40: 688-705.
- Lisboa, N.A. 1977. Estudo geológico da região de Pedra Branca, Bagé, Rio Grande do Sul, com enfoque especial nas ocorrências de mármore. Porto Alegre. 53 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Machado, N., Koppe, J.C. & Hartmann, L.A. 1990. A late Proterozoic U-Pb age for the Bossoroca Belt, Rio Grande do Sul, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 3 (2/3): 87-90.
- Melezhik, V.A., Roberts, D., Fallick, A.E., Gorokhov, I.M. & Kusnetzov, A.B. 2005. Geochemical preservation potencial of high-grade calcite marble versus dolomite marble: implication for isotope chemostratigraphy. *Chemical Geology*, 216: 203-224.
- Ribeiro, M., Bocchi, P.R., Figueiredo Filho, P.M. & Tessari, R.I. 1966. Geologia da quadrícula de Caçapava do Sul, RS, Brasil. *Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, DPM*--DNPM, 127: 1-232.
- Remus, M.V.D., McNaughton, N.J., Hartmann, L.A., Koppe, J.C., Fletcher, I.R., Groves, D.I. & Pinto, V.M. 1999. Gold in the Neoproterozoic juvenile Bossoroca Volcanic Arc of the southernmost Brazil: Isotopic constraints on time and sources. *Journal of South American Earth Sciences*, 12 (4/5): 349-366.
- Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., McNaughton, N.J., Groves, D.I. & Fletcher, I.R. 2000. The link between hydrotermal epigenetic copper mineralization and the Caçapava Granite of the Brasiliano Cycle in Southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 13: 191-216.
- 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 ages and Pb-Nd-Sr isotopes. *In*: SOUTH

Manuscrito 490

Editores: Ana Maria P. Mizusaki e Cesar L. Schultz.

AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY, 3. 2001, Pucon, Chile. *CD-ROM*.

- Saalmann, K., Remus, M.V.D. & Hartmann, L.A. 2006. Tectonic evolution of the Neoproterozoic São Gabriel Block, Southern Brazil: Constraints on Brasiliano orogenic evolution of the Rio dela Plata cratonic margin. *Journal of South American Earth Sciences*, 21: 59-88.
- Saalmann, K., Gerdes, A., Lahaye, Y., Hartmann, L.A., Remus, M.V.D. & Laüfer, A. 2010. Multiple accretion at the eastern margin of the Rio de la Plata craton: the prolonged Brasiliano orogeny in southernmost Brazil. *International Journal of Earth Sciences*, 100: 355-378.
- Schmitt, R.S., Soliani Jr., E., & da Silva Filho, B.C. 1994. Estudo geocronológico preliminary do Complexo Metavulcano--Sedimentar Coxilha do Batovi, oeste do Escudo Sul-Rio--Grandense, RS. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLO-GIA, 38. 1994, Camburiú. *Boletim de Resumos Expandidos*. Camboriú, SBG, v.2, p. 382-383.
- Schmitt, R.S. 1995. Evolução Tectono-Metamórfica do Complexo Metavulcano-Sedimentar Coxilha do Batovi, São Gabriel (RS). Porto Alegre. 159 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Silva, J.C., Sial, A.N., Ferreira, V.P. & Pimentel, M.M. 2005. Cand Sr-isotope stratigraphy of the São Caetano complex, Northestern Brazil: a contribution to the study of the Meso-Neoproterozoic seawater geochemistry. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 77 (1): 137-155.
- Soliani Jr. E. 1986. Os dados geocronológicos do Escudo-sulrio-grandense e suas implicações de ordem geotectônica.
 São Paulo. 425 p. Tese de Doutoramento. Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo.
- Veizer, J. 1989. Strontium isotopes in seawater through time. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 17: 141– 167.
- Veizer, J., D. Buhl, A. Diener, S. Ebneth, O.G. Podlaha, P. Bruckschen, T. Jasper, Ch. Korte, M. Schaaf, D. Ala & K. Azmy. 1997. Strontium isotope stratigraphy: potential resolution and event correlation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132: 65-77.