



**MÁRMORES DO COMPLEXO PASSO FEIO E COMPLEXO CAMBAÍ –
PROPOSIÇÃO DE AMBIENTE DEPOSICIONAL COM BASE EM GEOQUÍMICA E
BIOMARCADORES SATURADOS**

EDUARDO MÜLLER BERNARDES

Porto Alegre

2022

EDUARDO MÜLLER BERNARDES

**MÁRMORES DO COMPLEXO PASSO FEIO E COMPLEXO CAMBAÍ –
PROPOSIÇÃO DE AMBIENTE DEPOSICIONAL COM BASE EM GEOQUÍMICA E
BIOMARCADORES SATURADOS**

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

Orientadoras:

Ana Maria Pimentel Mizusaki (UFRGS)

Cassiana Roberta Lizzoni Michelin (UFRGS)

CIP - Catalogação na Publicação

Müller Bernardes, Eduardo
MÁRMORES DO COMPLEXO PASSO FEIO E COMPLEXO CAMBAÍ -
PROPOSIÇÃO DE AMBIENTE DEPOSICIONAL COM BASE EM
GEOQUÍMICA E BIOMARCADORES SATURADOS / Eduardo Müller
Bernardes. -- 2022.

102 f.

Orientadora: Ana Maria Pimentel Mizusaki.

Coorientadora: Cassiana Roberta Lizzoni Michelin.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre,
BR-RS, 2022.

1. Mármore. 2. Geoquímica. 3. Biomarcadores. 4.
Complexo Cambaí. 5. Complexo Passo Feio. I. Pimentel
Mizusaki, Ana Maria, orient. II. Lizzoni Michelin,
Cassiana Roberta, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso “**MÁRMORES DO COMPLEXO PASSO FEIO E COMPLEXO CAMBAÍ – PROPOSIÇÃO DE AMBIENTE DEPOSICIONAL COM BASE EM GEOQUÍMICA E BIOMARCADORES SATURADOS**” elaborado por “**EDUARDO MÜLLER BERNARDES**”, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora:

Dr. Guilherme Sonntag Hoerlle

Dr. Marcos Müller Bicca

Prof. Dr. Marcos Vinicius Dorneles Remus

AGRADECIMENTOS

Agradeço as duas pessoas mais importantes, Mãe e Pai, obrigado por todo apoio, sem vocês nada disso seria possível.

À minha namorada Marilise, por me deixar calmo e me apoiar com todo amor e carinho.

Às orientadoras, Ana Maria Pimentel Mizusaki e Cassiana Roberta Lizzoni Michelin, pelo conhecimento compartilhado e paciência.

Aos amigos que de alguma forma me deram força para continuar.

Ao Laboratório de Difractometria de Raios X e amigos da bolsa.

À Professora Tais Freitas da Silva e ao Laboratório de Análises de carvão e rochas geradoras.

Por fim, agradeço a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo ensino gratuito e de excelência e ao PRAE, pelo comprometimento com os alunos.

Muito obrigado!

“Há verdadeiramente duas coisas diferentes: saber e crer que se sabe. A ciência consiste em saber; em crer que se sabe reside a ignorância.”

HIPÓCRATES

RESUMO

Diversas ocorrências de mármore neoproterozoicos estão situadas no Complexo Passo Feio e no Complexo Cambaí, pertencentes ao Escudo Sul-Rio-Grandense no Terreno São Gabriel. Entre elas foram estudados os mármore da pedra Fida, Dagoberto Barcelos e Mudador no Complexo Passo Feio e os mármore da Pedreira Andreazza no Complexo Cambaí. O estudo buscou reconstruir um cenário deposicional e inferir um paleoambiente para os mármore de cada região analisados, através de dados obtidos em campo, confecção de perfil colunar, petrografia, análises de elementos maiores, menores e traços, por fim, análises de biomarcadores saturados. Os mármore localizados no Complexo Passo Feio apresentam predomínio de dolomita, com teores de MgO entre (15,34 e 20,49%) classificados como dolomíticos; já nos mármore do Complexo Cambaí domina calcita, com concentrações de MgO entre 0,95 e 1,21% classificados como calcíticos. Os teores de CaO ficaram entre 26,24 e 40,47% nos mármore do Complexo Passo Feio e entre 45,34 e 54,87% no mármore do Complexo Cambaí. Nos 9 resultados de ETR das amostras de mármore compiladas de trabalhos anteriores pertencentes ao Complexo Passo Feio e ao Complexo Cambaí, o padrão dos elementos terras raras demonstra enriquecimento de ETR leves em relação aos pesados, anomalias positivas de La, leves anomalias positivas de Ce, anomalia positiva de Eu e razão Y/Ho entre 32,5 a 62 para os mármore do Complexo Passo Feio e entre 6,74 a 129,77 para os mármore do Complexo Cambaí. Quanto aos biomarcadores analisados em uma amostra de cada pedra estudada, a matéria orgânica apresentou-se matura para todas as amostras; a origem da matéria orgânica e o respectivo paleoambiente deposicional apresentaram resultados de origem planctônica-bacteriana de organismos aquáticos, com influência de matéria orgânica terrestre, com deposição em ambiente estuarino influenciado por ambiente marinho aberto. Portanto, os mármore estudados, provavelmente, se precipitaram em um ambiente estuarino, onde houve influência por águas doces que carregaram consigo sedimentos continentais.

Palavras-chave: mármore, Complexo Passo Feio, Complexo Cambaí, geoquímica, biomarcadores

ABSTRACT

Neoproterozoic marbles associated with the Passo Feio Complex and the Cambai Complex of the Sul-Rio-Grandense Shield, São Gabriel Terrain are here described and analyzed in selected outcrops. Marble outcrops were preferentially studied in some quarries named as Fida, Dagoberto Barcelos and Mudador specially in the Passo Feio Complex and Andrezza associated with the Cambai Complex. A proposition of a depositional scenario and inferences about the paleoenvironment for these marbles was the main objective of the study and was reached with field data, confection of a columnar profile, petrography, chemical and an innovative application of organic biomarkers. Marbles of the Passo Feio Complex are dolomitic, with MgO content around 15,34 to 20,49% contrasting with the marbles of the Cambai Complex which are calcitic (MgO content from 0,95 to 1,21%). Also, CaO contents are 26,24 to 40,47% in marbles of the Passo Feio Complex and 45,34 to 54,87% in Cambai Complex. Results of Rare Earth Elements (ETR) of previous analyzed samples of the Neoproterozoic marbles indicates light ETR enrichment in relation to heavy ETR. La, Ce and Eu positive anomalies are common on both marble occurrences but the ratio Y/Ho varies from 32,5 to 62 concerning the marbles of the Passo Feio Complex and 6,74 to 129,77 for the Cambai Complex. Results of organic biomarkers indicates mature organic matter in all samples with planktonic-bacterial origin associated to aquatic organisms. Some terrestrial organic matter is also registered then indicating a probable deposition in an estuarine environment with influence of open marine environment. The conclusion is that these marbles precipitated from an estuarine environment with an incontestable influence of fresh waters carrying continental sediments.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mapa de localização das áreas estudadas (Fonte: Autor).	18
Figura 2 - Localização das pedreiras onde afloram os mármore analisados; destaque em rosa: Fida (FID); em azul: Dagoberto Barcelos (DAG); vermelho: Mudador (MUD) e amarelo: Andreazza (AND) (Fonte: Google Earth, 2022).	20
Figura 3 - Diagrama ternário para interpretação de paleoambiente deposicional baseado na distribuição dos esteranos regulares, C27-C29 (Waples & Machihara, 1991, modificado de Huang & Meinschein, 1979).	29
Figura 4 - Compartimentação geotectônica do Escudo Sul Rio-Grandense. (modif. de Remus et al., 2000).	33
Figura 5 - Mapa Geológico do Terreno São Gabriel (TSG); marcações em vermelhos indicam as áreas de estudo. (modificado de Philipp et al., 2016).	35
Figura 6 - A) visão geral da pedreira Fida (FID); B) detalhe indicando intrusão granítica (fotos Bernardes, 2019).	40
Figura 7 - A) visão geral da pedreira Dagoberto Barcelos (DB); B) intercalações de mármore de coloração cinza claro com mármore de cor verde (fotos: Bernardes, 2019).	40
Figura 8 - A) visão geral da pedreira Mudador (MUD); B) mármore de cor preta com veios preenchidos por calcita e quartzo e mármore avermelhados (fotos: Bernardes, 2019).	40
Figura 9 - A) visão geral da pedreira Andreazza (AND); B) mármore com intrusões de rochas graníticas (fotos: Bernardes, 2019).	41
Figura 10 - Fluxograma representando os métodos e sequência analítica utilizada no trabalho.	42
Figura 11 - Fluxograma da metodologia aplicada (conforme protocolo do Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do IGEO/UFRGS).	46
Figura 12 - Imagem de satélite da área de estudo, destacando no quadrado rosa a área de descrição, confecção do perfil colunar e coleta de amostras do mármore da pedreira FID (conforme Google Earth, 2020)	48
Figura 13 - A) fotomicrografia da amostra FID 1A, destacando os cristais de dolomita (Dol) em uma matriz média e textura granoblástica, (LP) aumento de 4x; B)	

fotomicrografia da amostra FID 2B, destacando os cristais de dolomita (Dol), talco (Tal) e K-feldspato (KF), (LP) aumento de 4x.....	49
Figura 14 - imagem de satélite da área de estudo, destacando no retângulo azul a área de descrição, confecção do perfil colunar e coleta de amostras do mármore da pedra DAG (conforme Google Earth, 2020).	50
Figura 15 - A) fotomicrografia da amostra DAG 06, destacando os cristais de dolomita (Dol) em uma matriz média e textura granoblástica, (LP) aumento de 4x; B) fotomicrografia da amostra DAG 04, destacando os cristais de dolomita e textura granoblástica típica do mármore da pedra DAG, (LP) aumento de 10x.	51
Figura 16 - imagem de satélite da área de estudo, destacando no retângulo vermelho o local de descrição, confecção do perfil colunar e coleta de amostras do mármore da pedra MUD (conforme Google Earth, 2020).	52
Figura 17 - A) fotomicrografia da amostra MUD 01, destacando os cristais de dolomita euédricos (DOL) preenchendo fraturas em uma matriz muito fina composta por dolomita e minerais opacos, (LP) aumento de 4x; 1B) fotomicrografia da amostra MUD 03, destacando os c cristais de dolomita e fraturas preenchidas por quartzo (QTZ), (LP) aumento de 10x.	53
Figura 18 - imagem de satélite da área de estudo, destacando no retângulo amarelo o local de descrição, confecção do perfil colunar e coleta de amostras do mármore da pedra AND (conforme Google Earth, 2020).	54
Figura 19 - 1A) fotomicrografia da amostra AND 06B, destacando os cristais de calcita (CAL), textura granoblástica grossa, (LP) aumento de 4x; B) fotomicrografia da amostra AND 07, destacando os cristais calcita e agregados de grãos de quartzo (QTZ) em uma matriz grossa e textura granoblástica, (LP) aumento de 4x.	55
Figura 20 - Difrátogramas das análises por difração de raios-X das 12 amostras analisadas sob forma de rocha total.....	57
Figura 21 - Difrátogramas das análises por difração de raios-X das 04 amostras analisadas na fração < 4um após o registro identificado nesta fração.	58
Figura 22 - Distribuição dos óxidos dos elementos maiores nos mármore estudados; A) SiO ₂ ; B) CaO; C) Al ₂ O ₃ ; D) MgO e E) Fe ₂ O ₃ (rosa=FID; azul=DG; vermelho= MUD; amarelo=AND).....	62
Figura 23 - Diagramas: A) MgO/CaO; B) SiO ₂ /CaO; C) SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ; D) Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ das amostras analisadas.	63

Figura 24 - Distribuição dos óxidos dos elementos menores nos mármore estudados A) K ₂ O; B) MnO; C) P ₂ O ₅ ; D) TiO ₂	64
Figura 25 - Diagramas de classificação dos mármore. A) Diagrama MgO x SiO ₂ (Rock, 1987); B) Diagrama SiO ₂ -CaO-MgO. Campos 1a, 1b e 1c: mármore dolomítico a calcítico-dolomítico. Campos 2a e 2b: mármore cálcio-silicático (Bucher & Frey, 1994).	66
Figura 26 - Diagrama de ETR + Y com dados normalizados pela composição do Post-Archean Australian Shale (PAAS) (Nance; Taylor, 1976).	67
Figura 27 - Diagrama ternário utilizado para interpretação paleoambiental, baseado na distribuição dos esteranos C ₂₇ , C ₂₈ e C ₂₉ (Waples & Machihara, 1991).	72
Figura 28 - Gráfico de correlação entre razões Fi/n-C ₁₈ e Pr/n-C ₁₇ para avaliação da maturação.	73
Figura 29 - Ambiente deposicional estuarino sugerido para deposição dos carbonatos que deram origem aos mármore do Escudo Sul-Rio-Grandense estudados neste trabalho. (Fonte: Autor)	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais biomarcadores estudados na geoquímica orgânica e suas informações (Peters et al., 1993).	30
Tabela 2 - Síntese das informações gerais dos mármores estudados em cada pedreira.	39
Tabela 3 - Teores dos elementos maiores das amostras selecionadas (% em peso).	56
Tabela 4 - Teores dos elementos traço com resultados em partes por milhão (ppm).	56
Tabela 5 - Tabela mostrando as concentrações dos ETR (ppb) de 9 amostras.	59
Tabela 6 - Valores obtidos para os ETR com a normalização do sistema Post-Archean Australian Shale (PAAS) (Nanc & Taylor, 1976).	59
Tabela 7 - Parâmetros geoquímicos calculados pela análise dos hidrocarbonetos saturados (biomarcadores).....	60
Tabela 8 - Concentrações dos principais elementos traços nos mármores estudados.	65
Tabela 9 - Tabela mostrando os valores da anomalia de La das 9 amostras; $La/La^* = La/(3Pr-2Nd)$ (Frimmel, 2009).	67
Tabela 10 - Tabela mostrando os valores da anomalia de Ce das 9 amostras; $Ce/Ce^* = Ce/(2Pr-1Nd)$ (Frimmel, 2009).	68
Tabela 11 - Razões Y/Ho das 9 amostras analisadas.....	69
Tabela 12 - Razões Nd/Yb das 8 amostras analisadas.....	70
Tabela 13 - Tabela mostrando os valores da anomalia de Eu das 9 amostras; $Eu/Eu^* = Eu/(0,67Sm+0,33Tb)$ (Frimmel, 2009).....	71

LISTA DE ABREVIATURAS

FID – Fida

MUD – Mudador

AND – Andreazza

DG – Dagoberto

CPF – Complexo Passo Feio

CC – Complexo Cambaí

CDF – Cinturão Dom Feliciano

TT – Terreno Taquarembó

TSG – Terreno São Gabriel

TTJ – Terreno Tijucas

BP – Batólito Pelotas

TPE – Terreno Punta Del Este

BC – Bacia do Camaquã

ETR – Elementos Terras Raras

DRX – Difração de raios x

FRX – Fluorescência de raios x

Sumário

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 AREAS DE ESTUDOS.....	18
1.2 OBJETIVOS E METAS.....	21
1.3 JUSTIFICATIVA	22
2 ESTADO DA ARTE.....	22
3 ELEMENTOS TERRAS RARAS EM CARBONATOS.....	23
4 MINERAIS PRINCIPAIS EM CARBONATOS.....	25
5 BIOMARCADORES.....	26
5.1 HIDROCARBONETOS ACÍCLICOS.....	27
5.2 HIDROCARBONETOS CÍCLICOS	28
6 CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOTECTÔNICO DA ÁREA DE ESTUDO.....	31
6.1 CINTURÃO DOM FELICIANO (CDF).....	32
6.2 TERRENO SÃO GABRIEL	32
6.3 GEOLOGIA LOCAL	36
6.3.1 COMPLEXO PASSO FEIO (CPF)	36
6.3.2 COMPLEXO CAMBAÍ (CC)	37
7 ÁREAS DE ESTUDO	38
8 METODOLOGIA.....	41
8.1 ETAPA PRÉ-CAMPO	43
8.2 ETAPA DE CAMPO	43
8.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	43
8.4 PETROGRAFIA	44
8.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	44
8.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	44
8.7 ANÁLISE DE BIOMARCADORES SATURADOS.....	45

8.7.1 EXTRAÇÃO COM SOLVENTE ORGÂNICO	46
8.7.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA	47
8.7.3 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG/EM).	47
9 RESULTADOS	48
9.1 Mármore da pedra Fida (FID).....	48
9.1.2 Mármore da pedra Dagoberto Barcelos (DAG)	50
9.1.3 Mármore da pedra Mudador (MUD)	52
9.1.4 Mármore da pedra Andrezza (AND)	54
9.2 ANÁLISES QUÍMICAS DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES.....	56
9.2.1 ANÁLISES QUÍMICAS DE ELEMENTOS TRAÇOS	56
9.3 DIFRATOGRAMAS	57
9.4 ELEMENTOS TERRAS RARAS	58
9.5 BIOMARCADORES	59
10 DISCUSSÕES.....	61
10.1 GEOQUÍMICA ELEMENTAR	61
10.2 CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA	65
10.3 COMPORTAMENTO DOS ETRs.....	66
10.3.1 ANOMALIA DE La.....	67
10.3.2 ANOMALIA DE Ce	68
10.3.3 ANOMALIA DE Y E RAZÃO Y/Ho	68
10.3.4 CONCENTRAÇÃO DE ETR LEVES EM RELAÇÃO AOS PESADOS (Nd/Yb).....	69
10.3.5 ANOMALIA DE Eu	70
10.4 MATÉRIA ORGÂNICA E PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL.....	71
10.5 EVOLUÇÃO TÉRMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA	72
10.6 PROCESSO DE DOLOMITIZAÇÃO	74
10.7 PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL.....	75

11 CONCLUSÕES	76
REFERÊNCIAS.....	78
ANEXOS.....	85

1 INTRODUÇÃO

Rochas carbonáticas como mármore de baixo grau metamórfico preservam estruturas e texturas da rocha original. No entanto, metamorfismo de grau mais elevado elimina o registro observando-se a recristalização da rocha. Neste sentido, a possibilidade de obtenção de dados, envolvendo petrografia e análises geoquímicas, torna-se interessante, permitindo a obtenção de informações sobre a gênese e a composição dos corpos de mármore estudados, além da correlação geoquímica entre diferentes ocorrências.

Rochas carbonáticas calcíticas e dolomíticas são formadas a partir da precipitação química e bioquímica em águas lacustres e oceânicas (Press *et al.*, 2006); sendo importantes rochas utilizadas na reconstrução paleoambiental devido as suas propriedades de conservarem informações petrográficas e geoquímicas geradas no momento de sua deposição, além de servirem como indicativos de mudanças climáticas globais, ao longo de eras geológicas (Flügel, 2010).

Reconhecendo-se o potencial de informações geoquímicas que mármore de baixo grau metamórfico podem proporcionar, os mármore do Complexo Passo Feio e do Complexo Cambaí se configuram como objeto de estudo do presente trabalho; buscando reconstruir um cenário deposicional e contribuindo nos estudos dos mármore do Escudo Sul-rio-grandense, sendo apresentados dados de campo, mineralógicos, texturais e geoquímicos (elementos maiores, menores e traços) dos mármore localizados nas pedreiras Fida, Dagoberto Barcelos, Mudador e Andrezza, situadas nos municípios de Caçapava do Sul (RS) e Vila Nova do Sul (RS).

1.1 AREAS DE ESTUDOS

As áreas estudadas com mármore aflorantes são as cavas de pedreiras localizadas no Escudo Sul-Rio-Grandense e pertencentes ao Terreno São Gabriel. Assim, são três no Complexo Passo Feio e uma no Complexo Cambaí, nos municípios de Caçapava do Sul (RS) e Vila Nova do Sul (RS), respectivamente (Fig. 1).

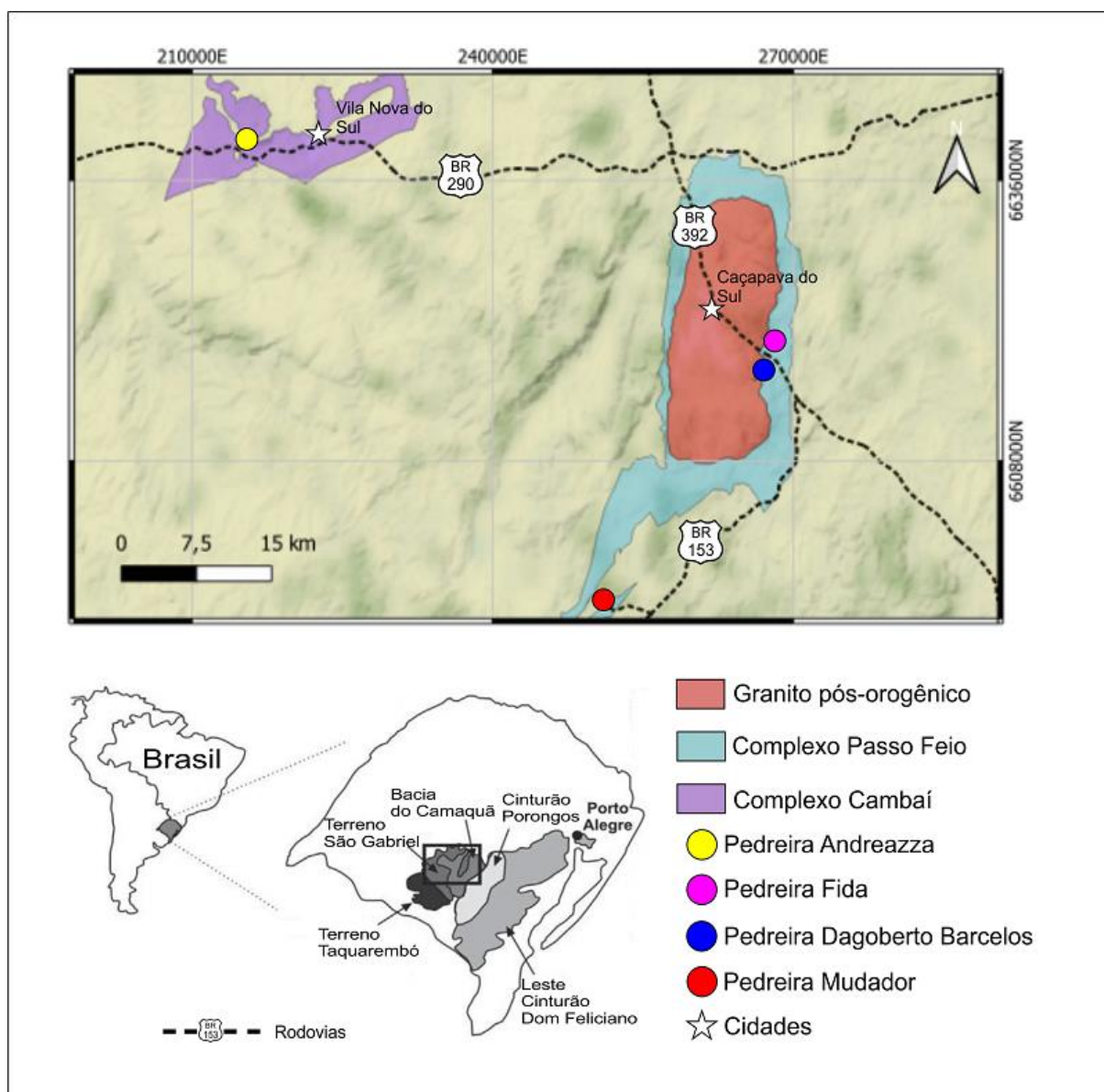


Figura 1 - Mapa de localização das áreas estudadas (Fonte: Autor).

As pedreiras serão denominadas pelos seus nomes comerciais (Fig. 2):

1. Fida (FID) – situada a 10 km a sudeste de Caçapava do Sul (RS), com acesso pela rodovia BR 392;
2. Dagoberto Barcelos (DAG) – situada a 10 km a sudeste de Caçapava do Sul (RS), com acesso pela rodovia BR 392;
3. Mudador (MUD) – situada a 40 km a sudoeste de Caçapava do Sul (RS), com acesso pelas rodovias BR 392 e BR 153;
4. Andrezza (AND) – situada a 6 km a oeste de Vila Nova do Sul (RS), com acesso pela rodovia BR 290.

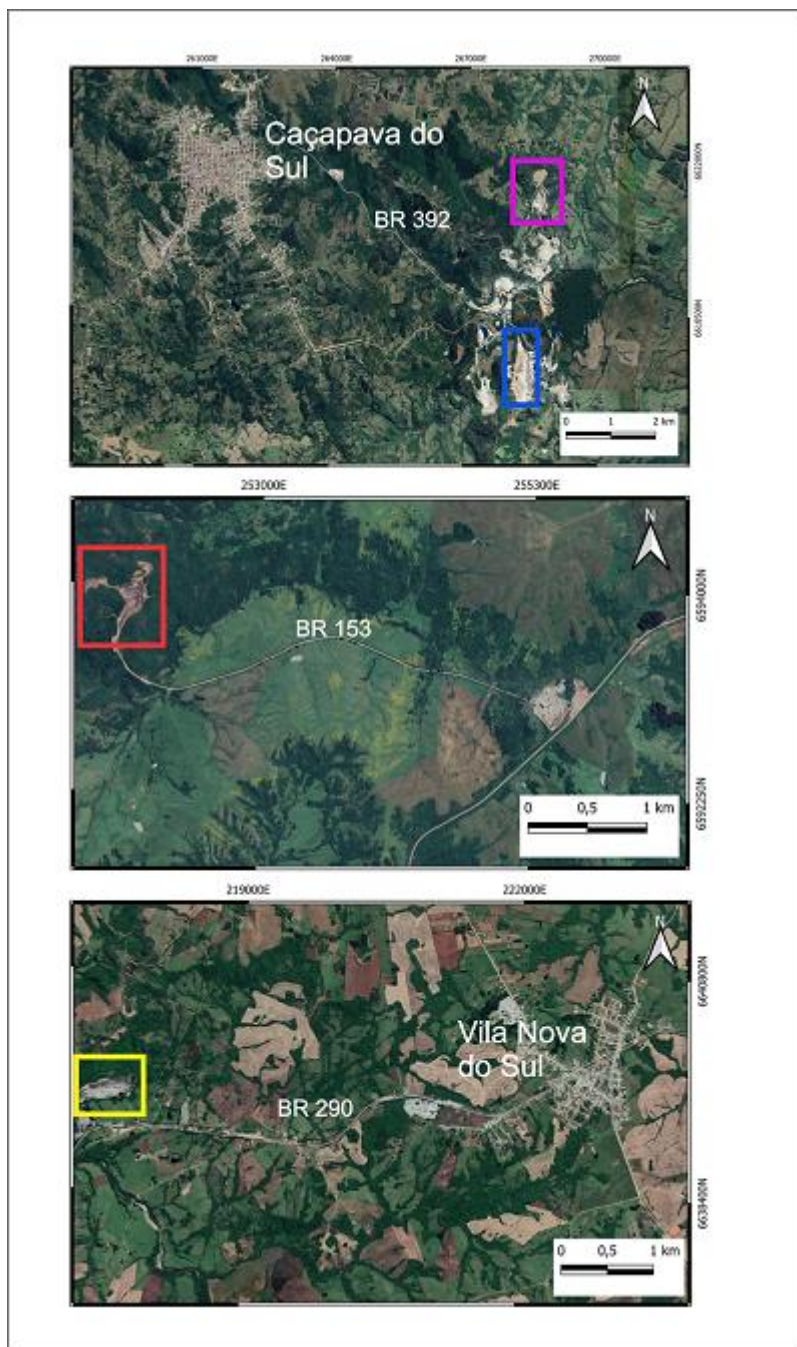


Figura 2 - Localização das pedreiras onde afloram os mármore analisados; destaque em rosa: Fida (FID); em azul: Dagoberto Barcelos (DAG); vermelho: Mudador (MUD) e amarelo: Andreazza (AND) (Fonte: Google Earth, 2022).

1.2 OBJETIVOS E METAS

Este trabalho tem por objetivo reconstruir um cenário deposicional para os mármorees do Escudo Sul-Rio-Grandense. Dentre os objetivos específicos destaca-se:

1. Descrever a associação mineralógica e textural dos mármorees encontrados nas pedreiras FID, DAG, MUD e AND.
2. Estabelecer as assinaturas geoquímicas dos mármorees FID, DAG, MUD e AND, comparando as diferenças e semelhanças.
3. Utilizar os Elementos Terras Raras (ETR) e Ítrio (Y) como base para avaliar as condições geoquímicas da precipitação dos carbonatos que deram origem aos mármorees estudados.
4. Utilizar as razões de biomarcadores saturados para inferir um paleoambiente deposicional para essas rochas.

1.3 JUSTIFICATIVA

A principal justificativa para a realização deste trabalho é a necessidade de novas relações geoquímicas e deposicionais, afim de aprimorar os modelos evolutivos para os mármorees do Escudo Sul-Rio-Grandense. São quatro ocorrências aflorantes em pedreiras e os novos dados de campo, petrográficos e químicos, tem o propósito de trazer novas informações tanto para aprimorar o conhecimento do cenário deposicional como para inferir uma reconstrução paleoambiental para essas rochas.

2 ESTADO DA ARTE

As pesquisas iniciais realizadas nos mármorees do Escudo Sul-Rio-Grandense tratavam fundamentalmente do mapeamento das jazidas na localidade de Pedra Branca, próxima ao município de Bagé (RS) (Lisboa, 1977). Bortolotto (1987) já analisou especialmente a petrografia dos mármorees da região de Caçapava do Sul, chegando à conclusão que sua composição era predominantemente dolomítica, caracterizando-os como mármorees dolomíticos silicosos e com presença de calcita nos halos de alteração hidrotermal. Posteriormente Schmitt (1995) apresenta como enfoque principal de seu trabalho a evolução tectônica do Complexo Metavulcano-sedimentar Coxilha do Batovi, inserido no Terreno São Gabriel onde foram realizadas análises isotópicas da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, que mostraram valores alterados pela diagênese e pelos eventos tectono-metamórficos identificados nesta região. Outros trabalhos associados aos mármorees e realizados na região de Caçapava do Sul (RS) seguem a linha das mineralizações. Remus *et al.* (2000) estudaram as ocorrências de Cu nos mármorees associados ao Granito Caçapava e Gazzoni (2010) analisou a mineralogia de depósitos de Cu em escarnitos e mármorees da região.

Goulart *et al.* (2013) classifica as sequências carbonáticas do Complexo Passo Feio e do Complexo Cambaí, apresentando suas características geoquímicas (elementos maiores, menores e traços) e isotópicas (Sr, C e O). Sugere que os mármorees estudados são temporalmente correlacionáveis com sucessões carbonáticas neoproterozoicas de outros continentes e também permitem a datação relativa dos eventos deposicionais, sendo o primeiro trabalho com enfoque nessas áreas. A contextualização desses dados isotópicos na cronologia dos eventos tec-

tônicos reconhecidos no Terreno São Gabriel permitiram a estimativa de períodos de deposição dos calcários que deram origem aos mármore, posicionando-os em um intervalo de 730 a 770 Ma. Neis (2017) analisou mármore em diferentes pedreiras localizadas no Escudo Sul-Rio-Grandense, sendo três na região de Caçapava do Sul (RS) – Terreno São Gabriel – e uma na região de Arroio Grande (RS) – Batólito Pelotas, aplicando a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e geoquímica (elementos maiores, menores e traços). Interpretou que os mármore da região de Caçapava do Sul como correlatos, possuindo uma idade entre 800 e 750 Ma, enquanto que os mármore de Arroio Grande apresentaram idade deposicional estimada entre 900 a 850 Ma; chegando à conclusão que a metodologia empregada no trabalho pode ser aplicada em mármore, desde que se tenha cuidado na seleção das amostras e na avaliação da influência de eventuais fluidos posteriores na sua composição.

O trabalho de Hoerlle *et al.* (2019) segue a linha da mineralização de Pb-Zn-Cu, estudando os veios hidrotermais que preenchem estruturas em mármore calcíticos do Neoproterozoico do Complexo Cambaizinho, evidenciando um sistema geotermal fóssil no Terreno São Gabriel.

Embora diversos trabalhos continuem estudando os mármore da região, estabelecendo com precisão sua geoquímica, ainda assim, existem poucos estudos que integram diferentes ocorrências, afim de propor um cenário deposicional que deu origem a essas ocorrências de mármore do Escudo Sul-Rio-Grandense.

3 ELEMENTOS TERRAS RARAS EM CARBONATOS

Os carbonatos são formados a partir da precipitação química principalmente em ambientes marinhos. Com os registros estratigráficos e resultados da determinação de elementos terras raras (ETR) de sucessões de carbonatos é possível avaliar as alterações na química dos oceanos (Bolhar & Van Kranendonk, 2007; Wallace *et al.*, 2017; Gómez-Peral *et al.*, 2019). Dado que os ETR incorporados no carbonato marinho podem, em alguns casos, refletir a composição da água do mar, a geoquímica desses elementos é frequentemente utilizada para explorar condições paleoambientais tanto do carbonato pretérito quanto do que passou por processos de metamorfismo como do atual (Kamber & Webb, 2001; Nothdurft *et al.*, 2004; Bolhar & Van Kranendonk, 2007; Huang *et al.*, 2009; Wallace *et al.*, 2017; Gu *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2019).

Quatro parâmetros utilizando os ETR são particularmente úteis para avaliar as condições geoquímicas da precipitação de carbonatos. O primeiro parâmetro é caracterizado pela anomalia negativa de Ce. O Ce existe geralmente na forma tetravalente na água do mar oxigenada e é, portanto, menos solúvel em relação aos outros ETR (Bolhar *et al.*, 2004). Conseqüentemente, águas com elevado teor de PO₂, ou águas em que a oxidação por óxidos de Mn e óxidos de Fe hidratados prevalecem, apresentam anomalias de Ce negativas (Davranche *et al.*, 2008; Ling *et al.*, 2013; Wallace *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2019). As anomalias de Ce negativas são mais fracas ou ausentes em águas anóxicas, sugerindo que os registros integrados destas anomalias são traçadores da oxigenação ao longo da história da Terra.

O segundo parâmetro de ETR é a relação Y/Ho, que é informativo para a discriminação do carbonato precipitado em ambientes marinhos vs. lacustres. Em ambientes marinhos, Ho é removido da água do mar a uma taxa duas vezes superior a de Y (Frimmel, 2009). Assim, estudos anteriores de carbonatos atuais e pretéritos sugerem que a razão Y/Ho na crosta continental é próxima de 26,4 sendo sugestivo de precipitação em condições terrestres ou lacustres (Bolhar & Van Kranendonk, 2007; Corkeron *et al.*, 2012), enquanto na água do mar é superior a 40 (Nozaki & Zhang, 1995; Kamber & Webb, 2001; Kamber *et al.*, 2004; Frimmel, 2009; Bolhar *et al.*, 2015; Tostevin *et al.*, 2016), além disso a ausência de anomalias significativas de Y em carbonatos neoproterozoicos pode significar misturas de águas oceânicas e fluviais durante a precipitação (Lawrence *et al.*, 2006).

Relação Nd/ Yb é o terceiro parâmetro de ETR utilizado. Tal como Y/Ho e o Nd/ Yb é um indicador de precipitação de carbonatos na água do mar porque os ETR leves são preferencialmente adsorvidos em vez dos ETR pesados pelas partículas nestas condições (Bolhar *et al.*, 2004).

Por fim, o quarto parâmetro de ETR é a anomalia de Eu. Uma vez que as anomalias são incomuns, anomalias positivas em carbonato antigo é frequentemente inferido como um sinal de entrada crescente de fluidos hidrotermais (Derry & Jacobsen, 1990; Danielson *et al.*, 1992; Meyer *et al.*, 2012). Em alguns casos, contudo, grandes anomalias de Eu podem estar relacionadas com períodos de elevação das condições que causam o efeito estufa vividas pela Terra como no período Ediacarano (Verdel *et al.*, 2018).

4 MINERAIS PRINCIPAIS EM CARBONATOS

O constituinte básico de minerais carbonáticos é o íon carbonato (CO_3^{2-}). Os grupos de íons carbonato são dispostos em folhas, sendo, de certa forma, similares à estrutura dos silicatos com estrutura foliar, e são ligados por camadas de cátions. As folhas de íons carbonáticos na calcita (carbonato de cálcio, CaCO_3) são separadas por camadas de íons do cálcio (Press, 2006). A calcita é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre, sendo o constituinte principal dos calcários, que são em grande parte provenientes de depósitos marinhos espessos de carbonato de cálcio, sob a forma de conchas e esqueletos de animais marinhos, e uma porção bem menor dessas rochas é originada da precipitação química de carbonato de cálcio (Klein & Dutrow, 2012), sendo o correspondente primário dos metacarbonatos e mármore, litotipos estudados neste trabalho. Os processos de deposição de carbonatos inorgânicos envolvem fatores reativos de precipitação carbonática, reações redox, recristalização e substituição, enquanto os principais fatores físico-químicos envolvidos são a temperatura, pressão, solubilidade, potencial iônico e composição da solução do ambiente marinho (Scholle & Scholle, 2003).

O mineral dolomita, cuja fórmula é $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, é constituído pelas mesmas folhas de carbonato, separadas por camadas alternadas de íons cálcio e magnésio (Press, 2006). Caracterizando um dos principais aspectos de alteração geoquímica dos calcários, os dolomitos podem ser considerados como sedimentos carbonáticos diageneticamente alterados. O mineral dolomita não se forma como precipitado primário a partir da água do mar comum, e nenhum organismo secreta conchas desse mineral. Em vez disso, alguns íons de cálcio na calcita ou aragonita originais de um sedimento carbonático são trocados por íons magnésio da água do mar (ou de águas subterrâneas ricas nesse íon) que lentamente passam pelos poros do sedimento, convertendo o mineral carbonato de cálcio (CaCO_3), em dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Press, 2006).

A calcita é um dos minerais mais comuns e de ampla distribuição nas rochas. Em calcários e mármore, é praticamente o único mineral presente, sendo também um importante constituinte de margas e de arenitos carbonáticos. A aplicação mais importante da calcita é na produção de cimento e de cal para argamassa, além disso

é matéria-prima para a indústria química, utilizado como corretivo de solo, giz e branqueador (Klein & Dutrow, 2012).

A dolomita é encontrada em muitas partes do planeta e nos mármorees dolomíticos; ocorrendo, também, em veios hidrotermais de chumbo e zinco que cortam calcários, associada com fluorita, calcita, barita e siderita. A dolomita é utilizada como material de construção e de ornamentação e também na fabricação de certos cimentos e para obtenção de magnésia, usada na preparação de revestimento refratário dos conversores utilizados no processo básico de fabricação de aço (Klein & Dutrow, 2012).

5 BIOMARCADORES

Biomarcadores são compostos cujas estruturas podem ser interpretadas em termos de sua origem biológica (Eglinton *et al.*, 1961). São compostos orgânicos constituídos de carbono, hidrogênio e outros elementos, residuais dos organismos vivos (como bactérias, fitoplâncton, zooplâncton e vegetais superiores) sedimentados junto às partículas inorgânicas que formam as rochas sedimentares (Seifert & Moldowan, 1986). Podem ser encontrados em rochas, sedimentos ou carvões e apresentam pequena ou nenhuma mudança estrutural em relação às moléculas orgânicas originais presentes nas membranas plasmáticas dos organismos vivos (procarióticos ou eucarióticos) (Philp, 1985). Durante a diagênese da matéria orgânica, as moléculas orgânicas passam por uma série de transformações químicas e bioquímicas, como insaturação, perda de grupos funcionais e isomerização, essas reações preservam as estruturas do carbono orgânico das moléculas, que podem, deste modo, serem utilizadas como biomarcadores (Peters *et al.*, 2005). Os biomarcadores fornecem dados a respeito das condições paleoambientais, do tipo de matéria orgânica depositada e quantidade de maturação termal que a matéria orgânica sofreu. Os grupos de biomarcadores utilizados neste trabalho são os hidrocarbonetos saturados descritos a seguir.

5.1 HIDROCARBONETOS ACÍCLICOS

Os *n*-alcanos são analisados e permitem determinar parâmetros referentes ao tipo de matéria orgânica e o grau de evolução térmica das rochas geradoras. Aqueles de origem continental (derivados de plantas terrestres) apresentam predominância de *n*-alcanos de mais alta massa molecular (C25 até C33). Já para matéria orgânica de origem marinha, há o predomínio dos *n*-alcanos de massa molecular mais baixa (C15 até C17) (Cranwell, 1978).

O Índice Preferencial de Carbono (IPC) é uma medida da quantidade de *n*-alcanos com número ímpar de átomos de carbono em relação aos de número par; este índice fornece o grau de transformação da matéria orgânica e pode ser utilizado como indicativo do grau de maturação (Han *et al.*, 1969), sendo assim, razões superiores a 1,00 indicam matéria orgânica imatura (Killops *et al.*, 1994).

Os isoprenóides são *n*-alcanos ramificados, sendo que os mais estudados são o pristano (C19) e o fitano (C20). A razão pristano/fitano é considerada como o melhor indicador do tipo de paleoambiente deposicional, uma vez que variações na concentração dos isoprenóides poderiam indicar flutuações do potencial redox dos ambientes, durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila, sendo utilizadas para diferenciar ambientes óxidos de anóxicos. As altas razões indicariam um ambiente oxidante, derivado de matéria orgânica de fontes terrestre, e as baixas, um ambiente mais redutor com matéria orgânica derivada predominantemente de fontes marinhas (Killops *et al.*, 1994). Além disso a relação entre a concentração dos *n*-alcanos C17 e C18 em relação aos isoprenóides pristano (C19) e o fitano (C20), fornece informações importantes quanto ao grau de maturação da matéria orgânica, uma vez que os processos de craqueamento térmico da matéria orgânica proporcionam um aumento na abundância dos *n*-alcanos (Peters *et al.*, 2005).

Razões pristano/*n*-C17 e fitano/*n*-C18 > 1: indicam óleo ou extrato imaturo

Razões pristano/*n*-C17 e fitano/*n*-C18 < 1: indicam óleo ou extrato maturo.

5.2 HIDROCARBONETOS CÍCLICOS

Terpanos Pentacíclicos (Hopanos) são derivados de reações de redução e desidratação do *bacteriohopanotetrol*, presente nas membranas celulares de bactérias e cianobactérias que ocorrem durante a diagênese (Waples & Machihara, 1991). Os hopanóides incluem os hopanos 17 α (H), 21 β (H), 17 β (H), 21 β (H) e os de configuração 17 β (H), 21 α (H), denominados de moretanos. Os não-hopanóides compreendem o gamacerano derivado tetrahimanol (gamacer-3 β -ol) (Peters *et al.*, 2005), indicativo de ambientes deposicionais hipersalinos marinhos e não marinhos.

A razão dos isômeros hopanóides C27, Ts (18 α (H)-trisorneohopano) em relação ao Tm (17 α (H)-trisorhopano) também tem sido utilizada para avaliar o grau de maturação da matéria orgânica, uma vez que com o aumento da maturidade, a concentração de Tm cai gradualmente, em relação ao Ts (Jones *et al.*, 1990). Sabe-se também que a razão Ts/(Tm+Ts) é alta para ambientes hipersalinos e que a razão Ts/(Tm+Ts) é mais baixa em ambientes óxidos (Moldovan *et al.*, 1986).

Terpanos Tricíclicos são originados a partir de membranas procarióticas de bactérias que são diferentes das que originaram os pentacíclicos (Peters *et al.*, 2005) e também estão presentes em concentrações inferiores a estas. A razão tricíclicos/pentacíclicos é um indicativo de maturidade, uma vez que com o aumento da maturação, há um aumento na concentração dos terpanos tricíclicos, podendo ocorrer a degradação dos pentacíclicos (Van Grass, 1986).

Os esteranos são derivados de reações de desidratação e redução, que ocorrem durante a diagênese, de esteróis presentes nas membranas celulares de algas e plantas terrestres (Peters *et al.*, 2005). O diagrama ternário dos esteranos regulares C27 (colestano), C28 (metilcolestano) e C29 (etilcolestano) em configuração $\alpha \alpha \alpha$ (20R) dá informações sobre a origem da matéria orgânica presente nos sedimentos (Fig. 3), sendo utilizado como indicador de paleoambientes deposicionais (Peters *et al.*, 2005). A predominância de C29 é um indicativo de matéria orgânica de fontes terrestres. Já a predominância do esterano C27 indica matéria orgânica derivada de plâncton marinho. O esterano C28 é geralmente encontrado em menor abundância e indica forte contribuição de algas lacustres (Waples & Machihara, 1991).

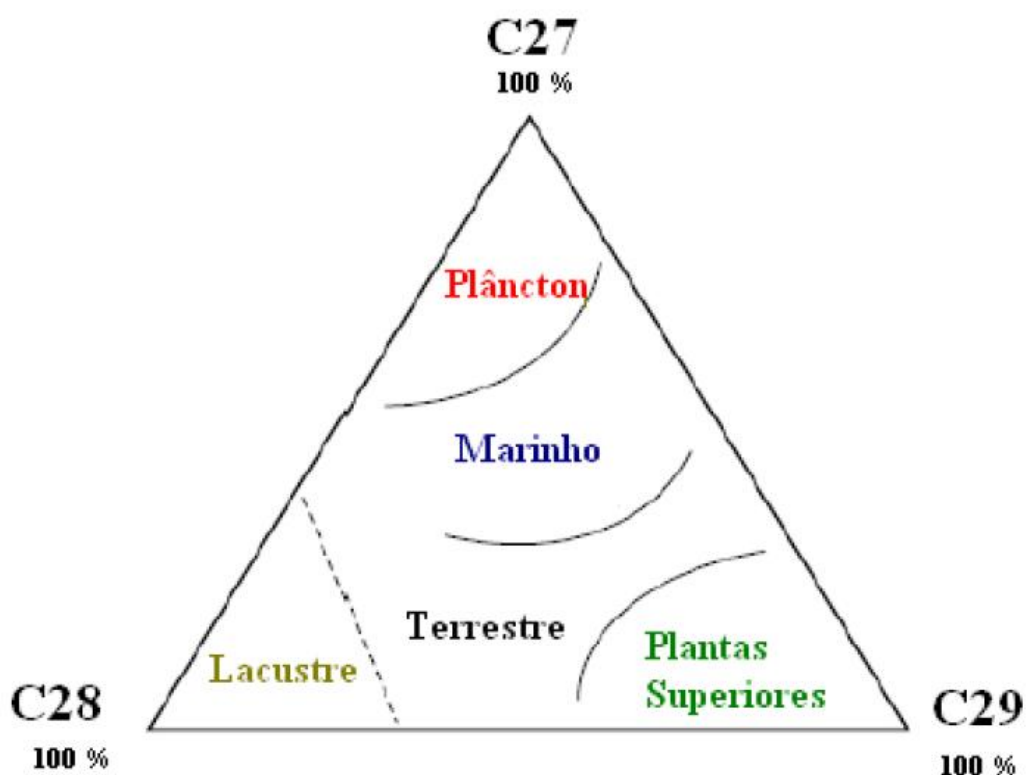
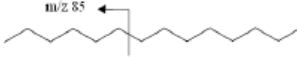
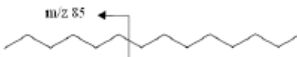
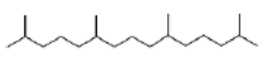

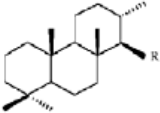
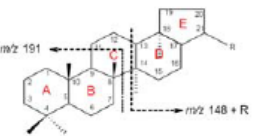
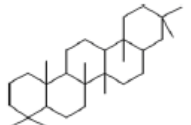
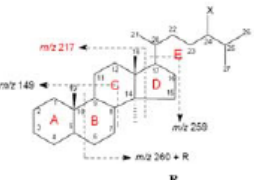
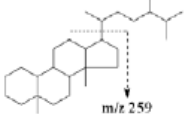


Figura 3 - Diagrama ternário para interpretação de paleoambiente deposicional baseado na distribuição dos esteranos regulares, C27-C29 (Waples & Machihara, 1991, modificado de Huang & Meinschein, 1979).

A tabela 1 sumariza informações que podem ser obtidas a partir do estudo dos biomarcadores em sedimentos (Peters *et al.*, 1993).

Tabela 1 - Principais biomarcadores estudados na geoquímica orgânica e suas informações (Peters et al., 1993).

Biomarcador	Estrutura genérica	Precursor	Informação
<i>n</i> -alcano (C ₁₅ , C ₁₇ , C ₁₉)		Algas marinhas	Origem da matéria orgânica
<i>n</i> -alcano (C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁)		Plantas terrestres	Origem da matéria orgânica
Pristano e Fitano	 Pristano  Fitano	Organismos fototróficos	Tipo de ambiente deposicional
Terpanos tricíclicos		Organismos procariontes	Grau de maturação
Hopanos		Organismos procariontes	Grau de maturação da matéria orgânica
Gamacerano		Protozoas	Condições de hipersalinidade
Esteranos		Organismos eucariontes	- Grau de maturação da matéria orgânica - Origem da matéria orgânica
Diasteranos		Organismos eucariontes	Grau de maturação da matéria orgânica

6 CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOTECTÔNICO DA ÁREA DE ESTUDO

As áreas de estudo localizam-se no Escudo Sul-Rio-Grandense, o qual é dividido em províncias tectônicas oriundas de dois importantes ciclos orogênicos: o Ciclo Orogrênico Transamazônico (2,3 - 1,7 Ga) e o Ciclo Orogrênico Brasileiro (800 – 500 Ma), responsáveis pela geração, deslocamento e retrabalhamento de crostas continentais (Neves *et al.*, 2014). Apresenta rochas magmáticas, metamórficas e sedimentares localizadas nos fragmentos do Cráton Rio de la Plata (Paleoproterozoico) e no Cinturão Dom Feliciano (Neoproterozoico) (Soliani *et al.*, 2000; Hartmann *et al.*, 2007). A maior parte do magmatismo está relacionada ao ciclo Brasileiro/Pan-Africano com dois episódios magmáticos principais: magmatismo de arco de (700-760 Ma) (Babinski *et al.*, 1997; Chemale, 2000) e (650-550 Ma) magmatismo pós-colisional (Bittencourt & Nardi, 2000). No Brasil, o termo Ciclo Brasileiro, tem sido usado para o agrupamento dessa história geológica Neoproterozoica - Cambriana que compreende entre 800 a 500 Ma (Cordani *et al.* 2003; Silva *et al.* 2005), o qual foi responsável pela formação do Cinturão Dom Feliciano, unidade que engloba o Terreno São Gabriel e seus respectivos complexos, como o Complexo Passo Feio e o Complexo Cambaí.

O complexo Cambaí está situado nas zonas central e oeste do Bloco São Gabriel. Sequências metassedimentares são descritas por Remus (1991) no Complexo Cambaí, localizado na região de Arroio Cambaizinho, no município de São Gabriel (RS). O complexo é constituído por gnaisses quartzo-feldspáticos, anfíbolitos e quartzitos, derivados de sedimentos areno-pelítico-carbonatados. Nesse complexo são ainda observadas intercalações de serpentinitos, xistos magnesianos e anfíbolitos sob a forma de camadas e/ou lentes interestratificadas, indicando, desta forma, derivações a partir de derrames e intrusões de composição básica-ultrabásica.

6.1 CINTURÃO DOM FELICIANO (CDF)

O CDF é uma associação orogênica que se estende desde a porção sul do Brasil ao Uruguai, paralelamente a região costeira por mais de 1.100 km. Tem origem no Neoproterozoico, durante o ciclo orogênico Brasileiro, e é resultado da interação entre os crátons Rio de la Plata, Congo e Kalahari, juntamente com várias microplacas, justapostas ao longo de grandes zonas de cisalhamento (Hueck *et al.*, 2018); compreende uma área de aproximadamente 65.000 km², divididos em cinco unidades tectônicas:

- a) Terreno Taquarembó (TT);
- b) Terreno São Gabriel (TSG);
- c) Terreno Tijucas (TTj);
- d) Batólito Pelotas (BP);
- e) Terreno Punta del Este (TPE)

com parte de suas unidades sendo cobertas pela Bacia do Camaquã (BC), de idade Ediacarana-Cambriana (Ramos *et al.*, 2017; Hueck *et al.*, 2018; Cruz, 2019; Loureiro *et al.*, 2021).

A evolução do CDF envolveu a superposição de três eventos orogênicos denominados Passinho (890 – 860 Ma), São Gabriel (770 – 680 Ma) e Dom Feliciano (650 – 540 Ma) (Philipp *et al.*, 2016); os dois primeiros eventos envolvem o fechamento do oceano Charrua com a geração inicial de um arco intra-oceânico (Passinho) e, posteriormente, de um arco continental (São Gabriel). Esse oceano separava as áreas continentais representadas pelo cráton Rio de La Plata e a microplaca continental Nico Perez. No terceiro evento ocorreu o fechamento do Oceano Adamastor em decorrência da colisão entre os crátons Rio de La Plata e Kalahari (650 – 620 Ma). Recentemente foram descritas as orogenias Piratini (800 - 670 Ma) (Vieira *et al.*, 2020) e Pinheiro Machado (630 - 560 Ma) (Loureiro *et al.*, 2021) no leste do CDF.

6.2 TERRENO SÃO GABRIEL

O Terreno São Gabriel (TSG) foi definido inicialmente como um domínio geotectônico, o qual apresenta importantes registros do Ciclo Brasileiro no Escudo Sul-Rio-Grandense (Jost & Hartmann, 2007). O domínio mencionado ocorre na

porção oeste do CDF, subjacente a uma área de aproximadamente 6.600 km², limitado a norte e a oeste pelas rochas sedimentares da Bacia do Paraná, a leste pelo Cinturão Porongos e a sul pelo Bloco Taquarembó (Fig. 4). Os blocos tectônicos mencionados são separados por uma faixa de lineamentos NW-SE, paralelos e subparalelos e com extensão de cerca de 70 km, denominada Lineamento de Ibaré (Philipp *et al.*, 2016).

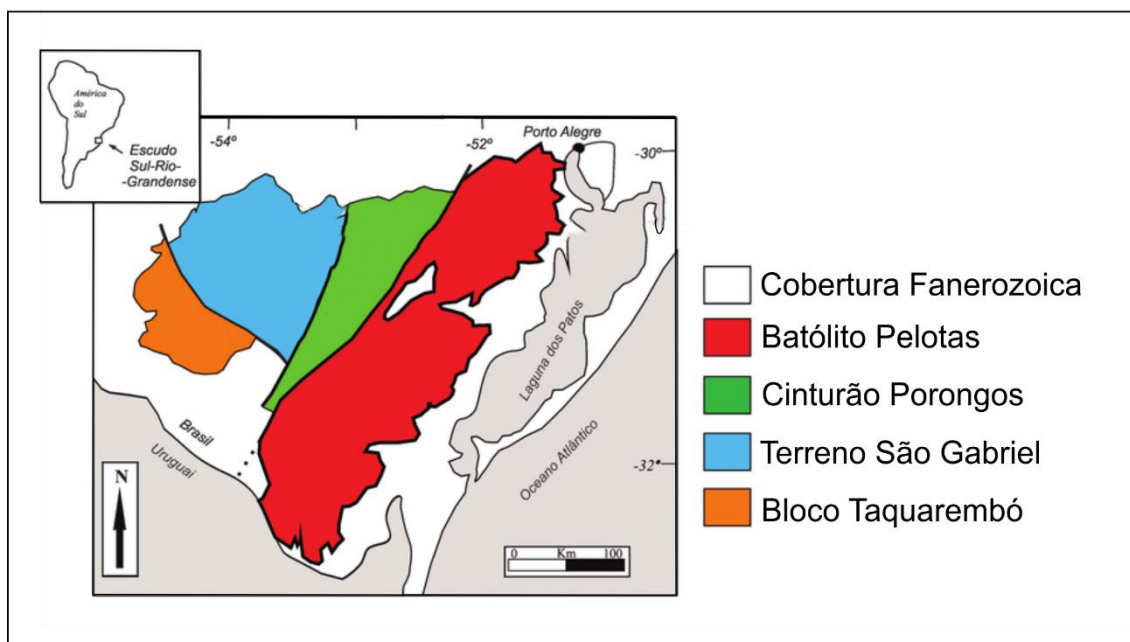


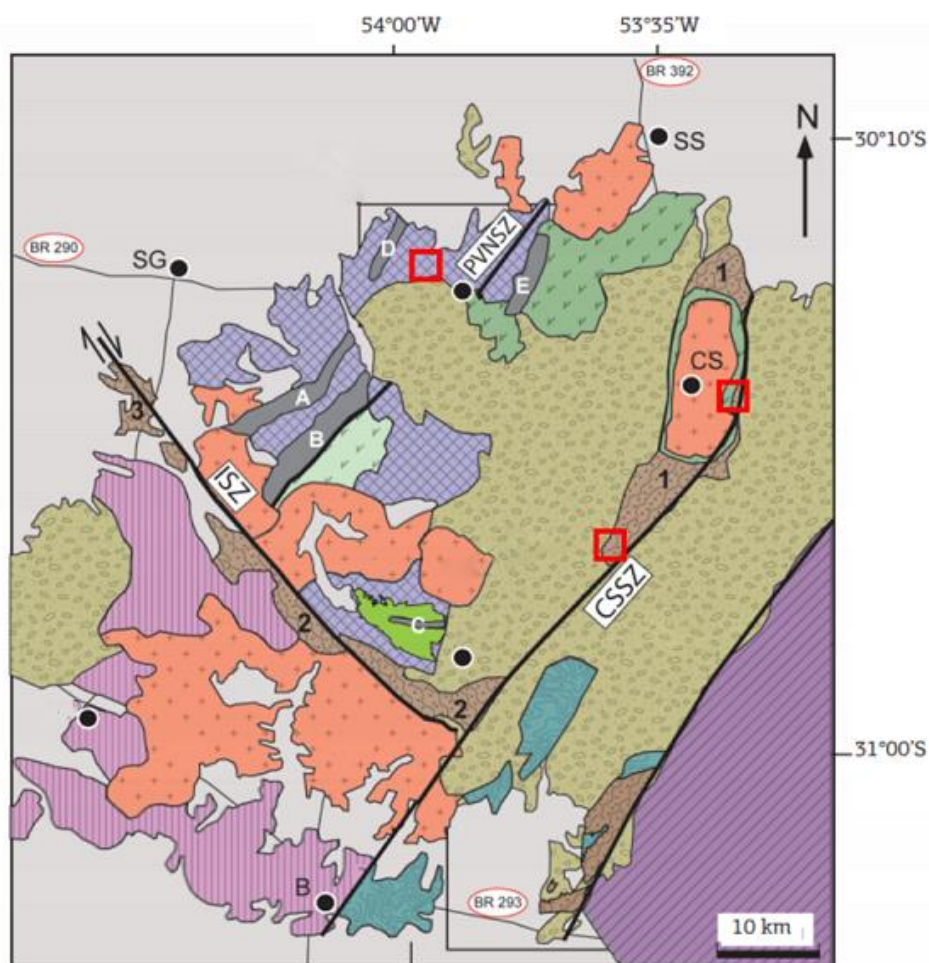
Figura 4 - Compartimentação geotectônica do Escudo Sul Rio-Grandense. (modif. de Remus *et al.*, 2000).

O TSG é constituído por remanescentes de complexos ofiolíticos e dois arcos magmáticos neoproterozoicos; o mais antigo é um arco intraoceânico (Passinho) e o mais novo representa um arco de margem continental ativo (São Gabriel) (Fig. 4). São recobertas pelas sequências sedimentares e vulcânicas da Associação Neoproterozoica (Ediacarana) da Bacia do Camaquã, e seccionadas por rochas graníticas relacionadas à orogenia Dom Feliciano (Philipp *et al.*, 2018).

As diferentes unidades rochosas do TSG podem ser agrupadas em quatro associações principais (Philipp *et al.*, 2018; Hueck *et al.*, 2018):

- (1) complexos metassedimentares;
- (2) Prisma Acrecionário de Palma;
- (3) rochas relacionadas ao arco;
- (4) rochas vulcano-sedimentares da Bacia do Camaquã e rochas plutônicas associadas.

O Prisma Acrecionário de Palma é constituído por limites tectónicos de complexos ofiolíticos, constituídos por xisto magnésiano, serpentinito e anfíbolito, com metaperidotito subordinado, metagabro, metapiroxenito e meta-anortosito. As rochas relacionadas ao arco são os paragnaisses do Complexo Cambaizinho, os ortognaisses do Complexo Passinho (890-860 Ma) e as rochas do Terreno São Gabriel. São representadas pelo Complexo metavulcano-sedimentar Bossoroca (780-760 Ma), ortognaisses e metagranitoides do Complexo Cambaí (CC) (740-700 Ma) e granitóides da Suíte Lagoa da Meia Lua (700-680 Ma).



- Cobertura Fanerozoica
- Bacia do Camaquã
- Batólito Pelotas
- Granito pós-orogênico

- Cidade
- Rodovias
- Zona de Cisalhamento

Embasmamento Paleoproterozóico

- Complexo Encantadas
- Complexo Granulítico Santa Maria Chico

Terreno São Gabriel

- Complexo Ponta do Salso
- Complexo Cambaí
- Complexo Bossoroca
- Complexo Imbicuí
- Complexo Máfico-Ultramáfico
- Complexo Passo Feio (1), Arroio Marmeleiro (2) e Coxilha do Batovi (3)

Figura 5 - Mapa Geológico do Terreno São Gabriel (TSG); marcações em vermelhos indicam as áreas de estudo. (modificado de Philipp et al., 2016).

6.3 GEOLOGIA LOCAL

As pedreiras Mudador (MUD), Fida (FID) e Dagoberto Barcelos (DGB) estão situadas na porção leste do TSG, no Complexo Passo Feio (CPF); já a pedreira Andreazza (AND) está localizada no setor norte do TSG, no Complexo Cambaí (CC).

6.3.1 COMPLEXO PASSO FEIO (CPF)

O complexo Passo Feio (CPF) localiza-se na porção leste do Terreno São Gabriel no entorno do Granito Caçapava do Sul e trata-se de uma sequência vulcano-sedimentar metamorfisada, que consiste em ardósias, filitos e xistos pelíticos, xistos grafiticos, mármore, quartzitos, metaconglomerados, rochas carbonáticas silicificadas, anfibolitos e metabasaltos subordinados a xistos magnesianos (Bitencourt, 1983; Hartmann *et al.*, 1990; Goulart *et al.*, 2013). Possui idade neoproterozoica e foi derivada de fontes continentais diversas, como evidenciado pela presença de xenocristais de zircão de idade arqueana, paleoproterozoica e neoproterozoica, tendo ocorrido o metamorfismo dessa unidade há cerca de 700 Ma (Remus *et al.*, 2000).

Os corpos dos mármore encontrados nas pedreiras FID e DG do CPF ocorrem, geralmente, na forma de lentes predominantemente dolomíticas na borda leste do CPF, próximo ao Granito Caçapava, e costumam apresentar coloração esbranquiçada a cinza claro, com diques provenientes da intrusão do Granito Caçapava, bem como associações mineralógicas típicas de metassomatismo pelo contato da rocha com o líquido magmático, formando porções de coloração esverdeada a cinza escuro (Neis, 2017); enquanto os mármore da pedreira MUD, entretanto, ocorrem na borda sul do complexo onde afloram mármore marrom avermelhados na porção sul e pretos na porção norte da pedreira (Neis, 2017).

6.3.2 COMPLEXO CAMBAÍ (CC)

O complexo Cambaí (CC) está situado nas zonas central e oeste do TSG, caracterizado por um arco magmático oceânico, da Orogenia São Gabriel do CDF (Hartmann *et al.*, 2007). O CC é constituído por gnaisses quartzo-feldspáticos, anfibolitos e quartzitos, derivados de sedimentos areno-pelítico-carbonatados. Nesse complexo observa-se, juntamente, intercalações de serpentinitos, xistos magnesianos e anfibolitos sob a forma de camadas e/ou lentes interestratificadas, indicando, desta forma, derivações a partir de derrames e intrusões de composição básica-ultrabásica (Remus *et al.*, 1993; Saalman *et al.*, 2005).

As falhas em contato em várias litologias e preenchimento dos espaços por sedimentos sugerem um ambiente raso. As falhas subverticais indicam processos que afetaram a bacia do Camaquã e elevaram o CC para porções mais rasas da crosta (Saalman *et al.*, 2006).

Estruturas encontradas no CC refletem uma evolução de deformação muito ligada ao fluxo magmático intrusivo no estado sub-sólido e sólido de alta a baixa temperatura, caracterizando a ascendência dos magmas e seu resfriamento juvenil acompanhado por um movimento dextral (Saalman, 2004). As condições de metamorfismo se situam entre o xisto verde inferior e o anfibolito superior; os gnaisses dioríticos a trondhjemíticos afetados pelo metamorfismo de fácies anfibolito são indicados por texturas de alta temperatura e microestruturas de deformação em estado sólido em rochas ricas em plagioclásio e anfibólio. Está em contato tectônico com a crosta paleoproterozoica do Complexo Granulítico Santa Maria Chico que aflora a sudoeste e representa o Cráton Río de la Plata nesta região (Siviero *et al.*, 2021).

Quanto à geocronologia datações em zircão por U/Pb SHRIMP mostraram idades entre (740 - 680 Ma) (Hartmann *et al.*, 2011; Vedana *et al.*, 2016; Babinski *et al.*, 1996; Leite *et al.*, 1998, Lusa *et al.*, 2016; Saalman *et al.*, 2005) em dioritos da região de Vila Nova do Sul (Leite *et al.*, 1998). A assinatura petrológica indica uma região de formação em margem ativa em ambiente de subducção.

O mármore da pedreira AND ocorre sob a forma de estratos acamados, com diferentes controles estruturais ao longo de lentes associadas a intrusões; nessa localidade os mármore ocorrem associados a intrusões de rochas graníticas, sob a

forma de lentes, variando desde mármore maciços e brancos, até mármore bandados de cor acinzentada; quanto à composição mineral dessas rochas, a calcita predomina amplamente sobre a dolomita e os minerais silicáticos ocorrem com granulação média e grossa (Goulart, 2012).

7 ÁREAS DE ESTUDO

Com o objetivo de ilustrar as características de cada uma das ocorrências de mármore estudados neste trabalho, a tabela 2 auxilia no resumo das informações dadas a seguir.

A pedreira Fida (Fig. 6A) é uma, entre diversas pedreiras da região que compõem uma lente de cerca de 10 km de extensão. Os mármore são cortados por inúmeros diques graníticos e se intercalam com xistos escuros de espessura centimétrica (Fig. 6B).

A pedreira Dagoberto Barcelos é muito semelhante a pedreira Fida e fica distante a 5 km a oeste (em relação à Fida), fazendo parte da mesma lente, possui aproximadamente 20 hectares de área escavada (Fig. 7A); os mármore apresentam-se intercalados em porções cinza claro e verde (Fig. 7B), e contém diversos estratos escuros de espessuras centimétricas.

A pedreira Mudador é diferente das anteriores, mas faz parte da mesma lente, possui aproximadamente quatro hectares de área escavada (Fig. 8A), dividindo-se em duas porções: porção sul, onde os mármore apresentam-se fraturados e dobrados, com predominância de coloração marrom avermelhado e a porção norte, na qual predomina mármore pretos contendo diversas famílias de veios de calcita e quartzo (Fig. 8B).

A pedreira Andreazza possui aproximadamente cinco hectares de área escavada (Fig. 9A), e destaca-se das pedreiras anteriores, por não fazer parte da mesma lente; os mármore apresentam-se em alguns locais coloração cinza claro e estão intercalados com granitos e gnaisses; já em outras zonas da pedreira os mármore apresentam coloração cinza escuro a verde escuro e formam domos intercalados com granito (Fig. 9B).

Tabela 2 - Síntese das informações gerais dos mármore estudados em cada pedraira.

Pedreiras	Fida (FID)	Dagoberto Barcelos (DAG)	Mudador (MUD)	Andreazza (AND)
Localização	10 km a SE de Caçapava do Sul (RS) localizada a 260 km de Porto Alegre, com acesso pelas rodovias BR 290 e BR 392.	10 km a SE de Caçapava do Sul (RS) localizada a 260 km de Porto Alegre, com acesso pelas rodovias BR 290 e BR 392.	40 km a SW de Caçapava do Sul (RS) localizada a 260 km de Porto Alegre, com acesso pelas rodovias BR 290, BR 392 e BR 153.	6 km a oeste de Vila Nova do Sul (RS) localizada a 280 km de Porto Alegre, com acesso pela rodovia BR 290.
Descrição geral	Dimensões de 100 x 350 m e profundidade de 60 m. Juntamente com a pedraira Dagoberto (e outras), compõe uma lente de cerca de 10 km de extensão. Os metacarbonatos ocorrem localmente com uma estrutura identificada como a S0. São cortados por diques graníticos e se intercalam com xistos escuros, de espessura centimétrica.	Possui aproximadamente 20 hectares de área escavada; os metacarbonatos apresentam-se intercalados em porções cinza claro e verde, sendo as porções cinza claro menos silicosas que as porções verdes e contendo diversos estratos escuros de espessuras centimétricas .	Na porção sul afloram metacarbonatos fraturados dobrados, de coloração marrom avermelhada. Na porção norte, na qual afloram metacarbonatos de cor preta extraídos para fins ornamentais. Evidências de tectonismo e intenso fraturamento com direções preferenciais e dobras. Há diversas famílias de veios de calcita ou de quartzo com espessura média de até 5 cm e, subordinadamente, 20 cm.	Possui aproximadamente cinco hectares de área escavada; os metacarbonatos apresentam-se em alguns locais coloração cinza claro e estão intercalados com gnaisses; já em outras zonas da pedraira os metacarbonatos apresentam coloração cinza escuro a verde escuro e formam domos intercalados com granito.
Domínio geotectônico	TSG	TSG	TSG	TSG
Uso	Corretivo de solo	Corretivo de solo	Oramentação	Corretivo de Solo
Contexto geológico regional	Relação com rochas metassedimentares do CPF	Relação com rochas metassedimentares do CPF.	Relação com rochas metassedimentares do CPF	Relação com Gnaisses e granitos do CC



Figura 6 - A) visão geral da pedreira Fida (FID); B) detalhe indicando intrusão granítica (fotos Bernardes, 2019).

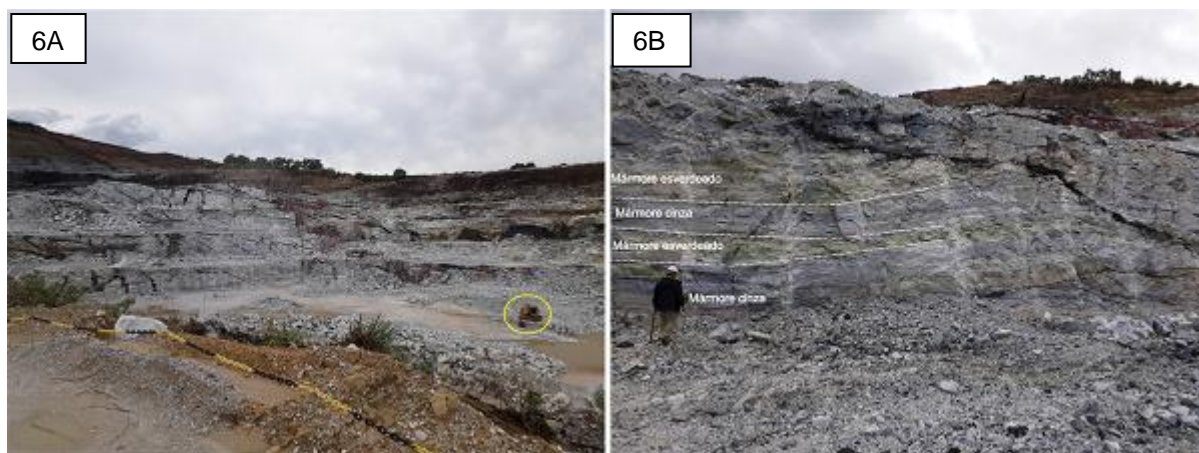


Figura 7 - A) visão geral da pedreira Dagoberto Barcelos (DB); B) intercalações de mármore de coloração cinza claro com mármore de cor verde (fotos: Bernardes, 2019).



Figura 8 - A) visão geral da pedreira Mudador (MUD); B) mármore de cor preta com veios preenchidos por calcita e quartzo e mármores avermelhados (fotos: Bernardes, 2019).

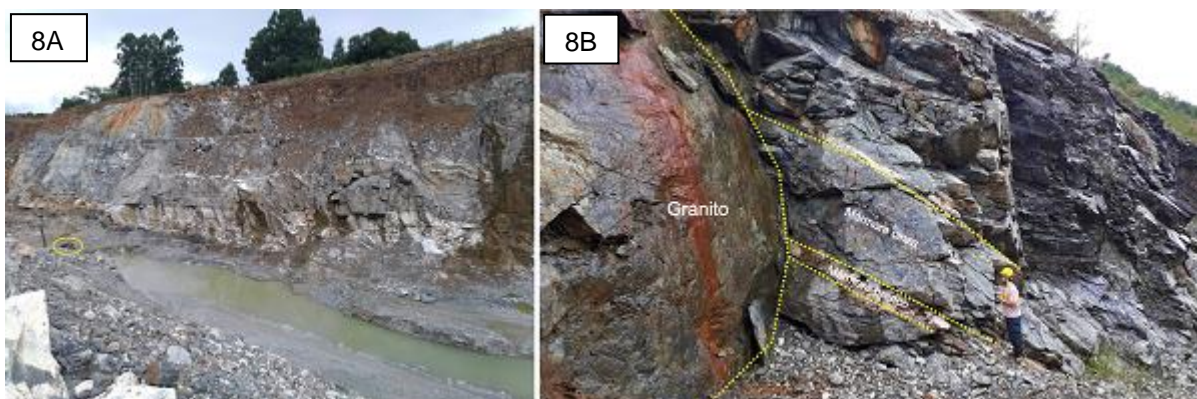


Figura 9 - A) visão geral da pedreira Andrezza (AND); B) mármore com intrusões de rochas graníticas (fotos: Bernardes, 2019).

8 METODOLOGIA

Para atingir os objetivos previamente apresentados, diversos materiais, métodos e dados já existentes foram utilizados (Fig. 10). Análises químicas (elementos maiores, traços e terras raras) dos mármore da pedreira FID e MUD foram compilados de Neis (2017), bem como os dados de elementos terras raras dos mármore do CC foram obtidas em Goulart (2012), sendo as amostras (BSG 11, 13 e 15) coletadas na pedreira Mônego, localizada na região noroeste do município de Vila Nova do Sul.

As novas amostras coletadas em campo foram fotografadas, laminadas, britadas e pulverizadas para aplicação dos devidos procedimentos analíticos. Lâminas delgadas foram analisadas sob microscópio ótico convencional, e as descrições proporcionaram informações sobre os constituintes mineralógicos e texturais das rochas. Fluorescência de raios-X (FRX) foi útil na obtenção das concentrações de elementos maiores (%) e traços (ppm) enquanto a difração de raios-X (DRX) foi aplicada para a identificação dos minerais em rocha total e na fração argila (determinação dos argilominerais).

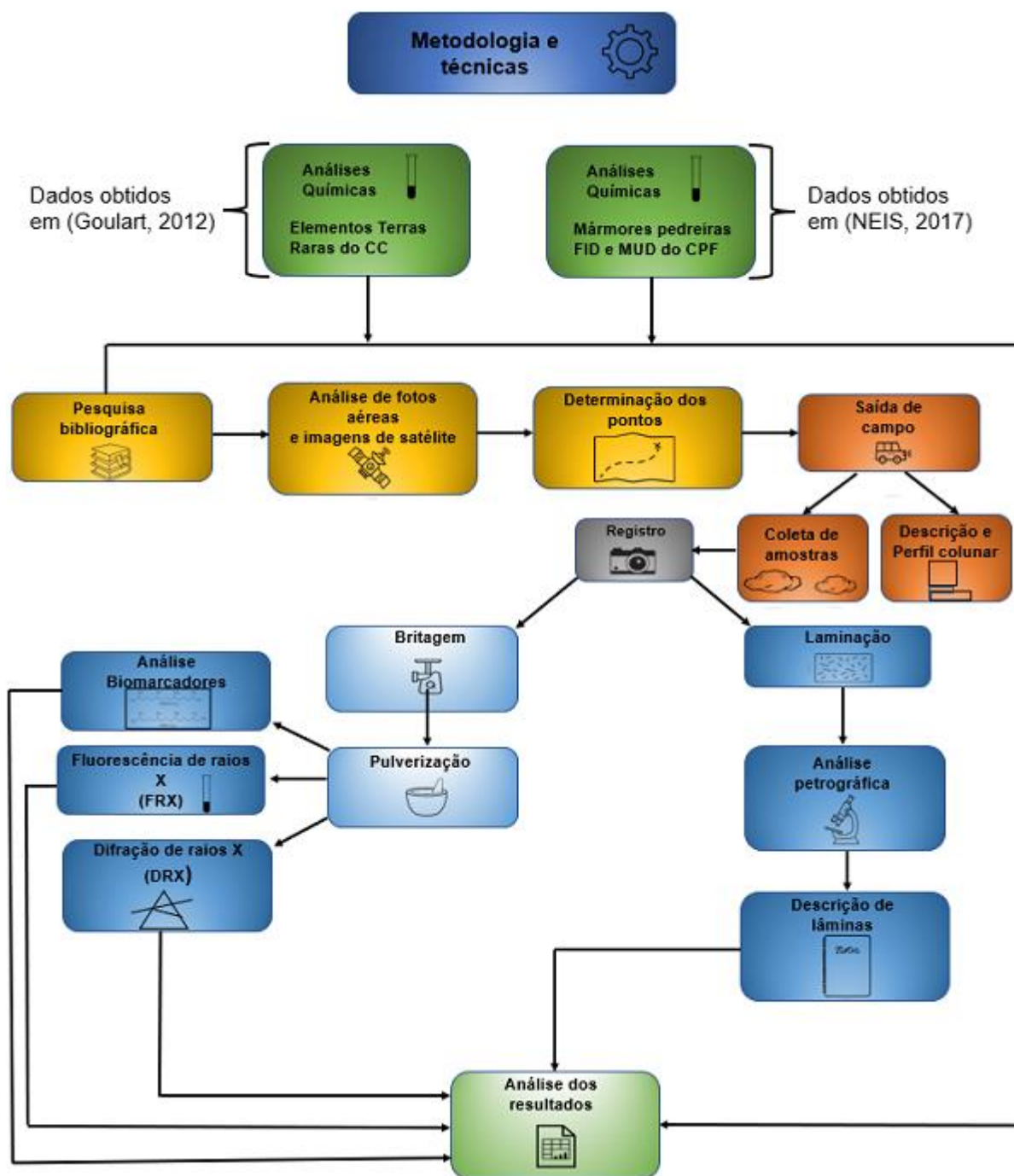


Figura 10 - Fluxograma representando os métodos e seqüência analítica utilizada no trabalho.

8.1 ETAPA PRÉ-CAMPO

Na etapa pré-campo foi realizada a pesquisa bibliográfica, coleta de dados apresentados em trabalhos anteriores, análise de fotos aéreas e imagens do Google Earth, indicando que na região de Caçapava do Sul (RS) e Vila Nova do Sul (RS), os mármores do Escudo Sul-Rio-Grandense estão bem expostos e acessíveis em diversas pedreiras.

8.2 ETAPA DE CAMPO

Durante a etapa de campo foram utilizados mapas geológicos e topográficos, imagens de satélite das áreas estudadas, marreta, lupa de mão, bússola e equipamento de Sistema de Posicionamento Global (GPS). O procedimento envolveu a descrição dos afloramentos, confecção de perfis colunares, coleta de amostras representativas, registro fotográfico e croquis dos locais de amostragem.

8.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Inicialmente as amostras coletadas em campo foram descritas macroscopicamente com auxílio de uma lupa binocular; após foram selecionadas e preparadas para os devidos métodos analíticos utilizados neste trabalho. O corte de amostras em serra diamantada para confecção de lâminas petrográficas foi executado no Laboratório de Laminação e Polimento, Núcleo de Preparação de Amostras (NPA). A cominuição de amostras para análises de difração de raios X, fluorescência e biomarcadores foi realizada no Laboratório de Cominuição de Rocha do Núcleo de Preparação de Amostras, em britador mecânico, e após passagem no moinho de esferas de ágata, para pulverização de amostras em de 200 *mesh*.

8.4 PETROGRAFIA

Foram selecionadas oito amostras representativas para a confecção de lâminas petrográficas, sendo duas amostras de cada mármore estudado (Pedreiras FID, DAG, MUD, AND).

Na descrição petrográfica foi utilizado um microscópio petrográfico binocular, com técnicas de luz natural e luz polarizada, com objetivas de 2,5, 10 e 40 vezes. Em luz natural, foram analisados aspectos como a cor, pleocroísmo, relevo, clivagem e hábitos dos minerais, enquanto em luz polarizada foram analisadas extinção, maclas e zonação, além das texturas e estruturas.

8.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Para esse estudo foram identificados os elementos maiores em forma de óxidos (em concentrações significativas): SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , bem como elementos menores, que se concentram nas rochas abaixo de 0,01% ou a nível de partes por milhão – ppm): Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb.

As análises de FRX foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raios-X (LDRX) no espectrômetro de fluorescência de raios x RIX 2000 da marca Rigaku, pertencente ao Centro de Estudos de Petrologia e Geoquímica (CPGq), do Instituto de Geociências da UFRGS. Nessa etapa foram analisadas 6 amostras, sendo 3 do mármore da pedra AND e 3 do mármore da pedra DAG.

8.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para este trabalho, as análises incluíram a identificação de argilominerais e mineralogia em rocha total, pelos métodos de análise orientada e não orientada, respectivamente. Para análises de rocha total o procedimento exige apenas o peneiramento da amostra pulverizada em peneira de 200 *mesh* e inserção de amostra em uma porta amostra de acrílico com relevo negativo para análise no difratômetro; as análises orientadas são mais delicadas e necessitam de um maior número de procedimentos, que envolvem a desagregação de partículas por diluição

da amostra e posterior decantação, passando por ultrassom e coleta de frações em suspensão.

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios-X (LDRX) no equipamento D5000 - Siemens, pertencente ao Centro de Estudos de Petrologia e Geoquímica (CPGq), do Instituto de Geociências da UFRGS. Um total de 12 amostras foram analisadas tanto na fração total (rocha total) como na fração fina ($< 4 \mu\text{m}$), sendo 3 de cada mármore situados nas pedreiras (FID, DAG, MUD, AND).

8.7 ANÁLISE DE BIOMARCADORES SATURADOS

Para aplicação da metodologia experimental descrita abaixo (Fig. 11) foi necessário pulverizar as amostras dos mármore estudados com o auxílio de um gral de ágata e pistilo.

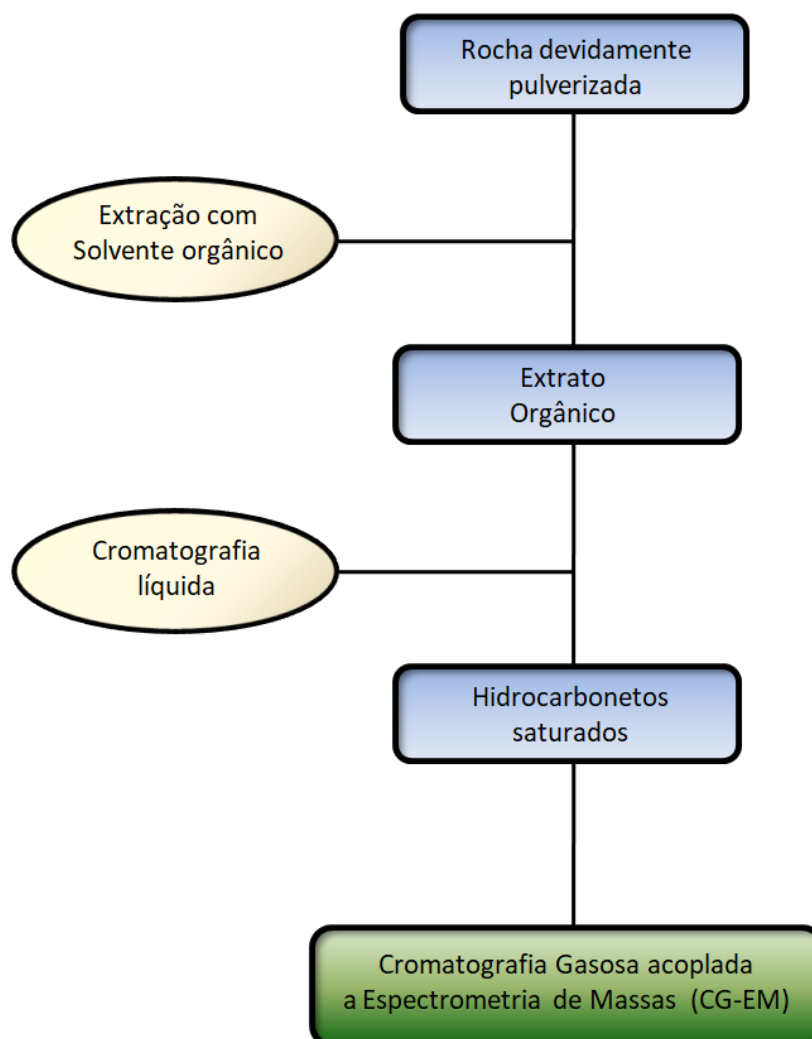


Figura 11 - Fluxograma da metodologia aplicada (conforme protocolo do Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do IGEO/UFRGS).

8.7.1 EXTRAÇÃO COM SOLVENTE ORGÂNICO

Inicialmente procedeu-se à secagem das amostras em estufa a uma temperatura de aproximadamente 50°C, por 12 horas (procedimento baseado na metodologia ISO-7404/2 62). Após, triturou-se o material seco em gral de ágata, e o betume foi extraído em aparelhagem tipo *Soxhlet*, utilizando-se diclorometano como solvente extrator. O sistema foi aquecido a aproximadamente 50°C. Com o aquecimento ocorreu a evaporação do solvente até entrar em contato com a condensadora, onde é resfriado e condensado, recaindo sobre o cartucho de celulose que contém a amostra e extraído, assim, o betume.

8.7.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

O extrato orgânico foi submetido a um fracionamento por cromatografia líquida com a finalidade de separar os hidrocarbonetos saturados. Uma suspensão contendo aproximadamente 1,5 g de sílica gel e 3,0 g de alumina, em *n*-hexano, foi adicionada a uma coluna de vidro de 1,1 cm de diâmetro interno com um reservatório de 30 mL na parte superior. Após, colocou-se aproximadamente, 500 mg de sulfato de sódio anidro. O extrato obtido foi diluído em *n*-hexano, e transferido para a coluna preparativa com o auxílio de uma pipeta Pasteur. Foram separadas três frações com a seguinte eluição sequencial de solventes: hidrocarbonetos alifáticos (20 mL de *n*-hexano); hidrocarbonetos aromáticos (mistura de 12 mL *n*-hexano, e 8 mL tolueno); e compostos polares (mistura de 12 mL tolueno e 8 de metanol) (conforme método desenvolvido pelo Centro de Excelência em Geoquímica CEGEQ da PETROBRÁS). As frações coletadas foram reduzidas a um volume de aproximadamente 1 mL com auxílio de evaporador rotatório e transferidas para frascos de cromatografia para posterior quantificação das frações por CG/EM.

8.7.3 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG/EM).

A fração dos hidrocarbonetos saturados foi analisada no Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo (IGEO/UFRGS) por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. O cromatógrafo utilizado foi *Agilent Technologies* (Palo Alto, CA, USA), modelo 7890 acoplado a um espectrômetro de massas *Agilent* modelo 5975 MDS. A identificação dos compostos foi realizada em 4 amostras, sendo uma de cada mármore estudado (pedreira FID, DAG, MUD e AND) por comparação do tempo de retenção, perfil de distribuição, assim como os espectros de massas obtidos, com dados da literatura. Os cálculos das razões foram feitos com base na integração da área do pico de cada composto no software *Agilent MassHunter Qualitative Analysis* versão 10.0.

9 RESULTADOS

Os resultados apresentados são referidos a dados de uma amostragem representativa, confecção de perfil colunar, descrição de afloramento, petrografia e geoquímica (elementos maiores, menores e traços).

9.1 Mármore da pedra Fida (FID)

A imagem abaixo (Fig.12) mostra o local da coleta de amostras, confecção do perfil colunar e descrição do mármore da pedra FID.

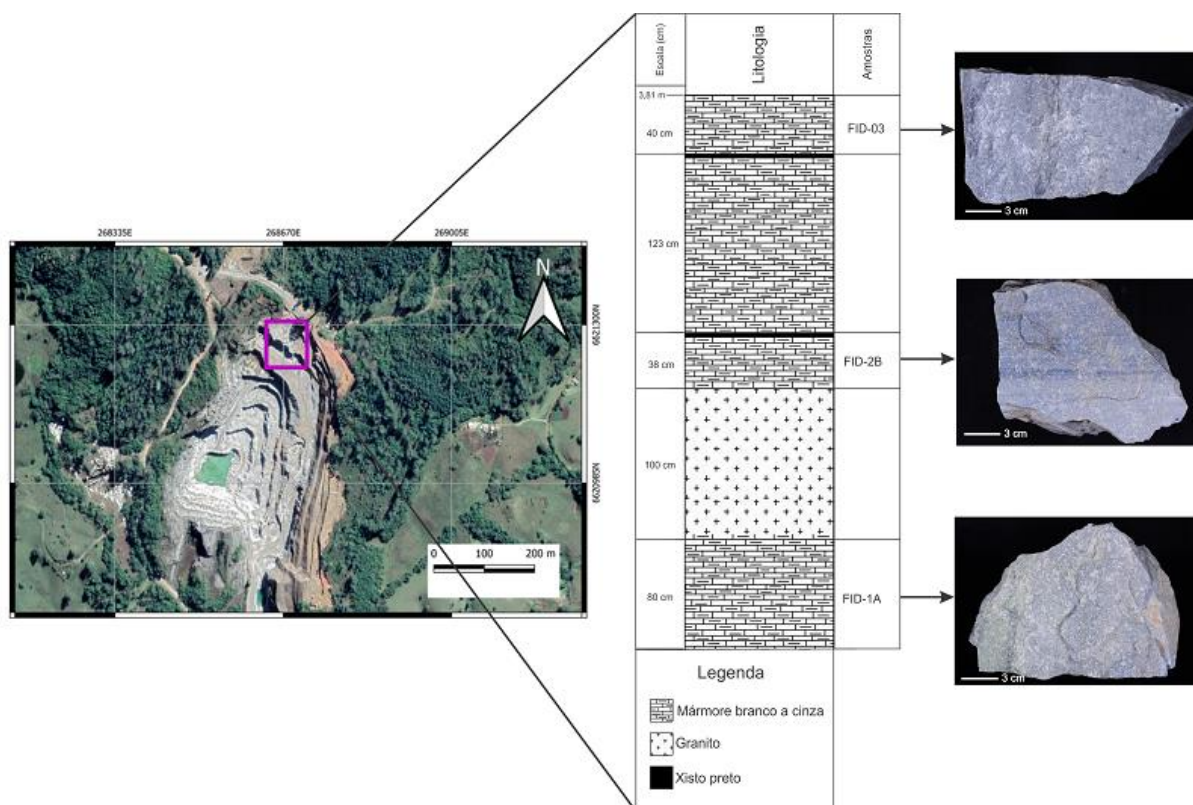


Figura 12 - Imagem de satélite da área de estudo, destacando no quadrado rosa a área de descrição, confecção do perfil colunar e coleta de amostras do mármore da pedra FID (conforme Google Earth, 2020)

O mármore da pedra FID é descrito como mármore de cor branca a cinza claro, maciço, granoblástico médio a grosso. Em alguns dos locais avaliados os mármorees apresentam-se intercalados com camadas de xistos pretos, com 2 a 3

centímetros de espessura e injeções tabulares de até 1 metro de espessura de granitos conforme o perfil colunar da figura 12.

A análise petrográfica mostra que as amostras da pedra FID são mármore dolomíticos contendo até 10% de talco e feldspato potássico (K-feldspato). Os cristais de dolomita possuem aproximadamente diâmetros de até 3 mm, e alguns apresentam maclas bem definidas, estando em uma matriz de textura média, sem orientação preferencial, com textura granoblástica bem caracterizada (Figs. 13 A, B).

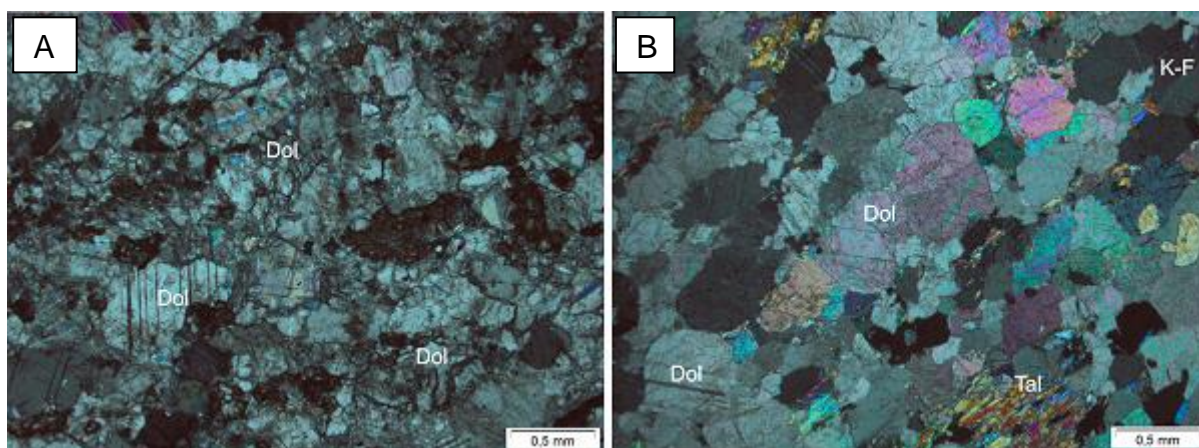


Figura 13 - A) fotomicrografia da amostra FID 1A, destacando os cristais de dolomita (Dol) em uma matriz média e textura granoblástica, (LP) aumento de 4x; B) fotomicrografia da amostra FID 2B, destacando os cristais de dolomita (Dol), talco (Tal) e K-feldspato (KF), (LP) aumento de 4x.

9.1.2 Mármore da pedra Dagoberto Barcelos (DAG)

Na imagem abaixo (Fig. 14) observa-se o local da coleta de amostras, confecção do perfil colunar e descrição do mármore da pedra DAG.

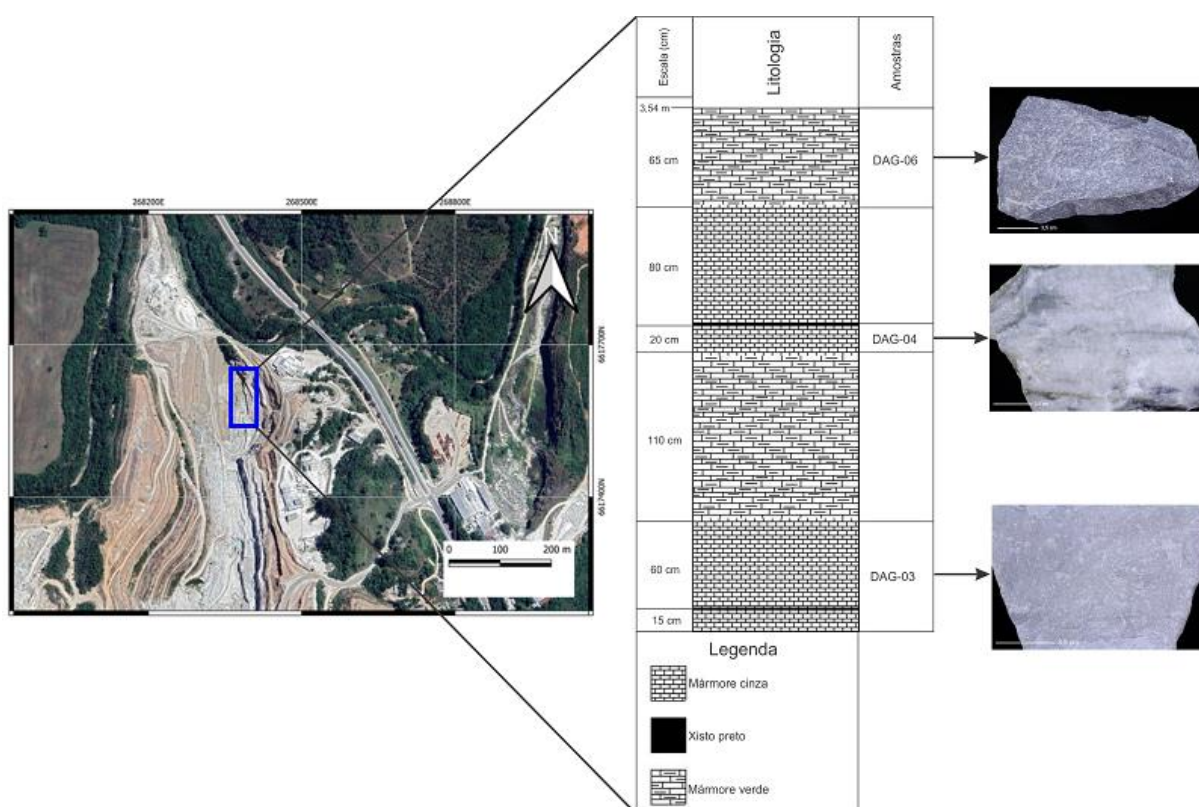


Figura 14 - imagem de satélite da área de estudo, destacando no retângulo azul a área de descrição, confecção do perfil colunar e coleta de amostras do mármore da pedra DAG (conforme Google Earth, 2020).

O mármore da pedra DAG é muito semelhante ao encontrado na pedra FID sendo descrito como mármore de cor branca a cinza, maciço, granoblástico fino a médio. Em alguns locais estão intercalados com camadas de xistos pretos de espessuras de 2 a 3 centímetros e camadas de aproximadamente 1 metro de espessura de mármore de coloração esverdeada conforme o perfil colunar da figura 14.

A análise petrográfica mostra que as amostras da pedra DAG são mármore dolomíticos contendo até 10% de mica e anfibólios. Os cristais de

dolomita possuem diâmetro aproximado de 5 mm, e alguns maclas bem definidas, estando em uma matriz de textura média, sem orientação preferencial, com textura granoblástica bem caracterizada (Figs. 15 A, B).

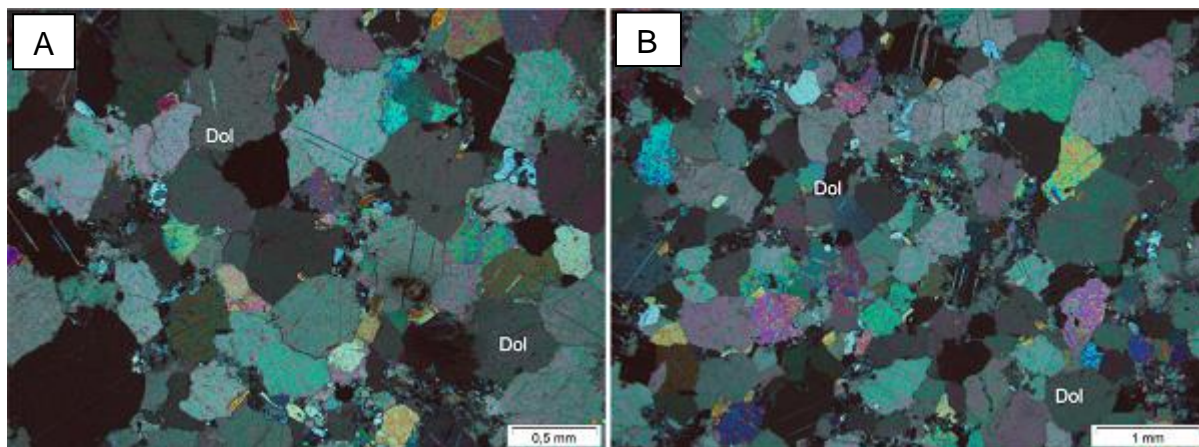


Figura 15 - A) fotomicrografia da amostra DAG 06, destacando os cristais de dolomita (Dol) em uma matriz média e textura granoblástica, (LP) aumento de 4x; B) fotomicrografia da amostra DAG 04, destacando os cristais de dolomita e textura granoblástica típica do mármore da pedreira DAG, (LP) aumento de 10x.

9.1.3 Mármore da pedra Mudador (MUD)

Na imagem abaixo (Fig. 16) pode-se verificar o local da coleta de amostras, confecção do perfil colunar e descrição do mármore da pedra MUD.

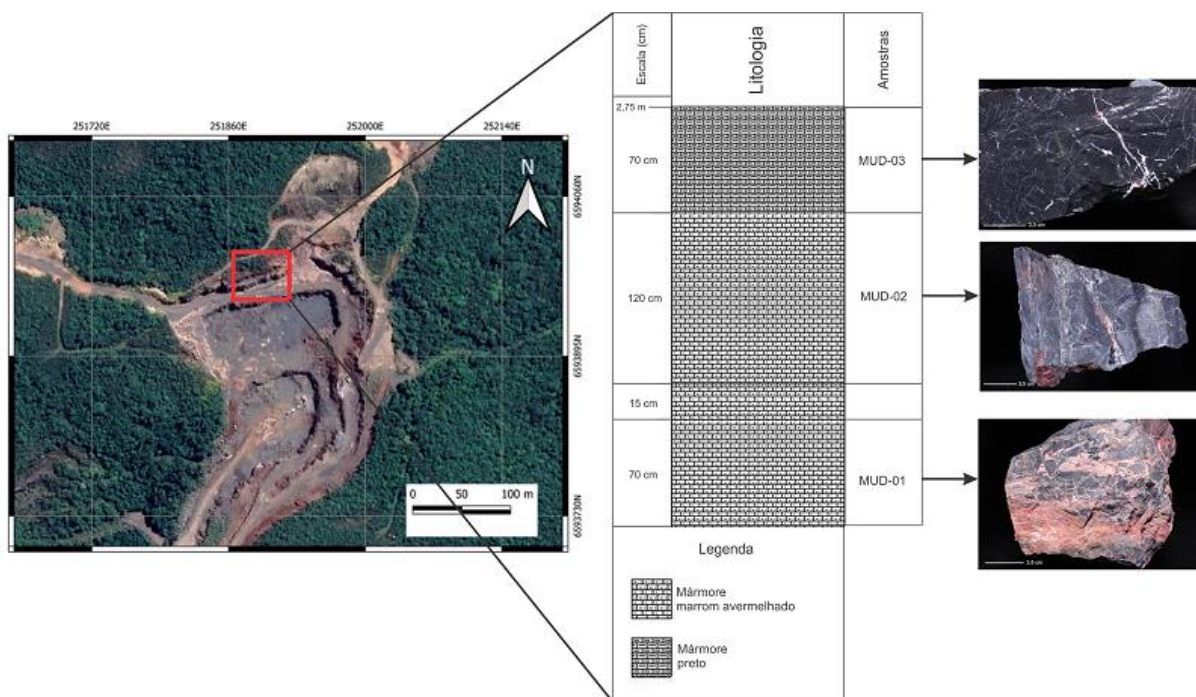


Figura 16 - imagem de satélite da área de estudo, destacando no retângulo vermelho o local de descrição, confecção do perfil colunar e coleta de amostras do mármore da pedra MUD (conforme Google Earth, 2020).

As amostras coletadas na pedra MUD são mármore de cor preta a marrom avermelhada, maciços, granoblástico fino a muito fino, muito microfraturados e fraturados. São fraturas milimétricas a centimétricas preenchidas por quartzo e carbonatos.

Quanto a petrografia, a matriz são composta por dolomita (95%) e opacos; observam-se inúmeras fraturas preenchidas por cristais de dolomita euédricos com maclas bem evidentes, e quartzo anédricos, sendo em sua maioria alongados com extinção ondulante. Os cristais de dolomita que constituem a matriz da rocha são anédricos e muito pequenos (em média 0,05 mm de diâmetro) (Figs. 17A, B).

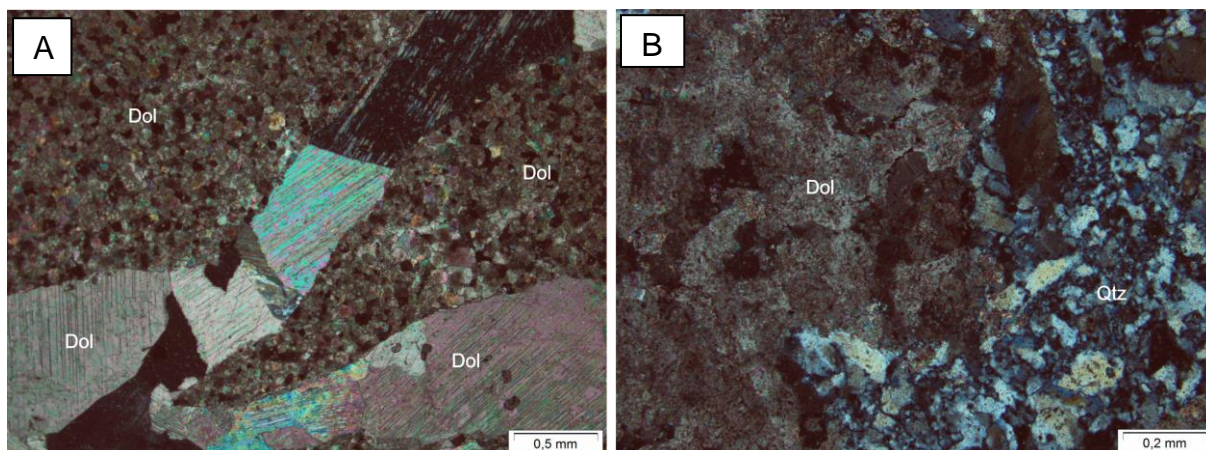


Figura 17 - A) fotomicrografia da amostra MUD 01, destacando os cristais de dolomita euédricos (DOL) preenchendo fraturas em uma matriz muito fina composta por dolomita e minerais opacos, (LP) aumento de 4x; 1B) fotomicrografia da amostra MUD 03, destacando os c cristais de dolomita e fraturas preenchidas por quartzo (QTZ), (LP) aumento de 10x.

9.1.4 Mármore da pedra Andreazza (AND)

Na imagem abaixo (Fig.18) mostra o local da coleta de amostras, confecção do perfil colunar e descrição do mármore da pedra AND.

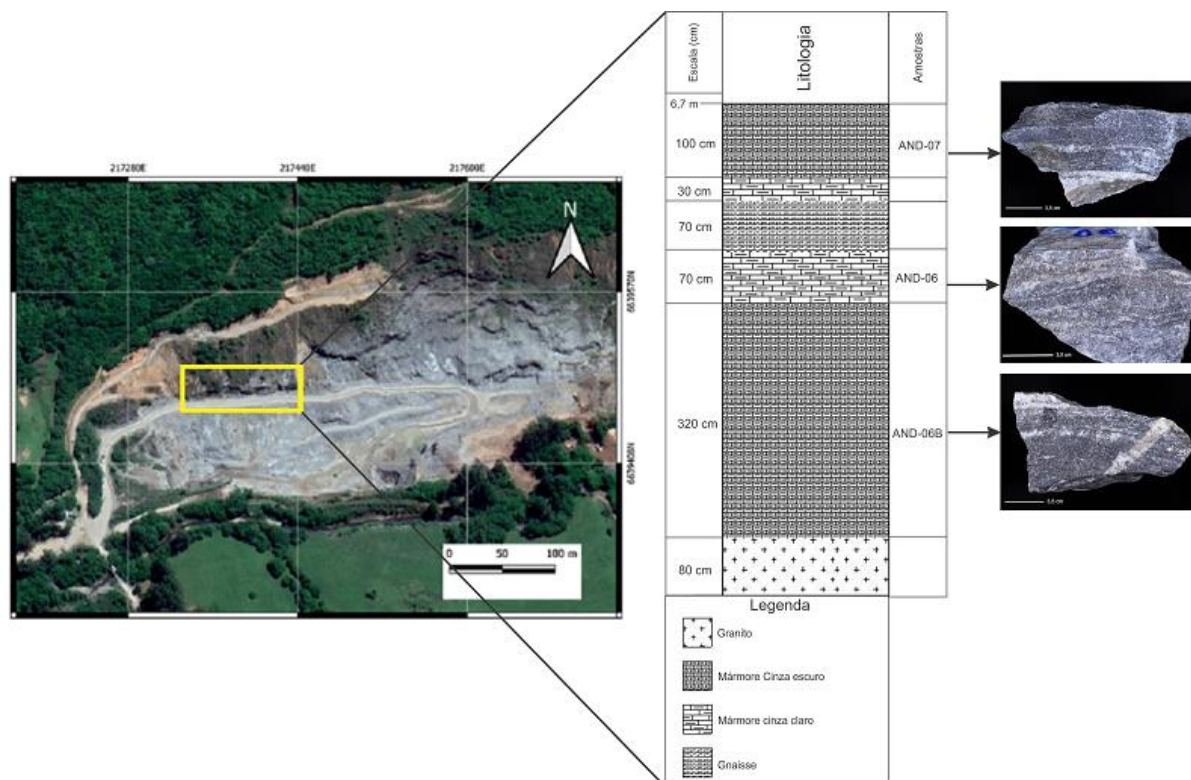


Figura 18 - imagem de satélite da área de estudo, destacando no retângulo amarelo o local de descrição, confecção do perfil colunar e coleta de amostras do mármore da pedra AND (conforme Google Earth, 2020).

Os mármore da pedra Andreazza ocorrem associados a intrusões graníticas, sob a forma de lentes e domos; possuem cor variando de branco a cinza escuro, maciços e bandados, granoblásticos fino a médio, e localmente é possível observar intercalações com camadas de gnaisses com espessuras variando de 50 a 80 cm.

A análise petrográfica mostra que as amostras da pedra AND são mármore calcíticos contendo aproximadamente 10% K-feldspato e plagioclásio e 20% de quartzo. Os cristais de calcita possuem diâmetro aproximado em torno de 10 mm, e alguns apresentam maclas bem marcadas, estando em uma matriz de textura grossa, sem orientação preferencial, com textura granoblástica bem caracterizada.

Os minerais silicáticos, em especial o quartzo, ocorrem sob a forma de agregados, de granulação fina a média, ao longo dos contatos intergranulares. (Figs. 19 A, B).

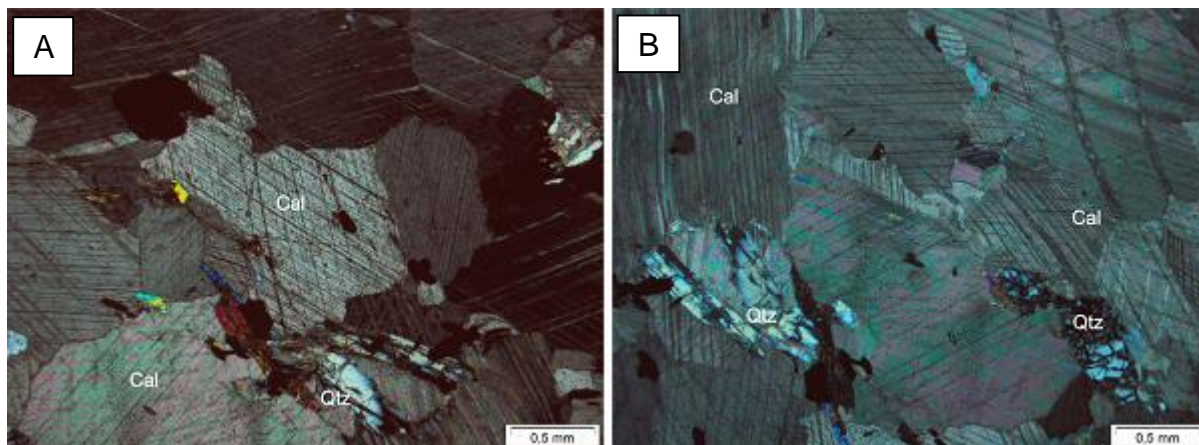


Figura 19 - 1A) fotomicrografia da amostra AND 06B, destacando os cristais de calcita (CAL), textura granoblástica grossa, (LP) aumento de 4x; B) fotomicrografia da amostra AND 07, destacando os cristais calcita e agregados de grãos de quartzo (QTZ) em uma matriz grossa e textura granoblástica, (LP) aumento de 4x.

9.2 ANÁLISES QUÍMICAS DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES

O teor em porcentagem dos elementos maiores de 6 amostras (DG e AND) é apresentado na tabela 3 e foram analisadas no Laboratório de Fluorescência de Raios X do CPGq (Centro de Pesquisas em Geoquímica) do IGEO/UFRGS. As análises FID 01, 03, 05 e MUD 01, 03, 04 foram obtidas em Neis (2017).

Tabela 3 - Teores dos elementos maiores das amostras selecionadas (% em peso).

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Total
FID 01 (Neis, 2017)	1,81	0,33	0,02	0,22	0,02	20,49	31,26	0,02	0,13	0,01	45,4	99,71
FID 03 (Neis, 2017)	2,5	0,35	0,02	0,24	0,01	20,36	31,44	0,01	0,13	0,01	44,6	99,67
FID 05 (Neis, 2017)	1,27	0,13	0,01	0,49	0,03	20,37	31,24	0,01	0,02	0,01	46,1	99,68
DG 03	13,51	2,21	0,21	1,4	0,03	15,96	38,37	0	1,5	0,04	26,78	100,01
DG 04	9,77	1,09	0,042	0,36	0,048	15,34	40,47	0	0,37	0	32,51	100
DG 06	0,5	0,04	0,03	0,49	0,06	18,36	34,22	0	0	0	46,31	100,01
MUD 01 (Neis, 2017)	6,01	0,52	0,03	1,09	0,03	19,43	28,14	0,03	0,16	0,03	44,2	99,67
MUD 03 (Neis, 2017)	11,49	1,17	0,07	1,15	0,02	17,85	26,24	0,03	0,47	0,04	41,2	99,73
MUD 04 (Neis, 2017)	4,17	0,64	0,03	1,77	0,03	19,19	28,67	0,04	0,23	0,03	44,9	99,7
AND 06	26,17	3,45	0,63	5,03	0,22	1,01	45,34	0	0,19	0,3	17,65	99,99
AND 06B	12,43	3,04	0,48	3,15	0,24	0,95	49,85	0	0,25	0,11	29,5	100
AND 07	1,22	0,24	0,17	0,77	0,02	1,21	54,87	0	0,01	0,03	41,46	99,99

9.2.1 ANÁLISES QUÍMICAS DE ELEMENTOS TRAÇOS

Os teores dos elementos traços estão em ppm (partes por milhão) e foram obtidos a partir de 6 amostras analisadas no Laboratório de Fluorescência de Raios X do CPGq (Centro de Pesquisas em Geoquímica) do IGEO/UFRGS. As análises FID 01, 03, 05 e MUD 01, 03, 04 são de Neis (2017). Os resultados das análises são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Teores dos elementos traço com resultados em partes por milhão (ppm).

Amostras	Y	Pb	Ni	Cu	Sr	Zr	Zn	Nb	Rb	Cr	Ba
FID 01 (Neis, 2017)	1,0	4,7	1,7	0,5	56,1	6,3	3	0,3	2,5	nd	31
FID 03 (Neis, 2017)	1,2	1,2	3,0	0,4	60,3	8,6	4	0,3	2,7	nd	26
FID 05 (Neis, 2017)	3,1	2,3	2,7	2,8	126,9	4,5	8	0,2	0,5	nd	6
DG 03	12,8	1,2	nd	nd	45,1	60,3	10	3,8	33,7	13,4	145,7
DG 04	16,3	nd	nd	nd	41,3	12,5	8,9	10,7	43,7	7,3	14,7
DG 06	1,7	5,6	nd	nd	31,4	5,7	3,3	4,4	10,4	5,4	62,8
MUD 01 (Neis, 2017)	2,6	2,1	6,9	7,8	70,7	5,7	6	0,6	3,4	nd	12
MUD 03 (Neis, 2017)	3,7	2,9	8,4	2,4	71,8	17,1	5	1,9	9,7	nd	32
MUD 04 (Neis, 2017)	3,3	1,5	9,7	40,8	77,0	7,7	3	0,6	4,5	nd	11
AND 06	55,8	2,5	44,3	75	508,7	102,4	60,4	nd	12,4	117,7	179,3
AND 06B	39,6	1,6	14,2	19,3	515,1	75,2	47,2	nd	25,7	61,8	65,9
AND 07	2,9	nd	nd	nd	515,2	51	1,4	4	11,2	10,1	39,8

9.3 DIFRATOGRAMAS

Os difratogramas das análises (rocha total e orientadas) por difração de raios-X das 12 amostras de mármore podem ser visualizados abaixo (Figs. 20 e 21):

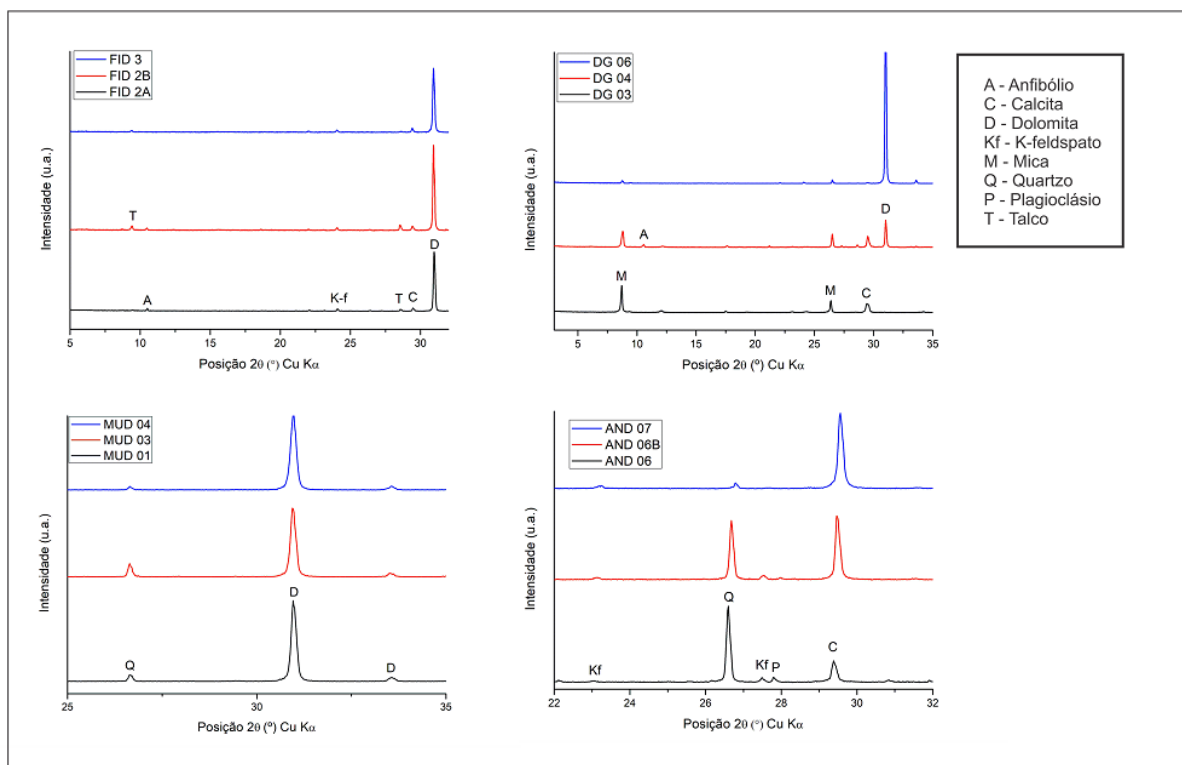


Figura 20 - Difratogramas das análises por difração de raios-X das 12 amostras analisadas sob forma de rocha total.

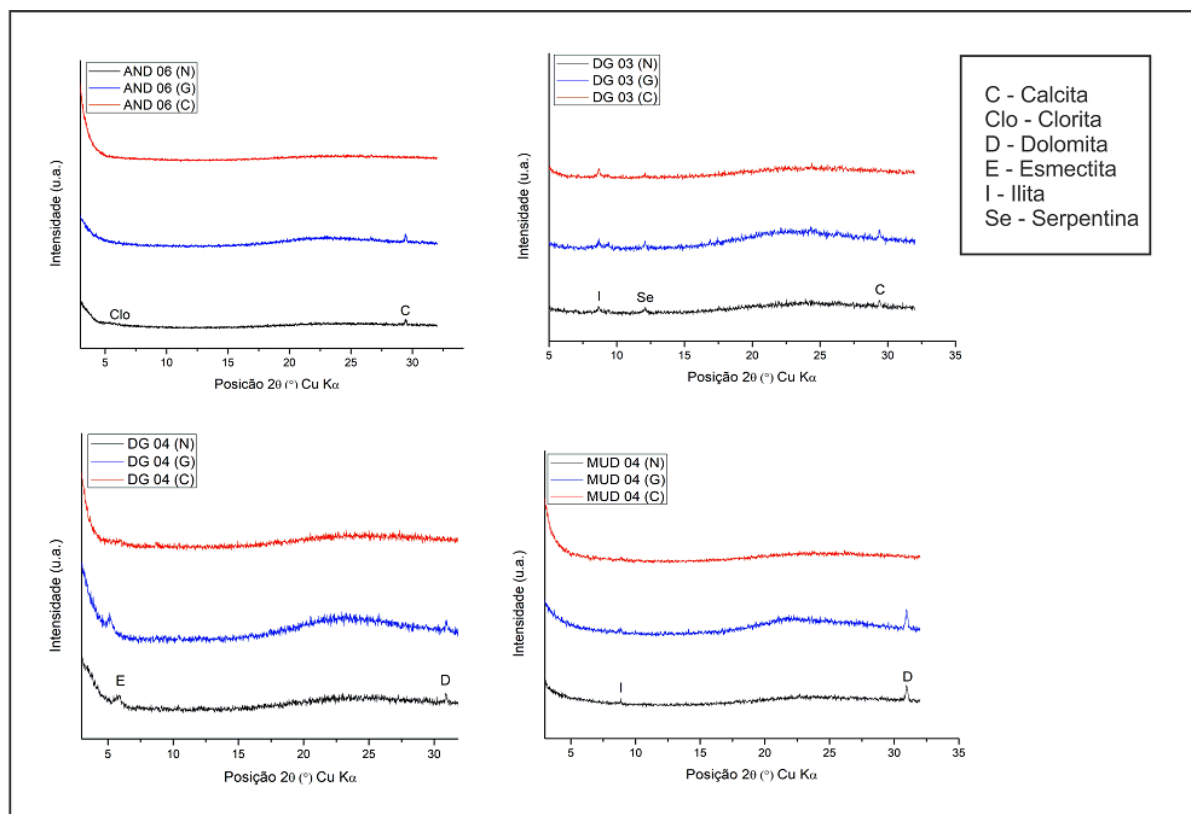


Figura 21 - Difratogramas das análises por difração de raios-X das 04 amostras analisadas na fração < 4 μ m após o registro identificado nesta fração.

9.4 ELEMENTOS TERRAS RARAS

As concentrações dos Elementos Terras Raras (ETR) foram obtidas em banco de dados de trabalhos anteriores, sendo os de Neis (2017) pertencentes aos mármorees do CPF e Goulart (2012) referente aos mármorees do CC. Estão apresentados em ppm (partes por milhão) e os valores normalizados pela composição do *Post-Archean Australian Shale* (PAAS) (Nance & Taylor, 1976) estão apresentados nas tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5 - Tabela mostrando as concentrações dos ETR (ppb) de 9 amostras.

	Amostras	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
CPF	FID 01 (Neis, 2017)	1,1	2,2	0,23	0,9	0,12	0,03	0,18	0,02	0,03	0,08	0,01	0,09	0,09
	FID 03 (Neis, 2017)	1,2	2,4	0,24	1	0,17	0,04	0,17	0,02	0,03	0,09	0,01	0,08	0,08
	FID 05 (Neis, 2017)	1,4	2,4	0,29	1	0,21	0,11	0,28	0,04	0,05	0,17	0,03	0,17	0,17
	MUD 01 (Neis, 2017)	3,3	6,5	0,72	2,9	0,51	0,12	0,46	0,08	0,08	0,22	0,04	0,25	0,04
	MUD 03 (Neis, 2017)	3,8	8,7	0,96	3,6	0,65	0,15	0,65	0,1	0,11	0,31	0,05	0,34	0,05
	MUD 04 (Neis, 2017)	3,2	6,8	0,75	2,9	0,6	0,14	0,53	0,09	0,1	0,23	0,04	0,25	0,04
CC	BSG 17 (Goulart, 2012)	10,4	11,57	2,3	11,7	1,9	0,4	2,7	0,3	0,5	1,4	0,2	1,1	0,1
	BSG 19 (Goulart, 2012)	9,4	13,07	1,9	9,1	1,2	0,3	1,4	0,1	0,2	0,6		0,5	
	BSG 20 (Goulart, 2012)	11,7	13,25	2,6	11,1	1,9	0,3	2,4	0,3	0,6	1,7	0,2	1,5	0,2

Tabela 6 - Valores obtidos para os ETR com a normalização do sistema Post-Archean Australian Shale (PAAS) (Nanc & Taylor, 1976).

PAAS														
Amostras	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
FID 01 (Neis, 2017)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,21
FID 03 (Neis, 2017)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,18
FID 05 (Neis, 2017)	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,10	0,06	0,05	0,11	0,05	0,06	0,07	0,06	0,39
MUD 01 (Neis, 2017)	0,09	0,08	0,08	0,09	0,09	0,11	0,10	0,10	0,46	0,08	0,08	0,10	0,09	0,09
MUD 03 (Neis, 2017)	0,10	0,11	0,11	0,11	0,12	0,14	0,14	0,13	0,58	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12
MUD 04 (Neis, 2017)	0,08	0,09	0,08	0,09	0,11	0,13	0,11	0,12	0,06	0,10	0,08	0,10	0,09	0,09
BSG 17 (Goulart, 2012)	0,27	0,15	0,26	0,35	0,34	0,37	0,58	0,40	1,99	0,50	0,49	0,49	0,39	0,23
BSG 19 (Goulart, 2012)	0,25	0,16	0,22	0,27	0,22	0,28	0,30	0,13	1,41	0,20	0,21		0,18	
BSG 20 (Goulart, 2012)	0,31	0,17	0,29	0,33	0,34	0,28	0,52	0,40	0,10	0,61	0,60	0,49	0,53	0,46

9.5 BIOMARCADORES

Os parâmetros geoquímicos calculados para os mármores das pedreiras FID, MUD e AND estão apresentados na tabela 7. O mármore da pedra DAG não apresentou resultados para biomarcadores.

Tabela 7 - Parâmetros geoquímicos calculados pela análise dos hidrocarbonetos saturados (biomarcadores).

Amostra	n-alcenos				Terpanos						Esteranos			
	Pr/Fi	Pr/nC17	Fi/nC18	IPC	Tric/H30	Ts/(Ts+Tm)	M30/M30+H30	H35/H34	Gam/H30	Hop/Est	$\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	%27 aaa R	%28 aaa R	%29 aaa R
FID 1A	0,08	0,23	0,53	1,01	6,25	0,5	0,1	1,24	0	1,63	0,37	34,44	31,94	33,62
MUD 03	0,13	0,15	0,25	0,96	2,18	0,45	0,1	0,92	0,16	4,58	0,4	42,93	19,49	37,58
AND 07	0,03	0,08	0,36	1,01	1,44	0,41	0,12	0,84	0,17	6,71	0,41	38,75	18,38	42,87

Pr/Fi = Pristano/Fitano.

Pr/n-C17 = Pristano/n-C17.

Fi/n-C18 = Fitano/n-C18.

IPC = $2 \cdot (nC23+nC25+nC27+nC29) / [nC22+2 \cdot (nC24+nC26+nC28) +nC30]$.

$(Tr20+Tr21+Tr22+Tr23+Tr24+Tr25R+Tr25S+Tr26R+Tr26S+Tr28R+Tr28S+Tr29R+Tr29S+Tr30R+Tr30S) / C30$ 17 α (H),21 β (H)-hopano.

Ts/(Ts+Tm) = C2718 α (H)-trisorneohopano/(C2718 α (H)-trisorneohopano+C2717 α (H)-trisorhopano).

M30/(M30+H30) = C30 17 β (H),21 α (H)-moretano / (C30 17 β (H),21 α (H)-moretano + C30 17 α (H),21 β (H)-hopano).

H35/H34 = C34 17 α (H),21 β (H)-homohopano (22R+22S) / C30 17 α (H),21 β (H)-homohopano.

Gam/H30 = Gamacerano/C30 17 α (H),21 β (H)-hopano (índice de gamacerano).

Hop/Est = H29+H30+H31R+H31S+H32R+H32S+H33R+H33S+H34R+H34S+H35R+H35S)/(C27 $\alpha\alpha\alpha$ S+C27 $\alpha\beta\beta$ S+C27 $\alpha\beta\beta$ R+C27 $\alpha\alpha\alpha$ R+C28 $\alpha\alpha\alpha$ S+C28 $\alpha\beta\beta$ R+C28 $\alpha\beta\beta$ S+C28 $\alpha\alpha\alpha$ R+C29 $\alpha\alpha\alpha$ S+C29 $\alpha\beta\beta$ R+C29 $\alpha\beta\beta$ S+C29 $\alpha\alpha\alpha$ R).

10 DISCUSSÕES

10.1 GEOQUÍMICA ELEMENTAR

Através das análises por fluorescência de raios-X foram obtidos resultados que permitiram uma análise da distribuição dos elementos maiores, menores e traços nas amostras de mármore estudadas; permitindo separar as amostras associadas ao CPF (FID, DAG e MUD) das ocorrências AND no CC. Teores de CaO dos mármore da pedreira AND (média de 50,02%) são muito mais elevados que os teores médios dos mármore das pedreiras FID, DAG e MUD (31,31%, 37,68% e 27,68% respectivamente) (Fig. 22B). Situação oposta ocorre quando se compara os teores de MgO. Os valores para o mármore da pedreira AND (média 1,05%) são inferiores aos valores encontrados nas amostras dos mármore das pedreiras FID, DAG e MUD (20,40%, 16,55% e 18,82% respectivamente) (Fig. 22D), corroborando com a identificação da dolomita como principal mineral para as ocorrências destas e calcita para o mármore da pedreira AND. Quanto aos teores de SiO₂ os mármore da pedreira FID, DAG e MUD apresentaram valores entre (1,27% a 2,5%, 0,5% a 13,51% e 4,17% a 11,49% respectivamente) sendo inferiores ao mármore da pedreira AND que apresentou valores entre 1,22% a 26,17% (Fig. 21A); essa variação eventualmente poderia ser decorrente do ponto de amostragem ser relativamente próximo às intrusões graníticas. Embora as concentrações de SiO₂ estejam distribuídas de forma diferente entre os mármore do CPF e do CC 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 mármore do CPF as concentrações médias de Al₂O₃ para os representantes FID, DAG e MUD são (0,27%, 1,11% e 0,77% respectivamente) e as de Fe₂O₃, são < 1,77% para todas as amostras. Esses elementos compõem silicatos como clorita e eventualmente serpentina. Já entre as amostras do mármore da pedreira AND no CC os teores médios de Al₂O₃ são 2,24% e Fe₂O₃ são de 3% (Fig. 22C e 22E), superiores aos dos mármore do CPF. Logo, considerando que os mármore do CC não possuem conteúdos de clorita e serpentina que justifiquem esses teores mais elevados de Al₂O₃ e Fe₂O₃, conclui-se que os mesmos estão concentrados junto aos

feldspatos e minerais opacos, respectivamente, sendo oriundos de um protólito rico em minerais siliciclásticos.

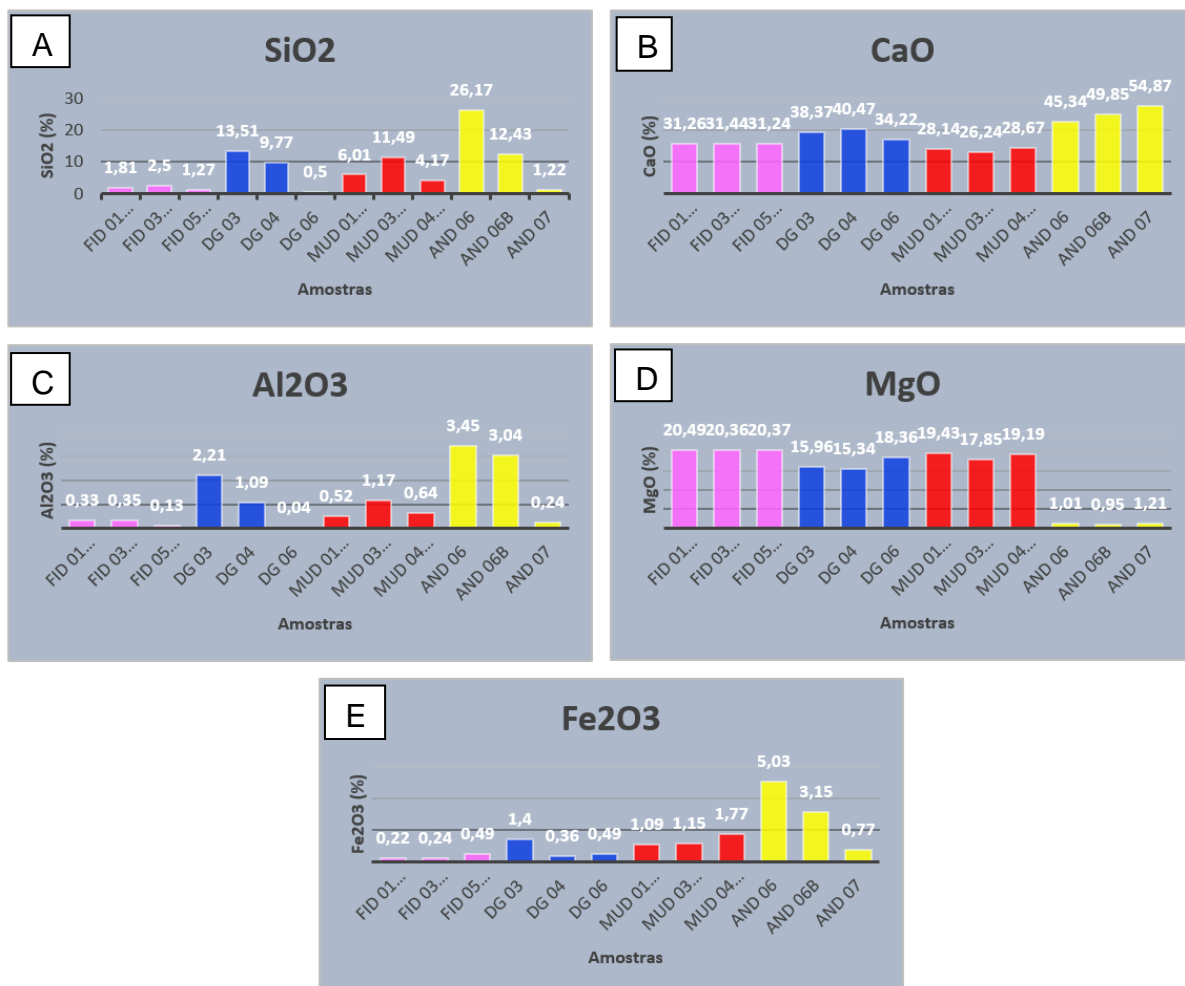


Figura 22 - Distribuição dos óxidos dos elementos maiores nos mármore estudados; A) SiO₂; B) CaO; C) Al₂O₃; D) MgO e E) Fe₂O₃ (rosa=FID; azul=DG; vermelho= MUD; amarelo=AND).

A distribuição dos óxidos CaO, MgO, SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃ em correlações e a sua distribuição nos minerais permite um melhor entendimento sobre as assembleias minerais, fornecendo informações importantes a respeito dos processos registrados nesses litotipos.

A relação entre CaO e MgO nos mármore das pedreiras situadas no CPF (FID, DAG e MUD) é bastante homogênea, com valores variando de 25% a 40%, para o CaO e de 15 a 20% para o MgO. Esses óxidos compõem predominantemente a dolomita, enquanto a calcita compõe no máximo 20% do volume de algumas amostras pertencentes ao mármore da pedra DAG (Fig. 23A). Nos mármore da

pedreira AND localizada no CC os teores de CaO variam de 45 a 55%, com menos de 5% de MgO, predominando a calcita como mineral principal desses litotipos (Fig. 23A).

Nas amostras dos mármore do CPF, os teores de SiO₂ variam de 0,5 a 13,5%, de modo geral, associados aos minerais silicáticos (quartzo predominando nos mármore da pedreira MUD e talco nos mármore da pedreira FID e DAG). Já no mármore da pedreira AND no CC apenas uma amostra apresentou valores de SiO₂ superior a 25% podendo estar associada a intrusões locais de granito (Fig. 23B). Os teores de Al₂O₃ encontram-se entre 0,04 e 3,45% e compõem outros silicatos, apresentando os maiores valores de Al₂O₃ a amostra da pedreira AND (AND 06) no CC, que também apresentou ocorrência de caulinita (Fig. 23C).

A relação entre Fe₂O₃ e Al₂O₃ também demonstra uma clara distinção, principalmente entre as amostras da pedreira AND, apresentando os maiores teores de Fe₂O₃ e Al₂O₃ para as amostras AND 06 e AND 06B (Fig. 23D).

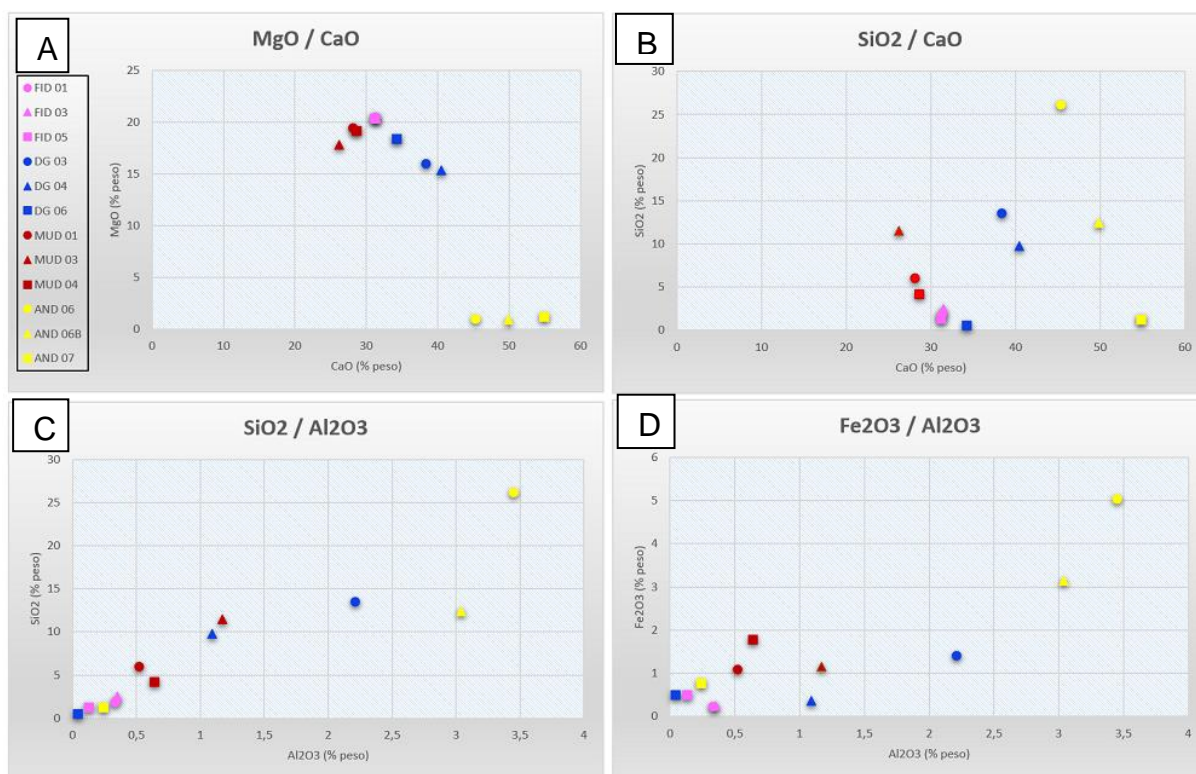


Figura 23 - Diagramas: A) MgO/CaO; B) SiO₂/CaO; C) SiO₂/Al₂O₃; D) Fe₂O₃/Al₂O₃ das amostras analisadas.

No comportamento dos elementos menores, os teores de K_2O são relativamente homogêneos, se apresentando inferiores a 1%, com exceção da amostra DG 03 no CPF, em que os valores chegam a 1,5% (Fig. 24A). Os valores de MnO se mostraram próximos de 0% em todas as amostras, sendo os teores mais elevados presentes nas amostras dos mármore do CC (AND 06 e AND 06B) (Fig. 24B). Os valores de P_2O_5 são próximos de 0%, e duas amostras da pedraira DAG não apresentaram valores detectáveis, contudo se apresenta mais enriquecido nas amostras dos mármore do CC (AND 06 e AND 06B) (Fig. 24C). Os valores de TiO_2 são inferiores a 1% em todas as amostras analisadas, e da mesma forma as amostras dos mármore do CC (AND 06 e AND 06B) apresentam os maiores valores (Fig. 24D).

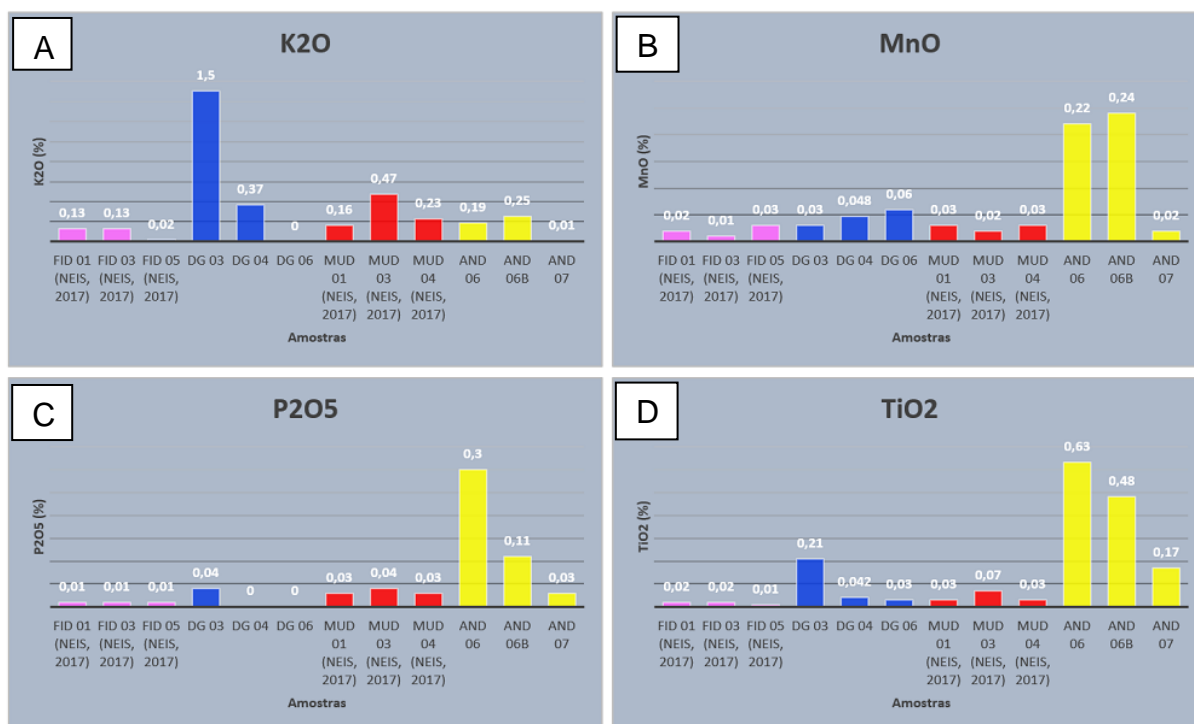


Figura 24 - Distribuição dos óxidos dos elementos menores nos mármore estudados A) K_2O ; B) MnO ; C) P_2O_5 ; D) TiO_2 .

Nas amostras de mármore estudados, o elemento traço Sr foi o que apresentou as maiores concentrações variando de 31,4 a 126,9 ppm nos mármore do CPF e 508,7 a 515,2 ppm nos mármore do CC. O segundo elemento mais enriquecido nas amostras é o Ba, com valores entre 6 a 145,7 ppm nos mármore do CPF e 39,8 a 179,3 ppm nos mármore do CC. O terceiro elemento traço que

apresenta a maior ordem é o Zr, variando de 4,5 a 60,3 ppm para os mármore do CPF e de 51 a 102,4 para os mármore do CC. As concentrações dos principais elementos traços nos mármore são relatados na tabela 8.

Tabela 8 - Concentrações dos principais elementos traços nos mármore estudados.

Amostras	Y	Pb	Ni	Cu	Sr	Zr	Zn	Nb	Rb	Cr	Ba
FID 01 (Neis, 2017)	1,0	4,7	1,7	0,5	56,1	6,3	3	0,3	2,5	nd	31
FID 03 (Neis, 2017)	1,2	1,2	3,0	0,4	60,3	8,6	4	0,3	2,7	nd	26
FID 05 (Neis, 2017)	3,1	2,3	2,7	2,8	126,9	4,5	8	0,2	0,5	nd	6
DG 03	12,8	1,2	nd	nd	45,1	60,3	10	3,8	33,7	13,4	145,7
DG 04	16,3	nd	nd	nd	41,3	12,5	8,9	10,7	43,7	7,3	14,7
DG 06	1,7	5,6	nd	nd	31,4	5,7	3,3	4,4	10,4	5,4	62,8
MUD 01 (Neis, 2017)	2,6	2,1	6,9	7,8	70,7	5,7	6	0,6	3,4	nd	12
MUD 03 (Neis, 2017)	3,7	2,9	8,4	2,4	71,8	17,1	5	1,9	9,7	nd	32
MUD 04 (Neis, 2017)	3,3	1,5	9,7	40,8	77,0	7,7	3	0,6	4,5	nd	11
AND 06	55,8	2,5	44,3	75	508,7	102,4	60,4	nd	12,4	117,7	179,3
AND 06B	39,6	1,6	14,2	19,3	515,1	75,2	47,2	nd	25,7	61,8	65,9
AND 07	2,9	nd	nd	nd	515,2	51	1,4	4	11,2	10,1	39,8

10.2 CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA

Os dados da geoquímica elementar associados aos dados petrográficos, permitiram a classificação química dos mármore conforme sua composição e paragênese mineral. De acordo com Rock (1987), que classifica as rochas no sistema $MgO \times SiO_2$, os mármore das pedreiras situadas no CPF (FID, DAG e MUD) são mármore dolomíticos puros; já os mármore da pedra AND localizada no CC, as amostras AND 06 e AND 07 são mármore calcíticos puros e a amostra AND 06B é classificada como escarnito (Fig. 25A). O segundo diagrama SiO_2 -CaO-MgO de Bucher & Frey (1994), os mármore das pedreiras FID, DAG e MUD são dolomíticos a calcítico-dolomíticos, enquanto que os mármore da pedra AND são cálcio-silicáticos (Fig. 25B).

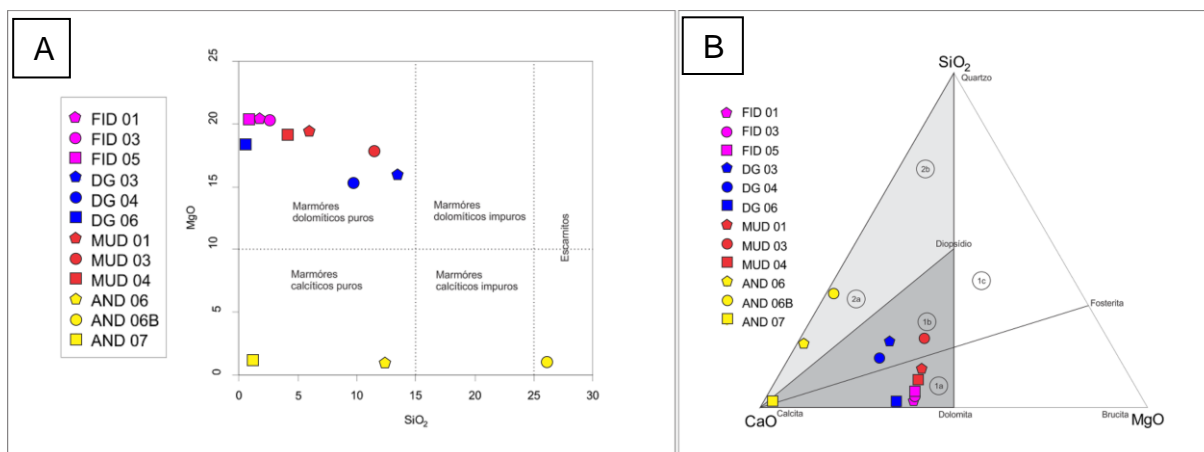


Figura 25 - Diagramas de classificação dos mármore. A) Diagrama MgO x SiO₂ (Rock, 1987); B) Diagrama SiO₂-CaO-MgO. Campos 1a, 1b e 1c: mármore dolomítico a calcítico-dolomítico. Campos 2a e 2b: mármore cálcio-silicático (Bucher & Frey, 1994).

10.3 COMPORTAMENTO DOS ETRs

Estudos recentes mostram que rochas sedimentares químicas, incluindo as rochas carbonáticas, retêm certas assinaturas de elementos-traço da água do qual precipitaram (Frimmel, 2010). Diferenças sistemáticas nas propriedades do ETR e Y tornam possível usá-los para separar os diferentes tipos de águas com precipitação mineral (Bolhar *et al.*, 2004; Nothdurft *et al.*, 2004; Bolhar & Van Kranendonk, 2007). Além da profundidade da água, salinidade e nível de oxigênio, diferenças nas fontes de *input*, principalmente a proporção de input de registro continental pelos rios e “poeira aérea” versus *input* hidrotermal/oceânico, controla a distribuição de ETR + Y nas águas e conseqüentemente em seus respectivos precipitados (Frimmel, 2010).

As anomalias no gráfico do padrão dos ETR são identificadas a partir do deslocamento da curva de um elemento em relação aos seus vizinhos; sendo o cálculo destas anomalias feitos a partir da média de concentração dos seus vizinhos, apontando valores maiores que 1 como anomalias positivas e menores que 1 como anomalias negativas (Henderson, 1984). Segue abaixo, (Fig. 26) o gráfico do padrão dos ETR normalizado pela composição do *Post-Archean Australian Shale* (PAAS) (Nance; Taylor, 1976) de 9 amostras, sendo 6 dos mármore do CPF e 3 dos mármore do CC:

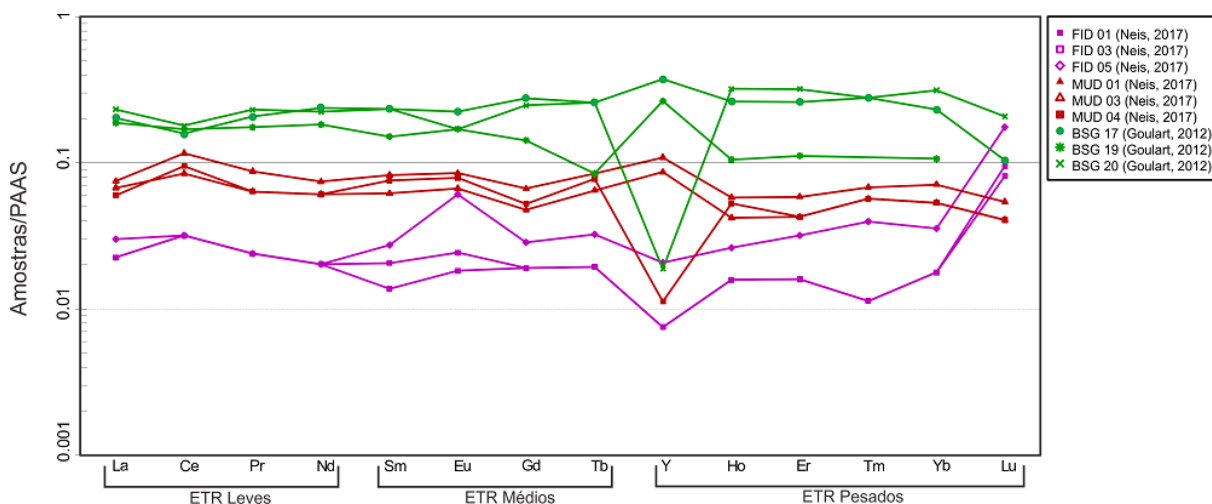


Figura 26 - Diagrama de ETR + Y com dados normalizados pela composição do Post-Archean Australian Shale (PAAS) (Nance; Taylor, 1976).

10.3.1 ANOMALIA DE La

A anomalia de La é expressa por $La/(3Pr-2Nd)$ (Bau; Dulski; Moller, 1995) e quando positiva (superior a 1) indica um caráter marinho de precipitação. Observa-se que apenas as amostras FID 05 e MUD 03 apresentam anomalias negativas de La (Tab. 9).

Tabela 9 - Tabela mostrando os valores da anomalia de La das 9 amostras; $La/La^* = La/(3Pr-2Nd)$ (Frimmel, 2009).

Anomalias	
Amostras	La
FID 01 (Neis, 2017)	1,15
FID 03 (Neis, 2017)	1,39
FID 05 (Neis, 2017)	0,93
MUD 01 (Neis, 2017)	1,17
MUD 03 (Neis, 2017)	0,87
MUD 04 (Neis, 2017)	1,00
BSG 17 (Goulart, 2012)	2,99
BSG 19 (Goulart, 2012)	2,26
BSG 20 (Goulart, 2012)	1,34

10.3.2 ANOMALIA DE Ce

A anomalia de Ce é calculada usando a relação $Ce/Ce^* = Ce/(2Pr-1Nd)$ (Bau; Dulski; Moller, 1995). Os resultados indicam valores levemente positivos (1,01-1,21) para as amostras FID 01, FID 03, MUD 01 e MUD 04 pertencentes aos mármoreos do CPF e apenas uma amostra dos mármoreos do CC (BSG 19) apresentou valores levemente positivos 1,01, indicando que estes carbonatos foram afetados por águas fluviais durante a precipitação, além de refletir baixas concentrações de oxigênio na água do mar neoproterozoica (Komiya *et al.*, 2008). As amostras FID 05, MUD 03, BSG 17 e BSG 20 apresentaram anomalias levemente negativas de Ce (0,64-0,98), sugerindo águas em que a oxidação por óxidos de Mn e óxidos de Fe hidratados prevalecem (Davranche *et al.*, 2008; Ling *et al.*, 2013; Wallace *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2019) (Tab. 10).

Tabela 10 - Tabela mostrando os valores da anomalia de Ce das 9 amostras; $Ce/Ce^* = Ce/(2Pr-1Nd)$ (Frimmel, 2009).

Anomalias	
Amostras	Ce
FID 01 (Neis, 2017)	1,08
FID 03 (Neis, 2017)	1,21
FID 05 (Neis, 2017)	0,83
MUD 01 (Neis, 2017)	1,05
MUD 03 (Neis, 2017)	0,98
MUD 04 (Neis, 2017)	1,01
BSG 17 (Goulart, 2012)	0,83
BSG 19 (Goulart, 2012)	1,01
BSG 20 (Goulart, 2012)	0,64

10.3.3 ANOMALIA DE Y E RAZÃO Y/Ho

O Ho é removido da água do mar duas vezes mais rapidamente que o Y devido às diferenças do comportamento da superfície de complexação entre estes dois elementos (Frimmel, 2009). Estas características tornam a razão Y/Ho um fator de controle muito útil para identificação de depósitos marinhos e não marinhos (Webb & Kamber, 2004). Esta razão é uma característica primária da rocha e não sofre influência por contaminação de materiais continentais (Lawrence *et al.*, 2006). A

abundância relativa de Y pode ser assumida usando a razão Y/Ho. As anomalias positivas de Y que geram razões de Y/Ho maiores que 40 são as esperadas para carbonatos de origem marinha (Frimmel, 2009; Bolhar *et al.*, 2015; Tostevin *et al.*, 2016).

As razões Y/Ho dos mármores do CPF resultaram em valores entre (32,5 – 62) indicando uma mistura de águas oceânicas e fluviais. Já as amostras do CC apresentaram valores maiores que 40, esperados para carbonatos somente de origem marinha; apenas a amostra BSG 20 apresentou valor muito abaixo, sugestivo de precipitação em condições terrestres ou lacustres (Tab. 11).

Tabela 11 - Razões Y/Ho das 9 amostras analisadas.

Anomalias	
Amostras	Y/Ho
FID 01 (Neis, 2017)	33,33
FID 03 (Neis, 2017)	40,00
FID 05 (Neis, 2017)	62,00
MUD 01 (Neis, 2017)	32,50
MUD 03 (Neis, 2017)	33,64
MUD 04 (Neis, 2017)	33,00
BSG 17 (Goulart, 2012)	129,77
BSG 19 (Goulart, 2012)	92,09
BSG 20 (Goulart, 2012)	6,74

10.3.4 CONCENTRAÇÃO DE ETR LEVES EM RELAÇÃO AOS PESADOS (Nd/Yb)

Para carbonatos de origem marinha e sem influências de contaminações a razão Nd/Yb é inferida com valores abaixo de 0,5 (Frimmel, 2009). Nas amostras analisadas verifica-se que todos os valores são superiores ao limite estabelecido (Tab. 12). O aumento desta relação está associado com o *input* de partículas continentais (Webb, 2004; Frimmel, 2009). Classificando, portanto, essas amostras como contaminadas provavelmente por material terrígeno transportados por águas fluviais.

Tabela 12 - Razões Nd/Yb das 8 amostras analisadas.

Anomalias	
Amostras	Nd/Yb
FID 01 (Neis, 2017)	0,83
FID 03 (Neis, 2017)	1,04
FID 05 (Neis, 2017)	0,49
MUD 01 (Neis, 2017)	0,96
MUD 03 (Neis, 2017)	0,88
MUD 04 (Neis, 2017)	0,96
BSG 17 (Goulart, 2012)	0,88
BSG 19 (Goulart, 2012)	1,51
BSG 20 (Goulart, 2012)	0,62

10.3.5 ANOMALIA DE Eu

A anomalia de Eu foi calculada assumindo $Eu/Eu^* = Eu/0,67Sm+0,33Tb$ (Tab. 14) (Frimmel, 2009). A anomalia positiva de Eu foi encontrada em todas as amostras, exceto na amostra BSG 20 pertencente ao mármore do CC.

Essa anomalia positiva de Eu pode ser interpretada como contaminação de material detrítico continental rico em Eu, como feldspato (Frimmel, 2009). Outra explicação para anomalia positiva de Eu é a contaminação por aporte crescente de fluidos hidrotermais (Derry & Jacobsen, 1990; Danielson *et al.*, 1992; Meyer *et al.*, 2012).

Tabela 13 - Tabela mostrando os valores da anomalia de Eu das 9 amostras; $Eu/Eu^* = Eu/(0,67Sm+0,33Tb)$ (Frimmel, 2009).

Anomalias	
Amostras	Eu
FID 01 (Neis, 2017)	1,21
FID 03 (Neis, 2017)	1,27
FID 05 (Neis, 2017)	2,40
MUD 01 (Neis, 2017)	1,16
MUD 03 (Neis, 2017)	1,15
MUD 04 (Neis, 2017)	1,17
BSG 17 (Goulart, 2012)	1,02
BSG 19 (Goulart, 2012)	1,47
BSG 20 (Goulart, 2012)	0,77

10.4 MATÉRIA ORGÂNICA E PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL

A razão Pr/Fi apresentou valores menores que 1 em todas as amostras analisadas, indicando que a deposição da matéria orgânica ocorreu em ambiente anóxico (Peters *et al.*, 2005), isso também é indicado pela razão H35/H34 que apresentou valores menores que 1 para as amostras das pedreiras MUD e AND; já na amostra representativa da pedreira FID o valor da razão é superior a 1 indicando um ambiente levemente mais óxico (Peters & Moldowan, 1991).

A razão Hop/Est apresentou valor menor que 4 na amostra da pedreira FID, indicando formação em ambiente deposicional marinho; as amostras das pedreiras MUD e AND apresentaram valores maiores que 4 e menores que 7, sendo indicativos de ambiente transicional (Tissot & Welte, 1984). Esta constatação pode ser correlacionada com a razão Gam/H30 inferior a 1, que indica baixa salinidade das águas (Moldowan *et al.*, 1985).

Em geral, percebe-se o predomínio do C27 e C29 em comparação ao C28, indicativo de que a matéria orgânica depositada tem origem planctônica-bacteriana de organismos aquáticos, com pequena influência de matéria orgânica terrestre (Huang & Meinschein, 1979); podendo ser visualizado, deste modo, no diagrama ternário formado pela comparação das abundâncias de C27, C28 e C29 (Fig. 27), que indica que a deposição da matéria orgânica ocorreu em um ambiente estuarino, com influência de matéria orgânica de ambiente marinho aberto (Waples & Machihara, 1991; Huang & Meinschein, 1979).

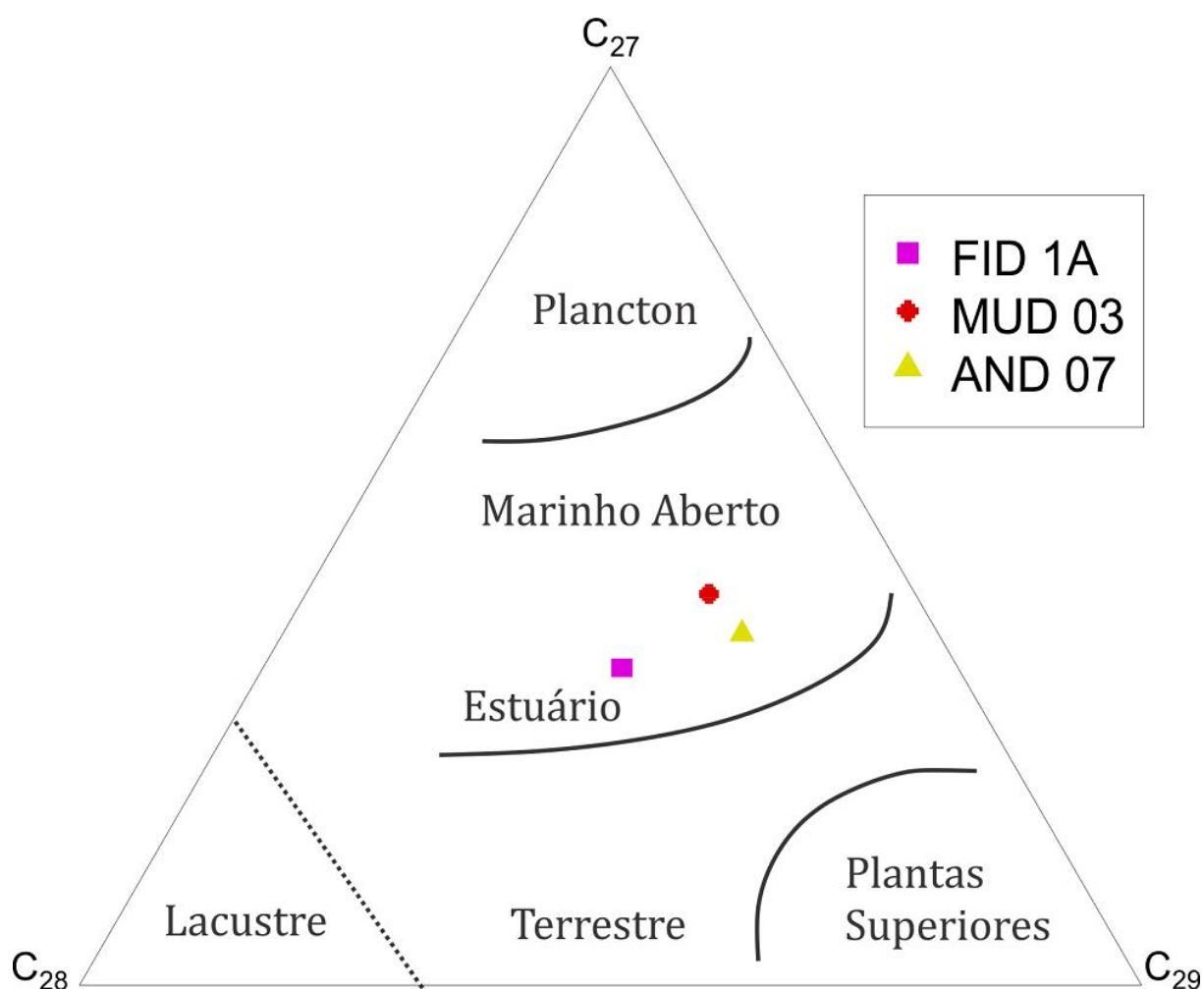


Figura 27 - Diagrama ternário utilizado para interpretação paleoambiental, baseado na distribuição dos esteranos C27, C28 e C29 (Waples & Machihara, 1991).

10.5 EVOLUÇÃO TÉRMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA

A razão entre compostos tricíclicos e hopanos (Tric/H30) é bastante utilizada para avaliar o efeito térmico (Peters *et al.*, 2005), sendo observado que com aumento da temperatura há uma predominância de compostos tricíclicos em relação aos hopanos. A amostra da pedreira FID apresentou o maior valor, indicando maior maturidade da matéria orgânica entre os mármores estudados. Secundariamente a pedreira MUD apresentou valores superiores aos da pedreira AND.

As razões $T_s/(T_s+T_m)$ e $M30/(M30+H30)$ também são utilizadas para avaliação de maturação (Seifert & Moldowan, 1980; Peters & Moldowan, 1993; Peters *et al.*, 2005), onde observa-se que com o aumento de temperatura há um aumento da

relação $Ts/(Ts+Tm)$ e uma diminuição da relação $M30/(M30+H30)$. Todas as amostras analisadas apresentaram valores de $Ts/(Ts+Tm)$ próximos de 0,5, indicando média evolução térmica (Peters & Moldowan, 1993; Peters *et al.*, 2005). Para a relação $M30/(M30+H30)$ as amostras analisadas apresentaram valores menores que 0,15, indicando matéria orgânica matura (Mackenzie *et al.*, 1980; Seifert & Moldowan, 1986; Peters *et al.*, 2005).

A razão $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ apresenta-se estável em todas as amostras, apresentando valores abaixo de 0,70, indicando matéria orgânica matura (Peters *et al.*, 2005).

As razões $Fi/n-C18$ e $Pr/n-C17$ é utilizado como ferramenta para avaliação da maturação, sendo valores maiores que 1 para ambas as razões são geralmente referentes a extratos orgânicos termicamente imaturo (Peters *et al.*, 2005). No gráfico (Fig. 28) é possível observar que as amostras se encontram na região de matéria orgânica matura; da mesma forma, a constância do IPC em torno de um para todas as amostras analisadas é indicativa de matéria orgânica matura (Bray & Evans, 1961).

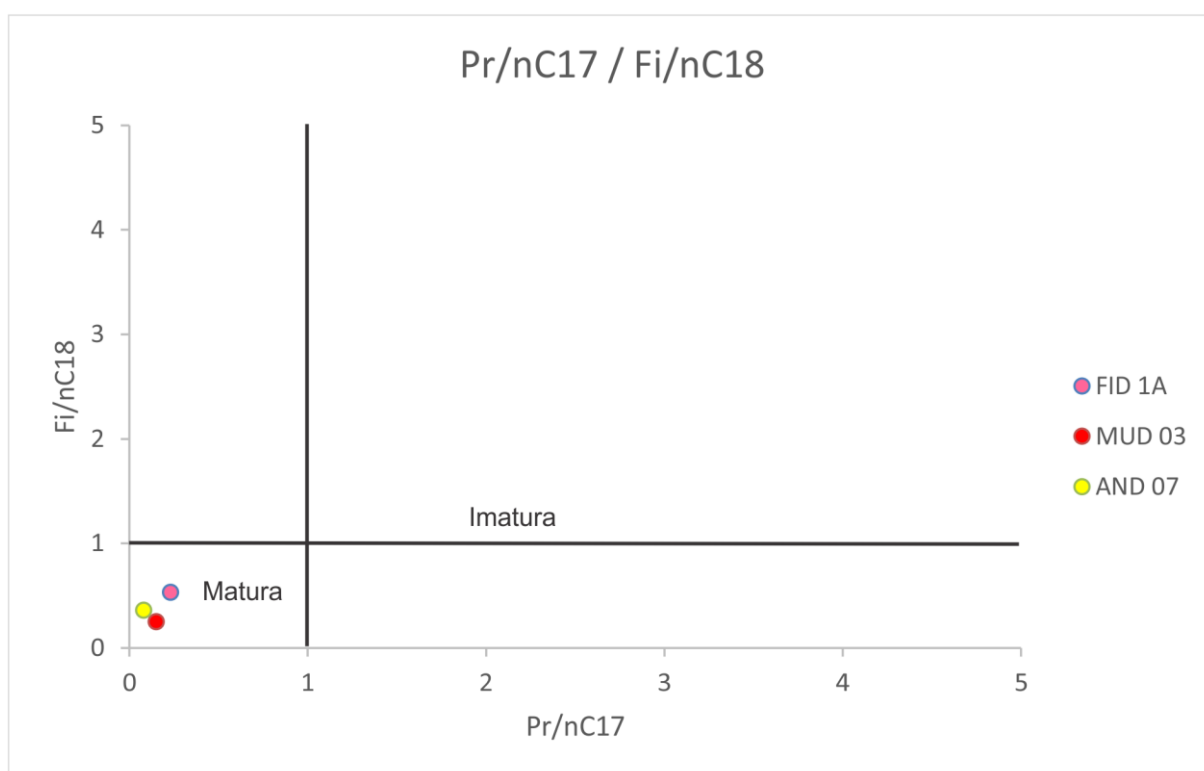


Figura 28 - Gráfico de correlação entre razões $Fi/n-C18$ e $Pr/n-C17$ para avaliação da maturação.

10.6 PROCESSO DE DOLOMITIZAÇÃO

Os processos e ambientes diagenéticos envolvidos na precipitação da dolomita têm sido e continuam a ser debatidos devido ao fato de a dolomita ser raramente observada em ambientes deposicionais marinhos modernos, apesar da sua abundância em rochas sedimentares antigas (Arvidson & Mackenzie, 1999).

O problema de compreender o processo de dolomitização nos mármore resulta na dificuldade de compreensão das condições químicas e/ou hidrológicas de sua formação e da dificuldade de propor uma única origem genética derivada de dados petrográficos e geoquímicos (Machel, 2004). A fase evolutiva das rochas carbonáticas em que esse processo ocorre contribuem para o entendimento da capacidade de preservação das composições primárias dessas rochas. A dolomitização dos carbonatos pode ser primária, ocorrendo durante a deposição; secundária ocorrendo durante a diagênese/metamorfismo, ou após o mesmo, provocada por um evento hidrotermal.

Entre os mármore situados nas pedreiras FID, DAG e MUD no CPF a dolomita predomina ocorrendo como grãos subédricos e euédricos formando uma textura granoblástica. Nas amostras estudadas de cada pedreira não foram verificadas evidências de dissolução parcial ou total dessa textura ou de percolação de fluidos pós-metamórficos, os quais poderiam ter causado a dolomitização. Já a dolomitização que ocorre durante o metamorfismo implica na cristalização de dolomita a partir da dissolução da calcita e minerais silicáticos, os quais contenham Mg. Ao verificar, contudo, as principais reações metamórficas em mármore constatam-se que as poucas reações que produzem dolomita são todas acompanhadas de silicatos como o talco (Bucher & Frey, 1994), sendo assim, não corroboram a abundância de dolomita nos mármore estudados, tendo em vista que a maioria das amostras dos mármore do CPF possuem volume de dolomita entre 60 a 91%.

Logo, a alternativa mais adequada às características verificadas nos mármore estudados indica que o processo de dolomitização está associado ao processo de deposição (Goulart, 2012). Ambientes alcalinos com altas temperaturas, onde ocorra a mistura de águas meteóricas e marinhas, além de conter baixo teor de sulfatos e

constante suprimento de magnésio são ideais para a formação de cristais de dolomita (Klein & Misuzaki, 2007).

10.7 PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL

No contexto de paleoambiente deposicional, considerando os dados de campo, petrográficos, geoquímicos e biomarcadores saturados, os carbonatos que deram origem aos mármore da Pedreira FID e DAG no CPF, estão situados em um ambiente transicional estuarino com contribuição de águas fluviais e aporte siliciclástico (pelitos e margas), que deram origem aos xistos intercalados nos mármore das pedreiras FID e DAG atualmente, além disso a material orgânica encontrada indica organismos aquáticos com influência de matéria orgânica terrestre. O mármore da pedreira MUD, também no CPF estava em outra posição deste sistema deposicional, provavelmente mais próximo do oceano aberto, onde recebia um aporte maior de material orgânico, indicado pela maior quantidade de carbono orgânico encontrado. Já os mármore situados na pedreira AND no CC possuem um contexto diferente, depositando-se em ambiente estuarino, porém mais próximo de entradas detríticas e durante um período curto, no qual 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 carbonatos uma evolução rápida entre os processos de deposição e metamorfismo (Goulart, 2012) (Fig. 29).

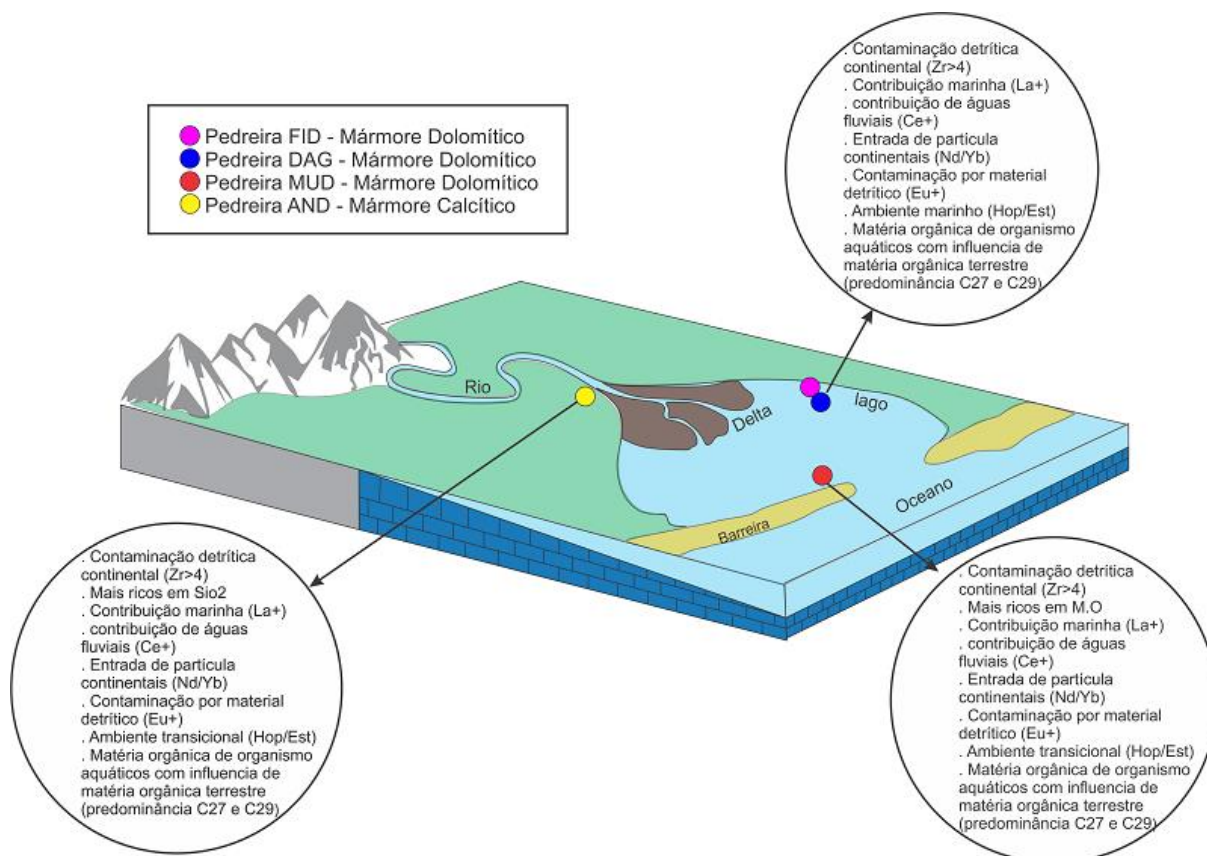


Figura 29 - Ambiente deposicional estuarino sugerido para deposição dos carbonatos que deram origem aos mármore do Escudo Sul-Rio-Grandense estudados neste trabalho. (Fonte: Autor)

11 CONCLUSÕES

- Os dados obtidos na petrografia e na geoquímica (elementos maiores, menores e traços) possibilitaram a classificação dos mármore estudados do CPF e CC como mármore dolomítico a calcítico-dolomítico e mármore cálcio-silicático, respectivamente. Essa classificação corrobora com a proposta pela bibliografia consultada.
- Os resultados obtidos referentes aos parâmetros de ETRs pré-deposicionais, mostram anomalias de La/La^* , Ce/Ce^* , Nd/Yb , Eu/Eu^* e Y/Ho , sugerindo caráter marinho com influência de águas fluviais e contribuição de material terrígeno.

- Quanto às alterações sin-deposicionais, os teores obtidos para Zr foram, > 4ppm, indicando a ocorrência de contaminação por material detrítico continental.
- A respeito do paleoambiente deposicional e do tipo de matéria orgânica depositada, as amostras de mármores de ambas as pedreiras estudadas, indicaram um ambiente anóxico de baixa salinidade e matéria orgânica matura; sendo o ambiente classificado como estuarino transicional, com influência de matéria orgânica marinha, apresentando traços de contaminação de matéria orgânica terrestre.

REFERÊNCIAS

- Babinski, M., Chemale, F., Van Schmus, W.R., Hartmann, L.A., Da Silva, L.C., 1997. U-Pb and Sm-Nd geochronology of the neoproterozoic granitic-gneissic Dom Feliciano Belt, southern Brazil. *J. South Am. Earth Sci.* 10 (3), 263–274.
- Basei M.A.S., Campos Neto M.C., Castro N.A., Nutman A.P., Wemmer M.T., Yamamoto M.T., Hueck M., Osako L., Siga Jr. O., Passarelli C.R. 2011. Tectonic evolution of the Brusque Group, Dom Feliciano belt, Santa Catarina. *J. South Am. Earth Sci.*, 32:324-350.
- Basei M.A.S., Frimmel H.E., Nutman A.P., Preciozzi F. 2008. West Gondwana amalgamation based on detrital ages from Neoproterozoic Ribeira and Dom Feliciano belts of South America and comparison with coeval sequences from SW Africa. In: Pankhurst, R.J., Trouw, R.A.J., Brito Neves, B.B., De Wit, M.J. (eds.) *West Gondwana Pre-Cenozoic correlations across the South America*. Geological Society of London, Special Publication 294:239-256.
- Bitencourt, M.F. & Hartmann, L.A. 1984. Geoquímica das rochas anfíbolíticas da região de Caçapava do Sul, RS. Parte I: Caracterização geológica e petrográfica, elementos maiores e menores. *Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia (Rio de Janeiro, Brasil)* 9: 4253-4265.
- Bitencourt, M.F., 1983. *Geologia, Petrologia e Estrutura dos Metamorfitos da Região de Caçapava do Sul, RS*. Unpublished M.Sc. Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 161 p.
- Bittencourt, M.D.F., Nardi, L.V.S., 2000. Tectonic setting and sources of magmatism related to the Southern Brazilian Shear Belt. *Rev. Bras. Geociências* 30 (1), 184–187.
- Bizzi, L.A., Schobbenhaus, C., Vidotti, R.M., Gonçalves, J.H. 2003. *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*. 1ª ed. Brasília, CPRM, 692p. Blucher Ltda. 378 p.
- Bolhar, R., Hofmann, A., Siah, M., Feng, Y.-X., Delvigne, C., 2015. A trace element and Pb isotopic investigation into the provenance and deposition of stromatolitic carbonates, ironstones, and associated shales of the ~ 3.0 Ga Pongola Supergroup, Kaapvaal Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 158, 57–78.
- Bolhar, R., Kamber, B.S., Moorbath, S., Fedo, C.M., Whitehouse, M.J., 2004. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 222 (1), 43–60.
- Bolhar, R., Van Kranendonk, M.J., 2007. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. *Precambrian Res.* 155 (3–4), 229–250.

Borba, A.W., 2006. Evolução geológica da “Bacia do Camaquã” (Neoproterozoico e Paleozoico inferior do Escudo Sul-Rio-Grandense, RS, Brasil): uma visão com base na integração de ferramentas de estratigrafia, petrografia e geologia isotópica. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade do Rio Grande do Sul, 474p.

Bortolotto, O.J. 1987. Petrografia dos mármores de Caçapava do Sul, RS. *Ciência e Natura*. Santa Maria, RS vol. 9, p. 37-65: il.

Bray, E.E.; Evans, E.D.; 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 22, p. 2–15.

Brito Neves B.B., Fuck R.A. 2014. The basement of South American Platform: half Gondwana + half Laurentia. *Precambrian Research*, 244:75-86.

Brito Neves B.B., Passarelli C.R., Basei M.A.S., Santos E.J. 2003. Idades U-Pb em zircões de alguns granitos clássicos da Província Borborema. *Geologia USP-Série Científica*, 3:25-38.

Bucher, K. & Frey, M. 1994. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. Berlin-Germany, Springer-Verlag. 318p.

Campos Neto M.C. 2000. Orogenic systems from southwestern Gondwana: An approach to Brasiliano-Pan African cycle and orogenic collage in southwestern Brazil. In: Cordani U.G., Milani E.J., Thomaz Filho A., Campos D.A. (eds.). *Tectonic Evolution of South America*. Rio de Janeiro, 31st International Geological Congress, p. 335-365.

Chemale Jr. F., Mallmann G., Bitencourt M.F., Kawashita K. 2012. Time constraints on magmatism along the Major Gercino Shear Zone, southern Brazil: implications for West Gondwana reconstruction. *Gondwana Research*, 22:184-199.

Chemale, F., 2000. Evolução geológica do escudo sul-rio-grandense. In: Holz, M., De Ros, L.F. (eds.), *Geologia do Rio Grande do Sul*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, pp. 13–52.

Cienfuegos, F; Vaitsman, D.S. 2000 *Análise instrumental*. [s.l.]: Interciência.
Cordani U.G., Brito Neves B.B., D’Agrella Flo. M. 2003. From Rodínia to Gondwana: A review of the Available Evidence from South America. *Gondwana Research*, 6:275-283.

Corkeron, M., Webb, G.E., Moulds, J., Grey, K., 2012. Discriminating stromatolite formation modes using rare earth element geochemistry: trapping and binding versus in situ precipitation of stromatolites from the Neoproterozoic Bitter Springs Formation, Northern Territory, Australia. *Precambrian Res.* 212, 194–206.

Cruz, R. F. 2019. Programa Geologia, Mineração e Transformação Mineral: Levantamento geológico e do potencial mineral de novas fronteiras: Projeto Sudeste do Rio Grande do Sul: escalas 1:250.000 e 1:100.00, estado do Rio Grande do Sul. Relatório Técnico, CPRM, 175p.

Danielson, A., Möller, P., Dulski, P., 1992. The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust. *Chem. Geol.* 97 (1–2), 89–100.

Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Jin, D., Gaertner, D., 2008. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption. *Chem. Geol.* 247 (1–2), 154–170.

Derry, L.A., Jacobsen, S.B., 1990. The chemical evolution of Precambrian seawater: evidence from REEs in banded iron formations. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 54 (11), 2965–2977.

Eglinton, G., Calvin, M. 1961. *Scientific American*, 261, pp. 32-43.

Flügel, E. 2010 *Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application*. 2nd ed. New York, Springer, 1006p.

Fuck R.A, Dantas E.L., Sordi D.A., Chiarini M.F.N., Almeida T., Joffily C.M.L.C., Oliveira C.G., Pimentel M.M., Jost H., Junges S.L. 2006. Nota Explicativa e Mapa Geológico da Folha Santa Terezinha de Goiás (Folha SD.22-X-D-IV, 1:100.000). Brasília, CPRM, 95 p.

Gastal, M.C.G., Ferreira, F.J.F., 2013. Discussão dos processos de construção do complexo granítico São Sepé, RS: feições geológicas e petrográficas. *Pesquisas em Geociências* 40 (3), 233–257.

Gazzoni, C.P. 2010. Padrão mineralógico de ocorrência dos depósitos de minério de cobre hospedados em escarnitos e mármores da região de Caçapava do Sul – RS. 54 f.: il. Trabalho de conclusão (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Curso de Geologia, Porto Alegre, RS.

Gómez-Peral, L.E., Arrouy, M.J., Poiré, D.G., Cavarozzi, C.E., 2019. Redox-sensitive trace element distribution in the Loma Negra Formation in Argentina: the record of an Ediacaran oxygenation event. *Precambrian Res.*, 105384.

Goulart, R.V.; Remus, M.V.D. & Reis, R.S. 2013. Composição isotópica de Sr, C e O e geoquímica de ETRs das rochas carbonáticas do Bloco São Gabriel, Rio Grande do Sul. *Pesquisas em Geociências*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil. vol. 40 (1): 75-97.

Gu, S., Fu, Y., Long, J., 2019. Predominantly Ferruginous Conditions in South China during the Marinoan Glaciation: Insight from REE Geochemistry of the Syn-glacial Dolostone from the Nantuo Formation in Guizhou Province, China. *Minerals* 9 (6), 348.

Hartmann L.A., Philipp R.P., Santos J.O.S., McNaughton N.J. 2011. Time frame of 753-680 Ma juvenile accretion during the São Gabriel orogeny, southern Brazil. *Gondwana Research*, 19:84-99.

Hartmann, L.A., Chemale, F., Philipp, R.P., 2007. Evolução geotectônica do rio Grande do Sul no precambriano. In: Ianuzzi, R., Frantz, J.C. (Eds.), 50 anos de Geologia UFRGS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil, pp. 97–123.

Hartmann, L.A., Tindle, A., Bittencourt, M. F. 1990. O metamorfismo de Fácies Anfibolito no Complexo Passo Feio, RS, com Base em Química dos Minerais. Pesquisas em Geociências, UFRGS, 17 (1-2): 62-71.

Hartmann, L.A.; Nardi, L.V.S.; Formoso, M.L.L.; Remus, M.V.D.; Lima, E.F. & Mexias, A.S. 1999. Magmatism and metallogeny in the crustal evolution of Rio Grande do Sul Shield, Brazil. Pesquisas, 26: 45–63.

Heilbron M., Tupinambá M., Valeriano C.M., Armstrong R., Siva L.G.E., Melo R.S., Simonnetti A., Pedrosa-Soares A.C., Machado N. 2013. The Serra da Bolivia complex: the record of a new Neoproterozoic arc-related unit at Ribeira belt. Precambrian Research, 238:158-175.

Huang, W. Y.; Meinschein, W., 1979. Sterols as ecological indicators. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 43, p. 739-745.

Huang, J., Chu, X., Chang, H., Feng, L., 2009. Trace element and rare earth element of cap carbonate in Ediacaran Doushantuo Formation in Yangtze Gorges. Chin. Sci. Bull. 54 (18), 3295–3302.

Hueck, M., Oyhantabal, P., Phillip, R.P., Basei, M. A. S., Siegesmund, S. 2018. The Dom Feliciano Belt in Southern Brazil and Uruguay. Geology of Southwest Gondwana, Regional Geology Reviews: 267-302.

Jost, H. & Hartmann, L.A. 1984. O Pré-Cambriano do Brasil. São Paulo, Edgard Kamber, B.S., Webb, G.E., 2001. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: implications for ocean chemistry and continental erosion history. Geochimica et Cosmochimica Acta 65 (15), 2509–2525.

Klein, C. & Dutrow, B. 2012. Manual de Ciência dos Minerais, 23a edição. Tradução: Menegat, R. Porto Alegre, Bookman. 706 p.

Lawrence, M., 2006. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. Aquatic Geochemistry. 12, 39–72.

Ling, H.-F., Chen, X., Li, D., Wang, D., Shields-Zhou, G.A., Zhu, M., 2013. Cerium anomaly variations in Ediacaran–earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: implications for oxygenation of coeval shallow seawater. Precambrian Res. 225, 110–127.

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, 53p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Liu, X.-M., Hardistry, D.S., Lyons, T.W., Swart, P.K., 2019. Evaluating the fidelity of the cerium paleoredox tracer during variable carbonate diagenesis on the Great Bahamas Bank. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 248, 25–42.

Loureiro, P. O., Koester, E., Weinberg, R. F., Lenz, C., Porcher, C. C., Ramos, R. C., Vieira, D. T., Bastos, V. A., Knijnik, D., Pimentel, M. M. 2021. Recycling and hybridization of incremental episodes of magma intrusions: Pinheiro Machado Complex, Southeastern Dom Feliciano Belt, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 105: 102922.

Mackenzie, A.S.; Patience, R.L.; Maxwell, J.R., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales. Paris Basin France I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 44, p. 1709-1721.

Melezhik, V.A.; Roberts, D.; Fallick, A.E.; Gorokhov, I.M. & Kusnetzov, A.B. 2005. Geochemical preservation potential of high-grade calcite marble versus dolomite marble: implication for isotope chemostratigraphy. *Chemical Geology*, 216, p. 203-224.

Meyer, E.E., Quicksall, A.N., Landis, J.D., Link, P.K., Bostick, B.C., 2012. Trace and rare earth elemental investigation of a Sturtian cap carbonate, Pocatello, Idaho: evidence for ocean redox conditions before and during carbonate deposition. *Precambrian Res.* 192, 89–106.

Moldowan, J. M.; Seifert, W. K.; Gallegos, E. J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *AAPG Bulletin*, v. 69, p. 1255-1268.

Nance, W.B; Taylor, S. R., 1976. Rare earth element patterns and crustal Evolution-I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 40, n. 12, p. 1539-1551.

Neis, L. P. 2017. Aplicação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e geoquímica em mármore do Escudo Sul-Rio-Grandense. Dissertação de mestrado, Programa de pós-graduação em Geociências. Instituto de Geociência, Porto Alegre (RS).

Neves, B. B. B., Fuck, R. A., Pimentel, M.M. 2014. The Brasiliano Collage in South America: A Review. *Brazilian Journal of Geology*, 44 (3): 493-518.

Nothdurft, L.D., Webb, G.E., Kamber, B.S., 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (2), 263–283.

Nozaki, Y., and Zhang, J., 1995, The rare earth elements and yttrium in the coastal/offshore mixing zone of Tokyo Bay waters and the Kuroshio: Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific, pp. 171–184.

Peters, K. E.; Moldowan, J. M., 1991. Effects of Source, Thermal Maturity, and Biodegradation on the Distribution and Isomerization of Homohopanes in Petroleum. *Organic Geochemistry*, v. 17, p. 47-51.

Peters, K. E.; Walters, C. C.; Moldowan, J. M., 2005. *The Biomarker Guide 2: Biomarkers and Isotopes*. Cambridge University Press, New York.

Philipp R.P.; Jelinek A.R.; Chemale Jr. F., 2016. Post-collisional Neoproterozoic magmatism of the Pelotas Batholith, Dom Feliciano Belt, RS, southernmost Brazil. *International Geology Review*, submitted.

Philipp, R. P.; Pimentel, M. M. & Jr, F. C. 2016. Tectonic evolution of the Dom Feliciano Belt in Southern Brazil: Geological relationships and U-Pb geochronology. *Brazilian Journal of Geology*, v. 46, p. 83-104.

Philp, R.P., 1985. Biological Markers in Fossil Fuel Production. *Mass Spectrometry Reviews*, vol.4, pp.1-54.

Press,F.; Siever, R.; Grotzinger, J.; Jordan, T.H. 2006. *Para Entender a Terra 4a edição*. Tradução: Menegat, R. Porto Alegre, Bookman. 656 p.

Ramos, R. C., Koester, E., Porcher, C. C. 2017. Chemistry of chromites from Arroio Grande Ophiolite (Dom Feliciano Belt, Brazil) and their possible connection with the Nana Group (Namibia). *Journal of South American Earth Sciences*, 80: 192-206.

Remus, M.V.D. 1991. *Geologia e geoquímica do Complexo Cambaizinho, São Gabriel-RS*. Porto Alegre. 181 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Remus, M.V.D.; Hartmann, L.A.; Mcnaughton, N.J.; Groves, D.I. & Fletcher, I.R. 2000. The link between hydrothermal epigenetic copper mineralization and the Caçapava Granite of the Brazilian Cycle in southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 13, p. 191-216.

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-DNPM127*, 1-232.

Rock, N.M.S. 1987. The geochemistry of Lewisian marbles. In: Park, R.G. & Tarney, J. (eds), 1987. *Evolution of the Lewisian and Comparable Precambrian High Grade Terrains*, Geological Society Special Publication No. 27, pp. 109-126.

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 de la Plata cratonic margin. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 21, p. 204-227.

Seifert, W. K.; Moldowan, J. M., 1986. Use of Biological Markers in Petroleum Exploration. *Methods in Geochemistry and Geophysics*, v. 24, p. 261-290.

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.

Schobbenhaus C., Brito Neves B.B. 2003. A Geologia do Brasil no contexto da Plataforma Sul-Americana. In: Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil, Texto, Mapa & SIG. CPRM, Serviço Geológico do Brasil, Brasília, p. 5-54.

Scholle, P. A., Scholle, D. S. U. 2003. A Color Guide to the Petrography of Carbonate Rocks: Grains, Textures, Porosity, Diagenesis. 1st ed. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, 470p.

Silva L.C., McNaughton N.J., Armstrong R., Hartmann L.A., Fletcher I.R. 2005. The Neoproterozoic Mantiqueira Province and its African connections, a zircon-based U-Pb geochronologic subdivision of the Brasiliano/Pan-African systems of orogens. *Precambrian Research*, 136:203-240.

Soliani, J.R.E., Koester, E., Fernandes, L.A.D., 2000. Geologia isotópica do Escudo Sul-riograndense, parte II: os dados isotópicos e interpretações petrogenéticas. In: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds.), *Geologia do Rio Grande do Sul*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil, pp. 175–230.

Soliani, J.R.E.; Koester, E. & Fernandes, L.A.D. 2000. A geologia isotópica do Escudo Sul-Rio-Grandense – Parte I: métodos isotópicos e valor interpretativo. In: HOLZ, M.; DE ROS, L.F. (Eds.). *Geologia do Rio Grande do Sul*. CIGO/UFRGS. Porto Alegre. p. 175-230.

Tissot, B. P.; Welte, D. H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 699 p.

Tostevin, R., Shields, G.A., Tarbuck, G.M., He, T., Clarkson, M.O., Wood, R.A., 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chem. Geol.* 438, 146–162.

Verdel, C., Phelps, B., Welsh, K., 2018. Rare earth element and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ step-leaching geochemistry of central Australian Neoproterozoic carbonate. *Precambrian Res.* 310, 229–242.

Vieira, D. T., Porcher, C. C., Koester, E., Ramos, R. C., Gross, A. O. M. S., Masquelin, H., D'Ávila, L. A. 2020. Chafalote Metamorphic Suite (Uruguay): Reflections on the evolution of the Punta del Este Terrane. *Journal of South American Earth Sciences*, 98: 102420.

Wallace, M.W., Hood, A.v.S., Shuster, A., Greig, A., Planavsky, N.J., Reed, C.P., 2017. Oxygenation history of the Neoproterozoic to early Phanerozoic and the rise of land plants. *Earth Planet. Sci. Lett.* 466, 12–19.

Waples, D. W.; Machihara, 1991. Biomarker for Geologist - A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. American Association of Petroleum Geologists. Methods in Exploration Series, v. 9, 91 p.

ANEXOS

ANEXO A - Resultados de rocha total das amostras relativas aos metacarbonatos estudados, obtidos a partir do método de Difração de Raios-X. Difractogramas das amostras FID 1, FID 03, FID 05; DG 03, DG 04, DG 06; MUD 01, MUD 03, MUD 04; AND 06, AND 06B, AND 07.

ANEXO B - Resultado das amostras orientadas (natural, glicolada e calcinada) relativas aos metacarbonatos estudados, obtidos a partir do método de Difração de Raios-X, na fração inferior a 4 μ m. Difractogramas das amostras FID 1, FID 03, FID 05; DG 03, DG 04, DG 06; MUD 01, MUD 03, MUD 04; AND 06, AND 06B, AND 07.

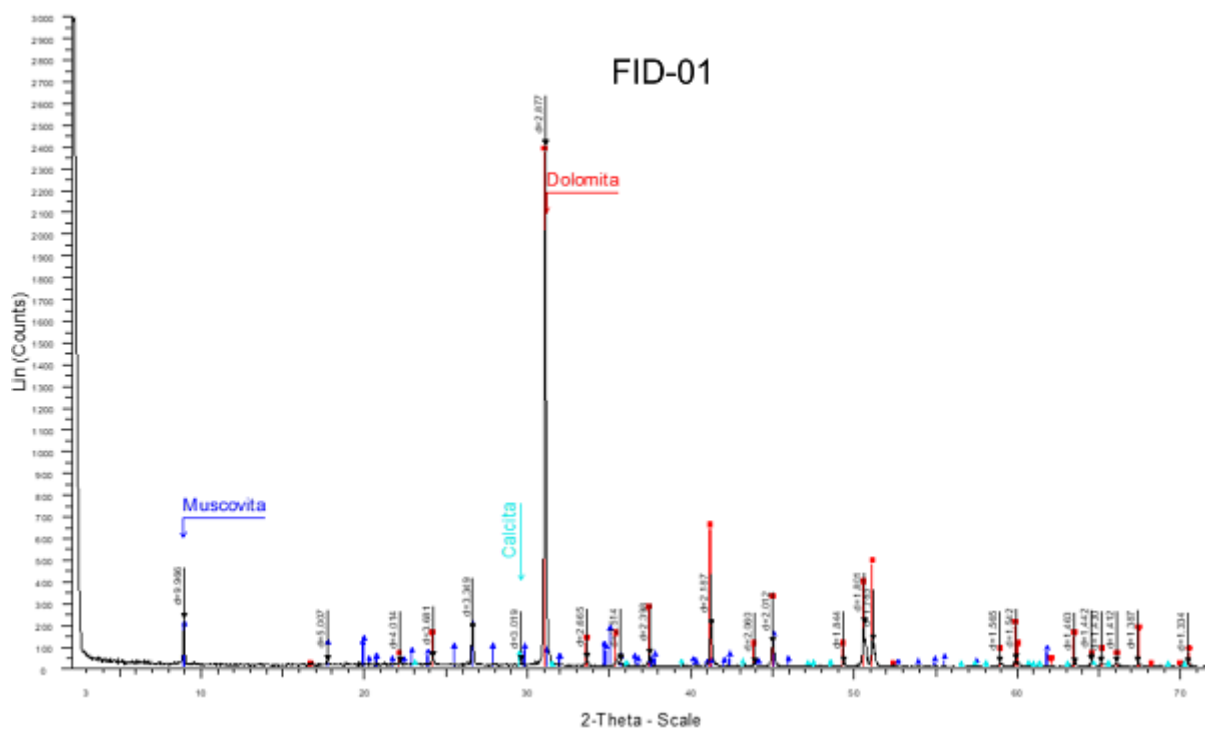
ANEXO C - Cromatograma de massas do íon m/z 85 para análise do perfil de n-alcenos, das amostras FID 1A, MUD 03 e AND 07.

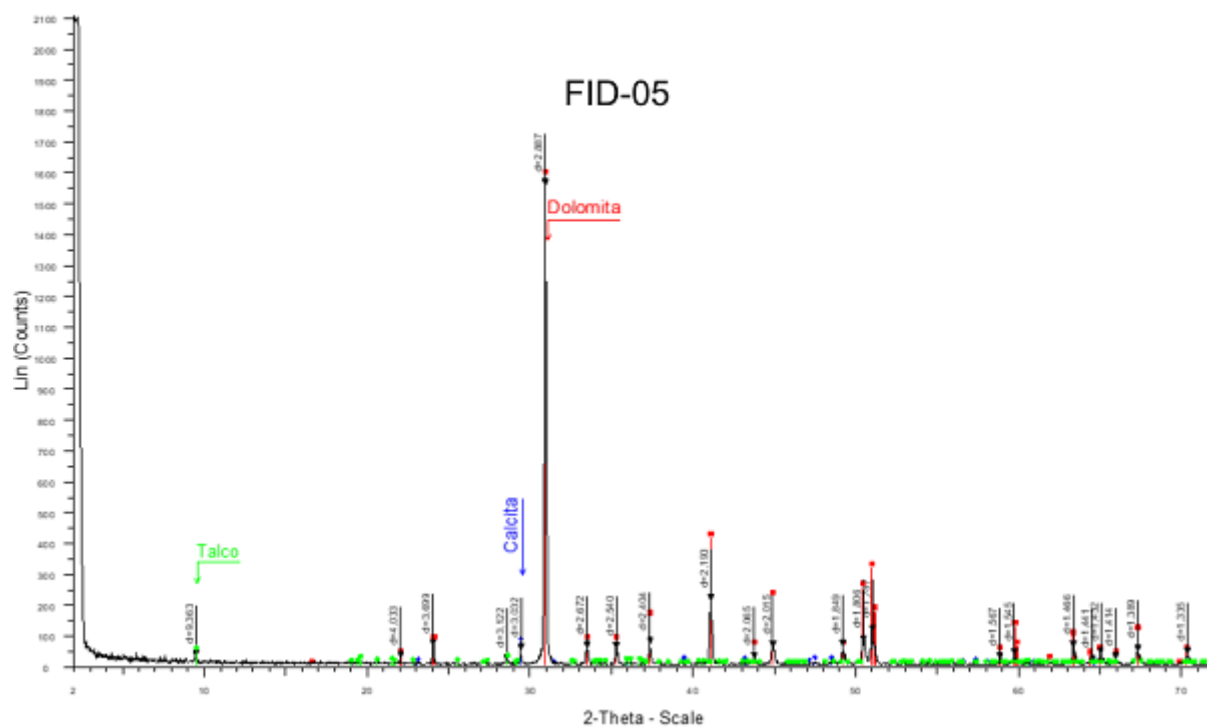
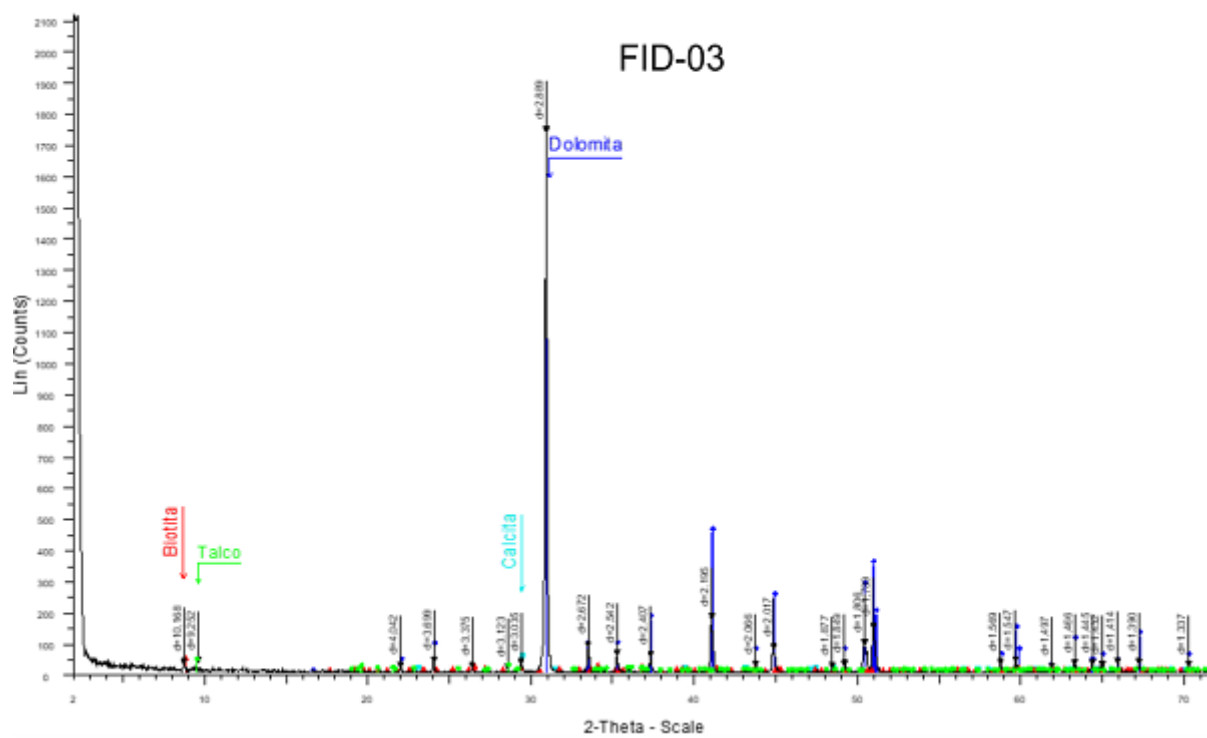
ANEXO D - Cromatograma de massas do íon m/z 191 para análise do perfil de terpanos, das amostras FID 1A, MUD 03 e AND 07.

ANEXO E - Cromatograma de massas do íon m/z 217 e m/z 218 para análise do perfil de esteranos, das amostras FID 1A, MUD 03 e AND 07.

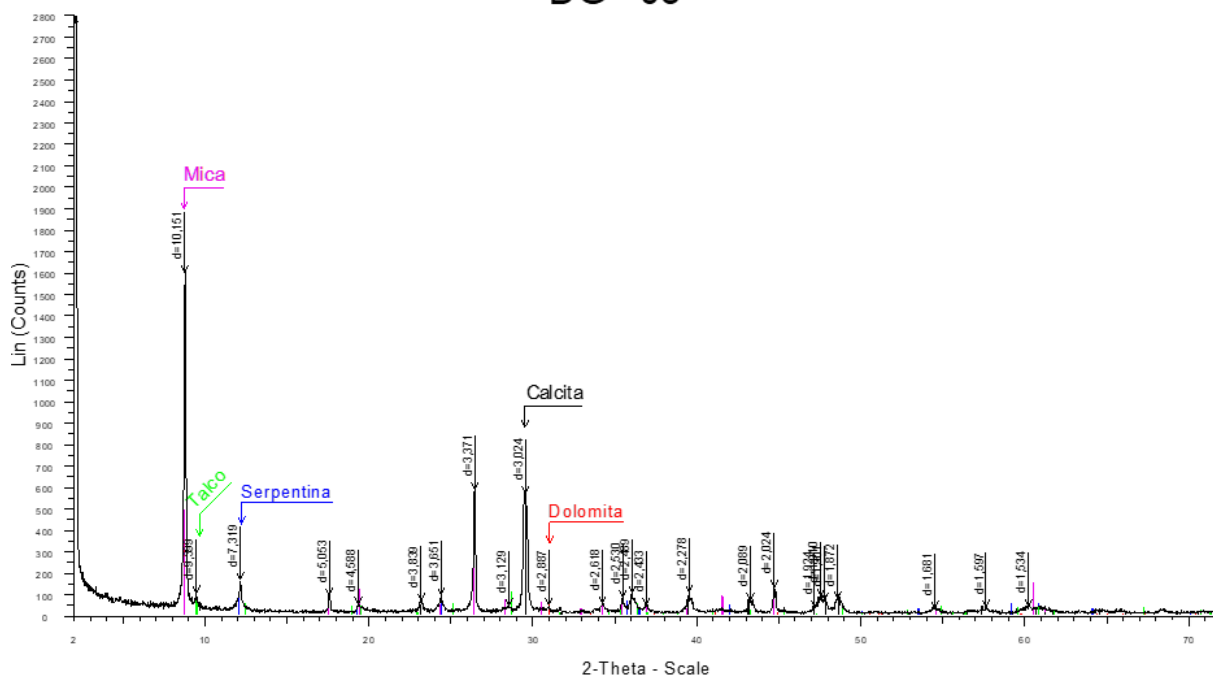
ANEXO F - Valores estabelecidos para normalização no sistema PAAS (Post Archean Australian Shale).

ANEXO A

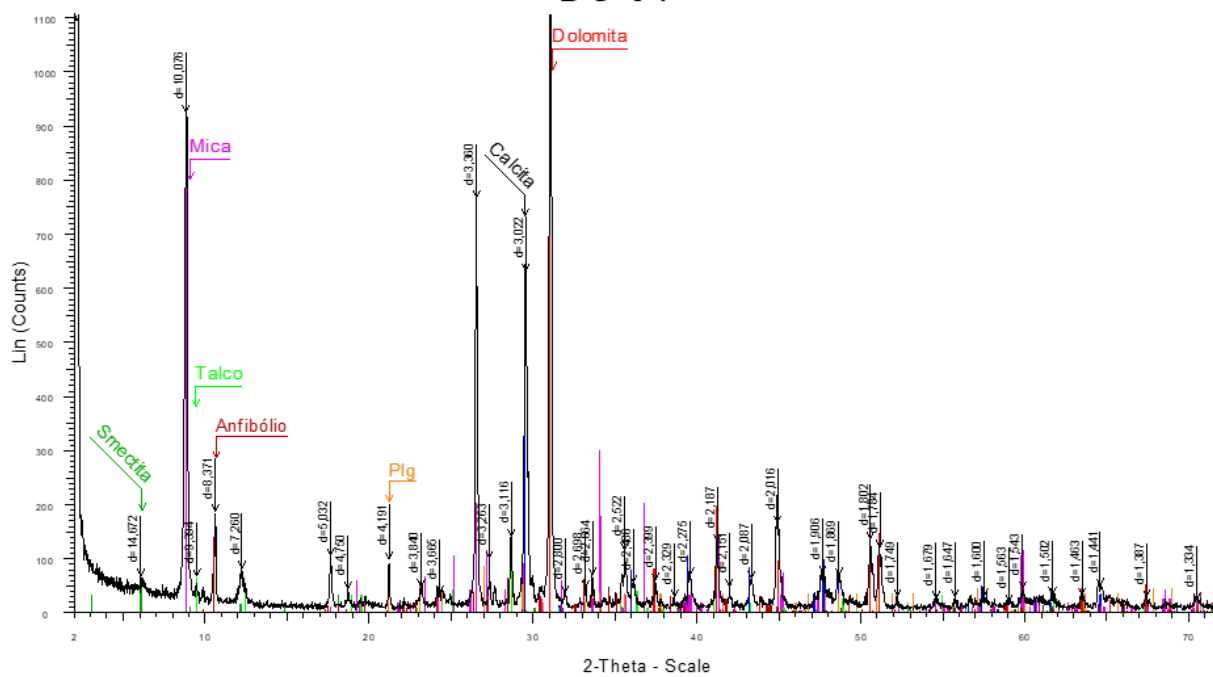


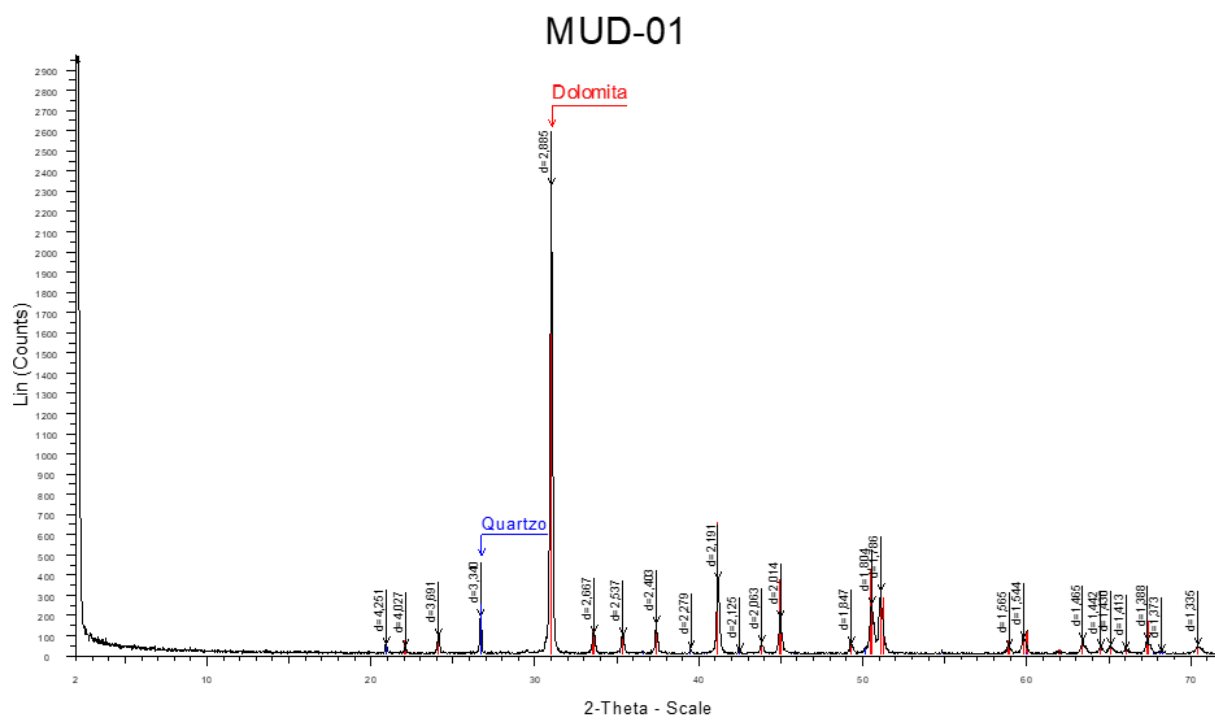
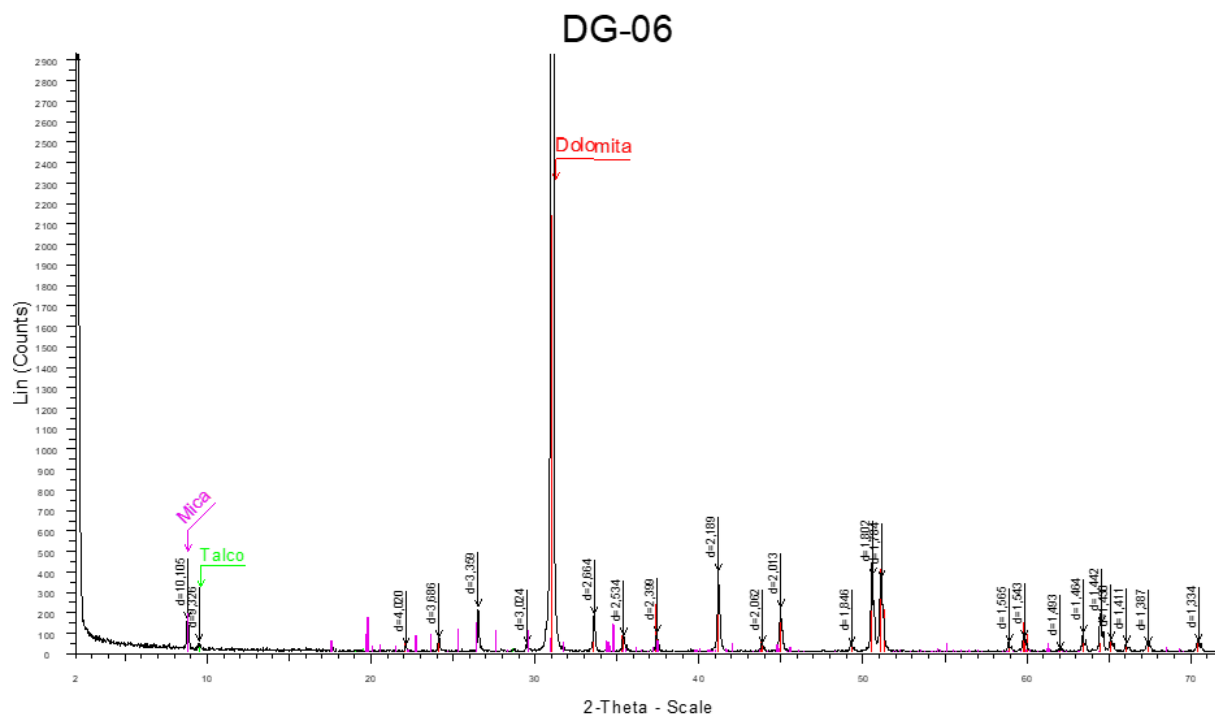


DG - 03

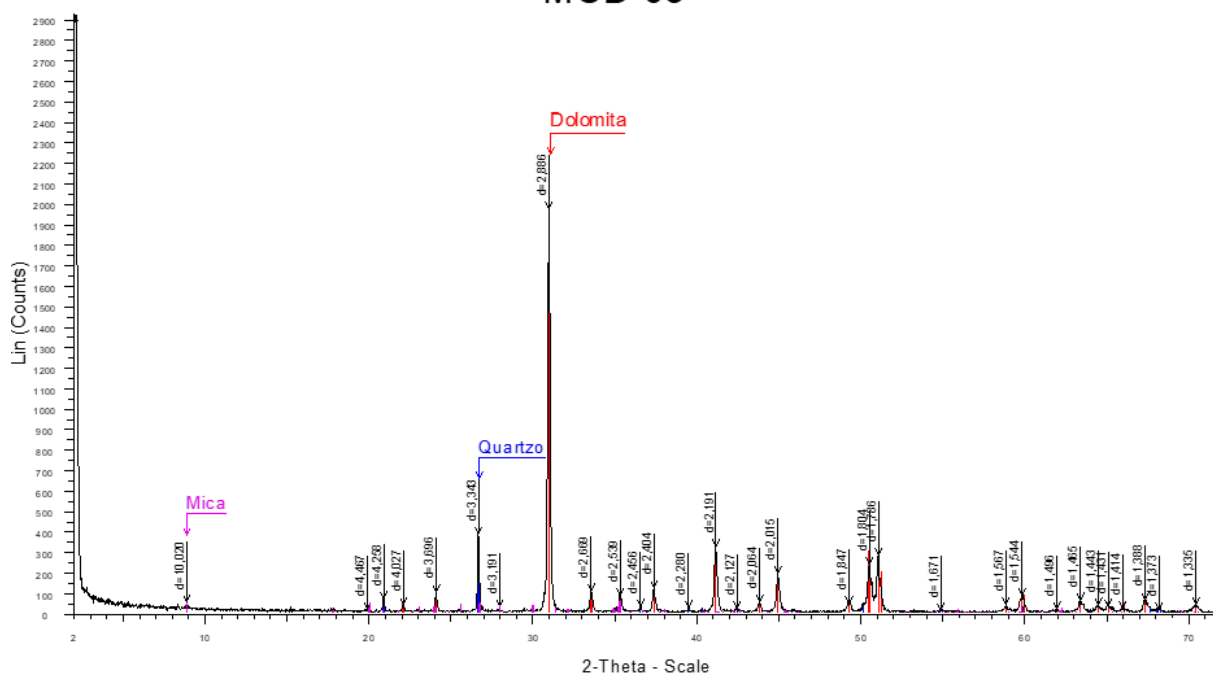


DG-04

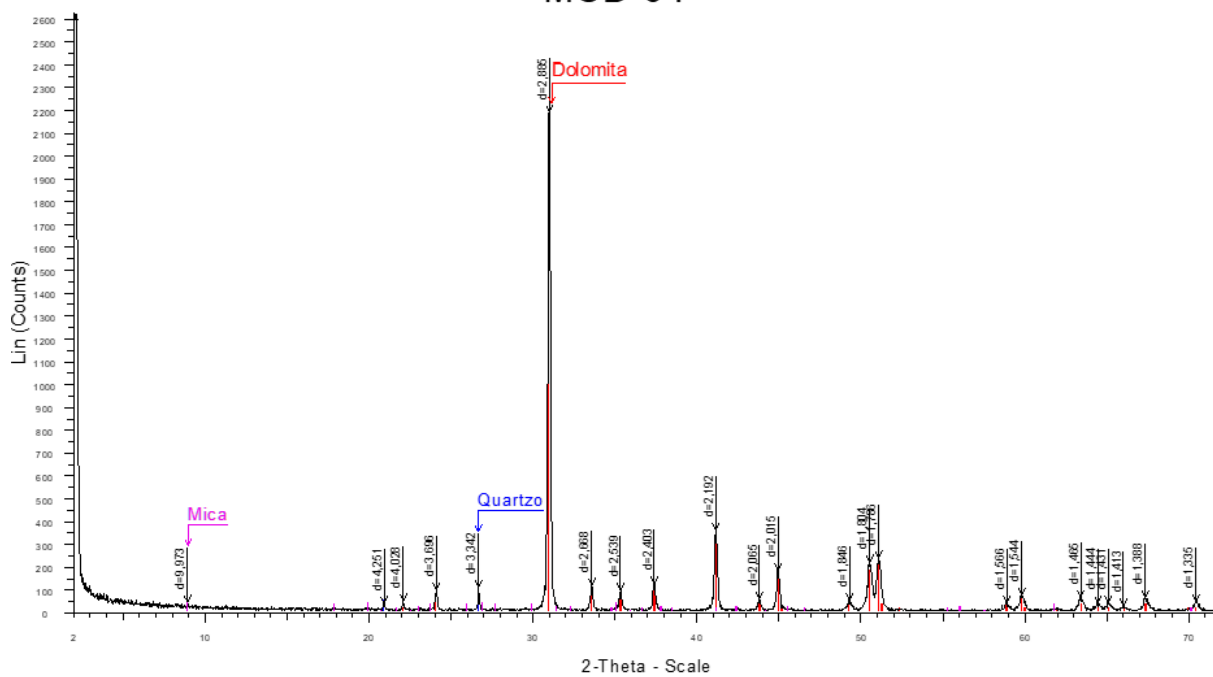




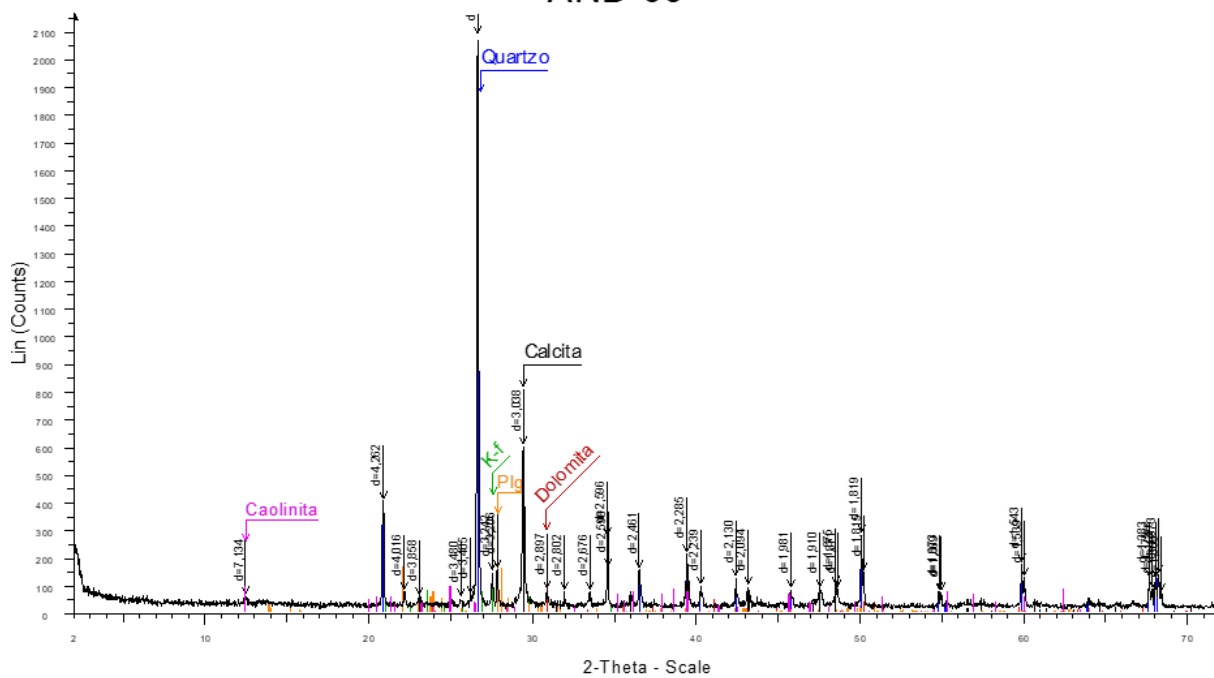
MUD-03



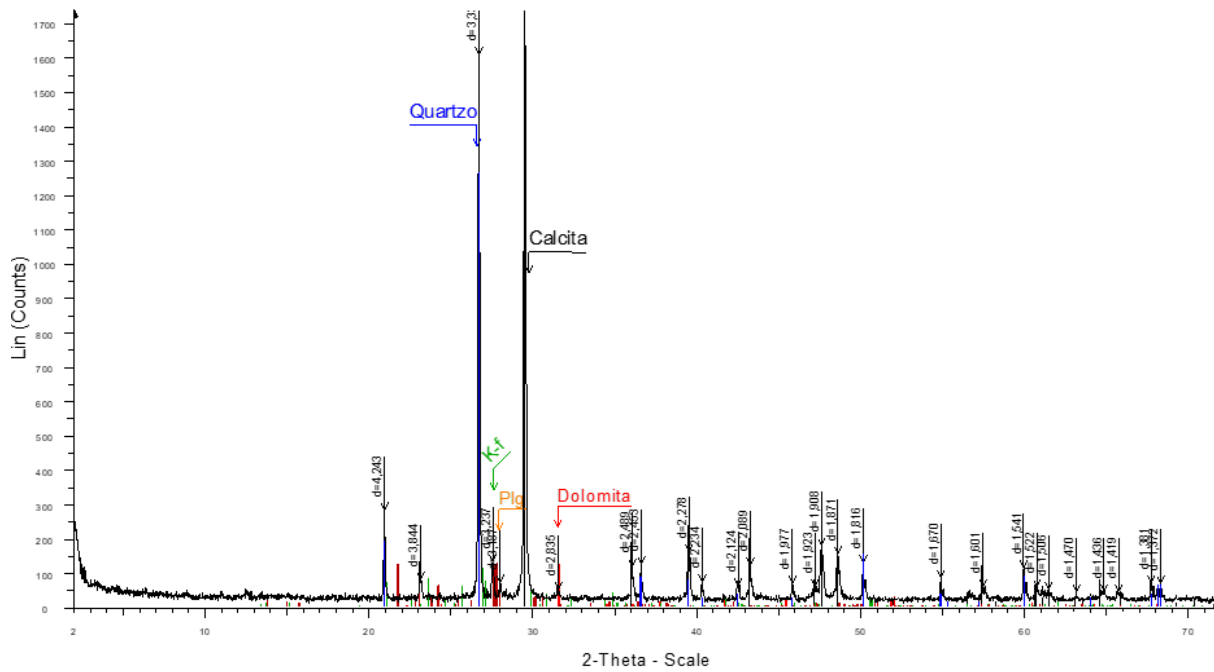
MUD-04

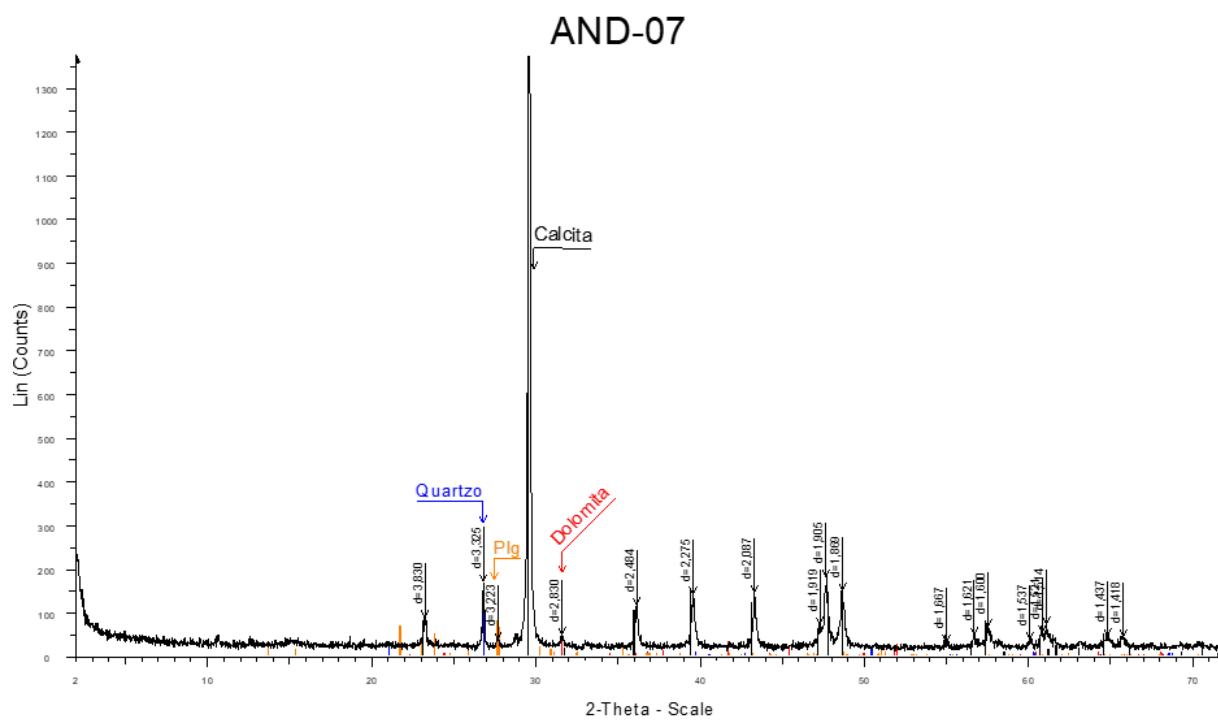


AND-06

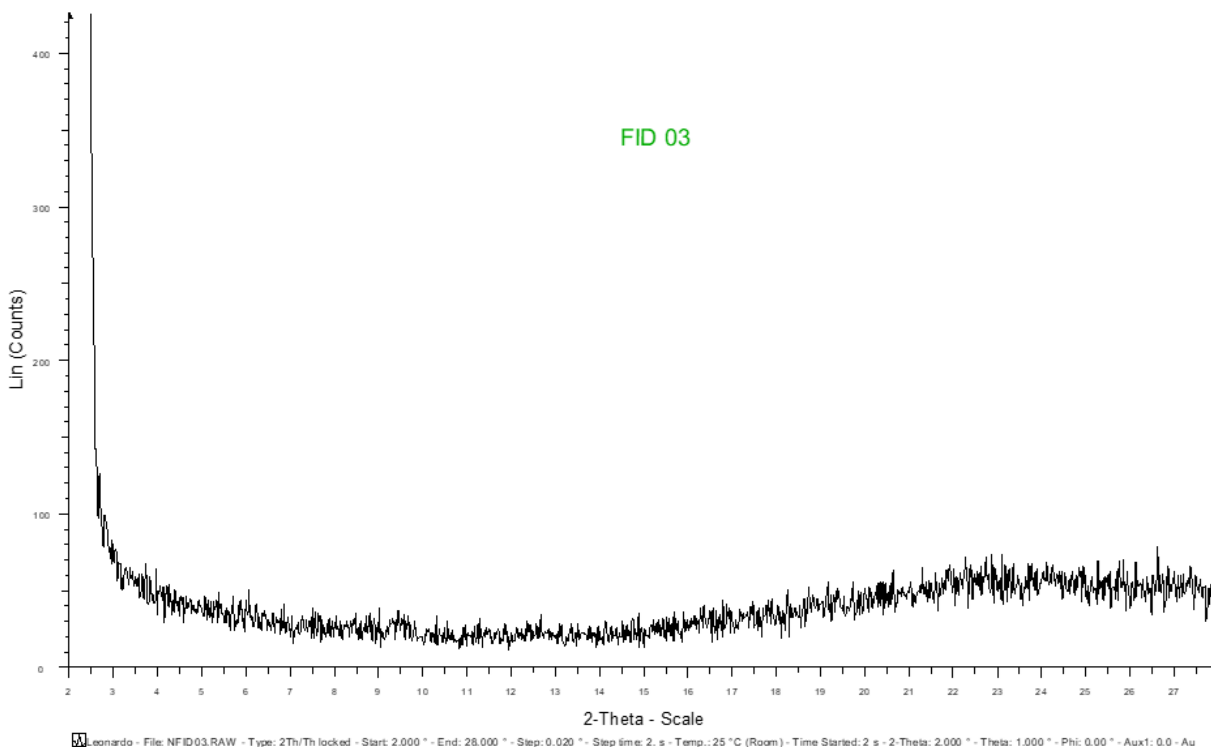
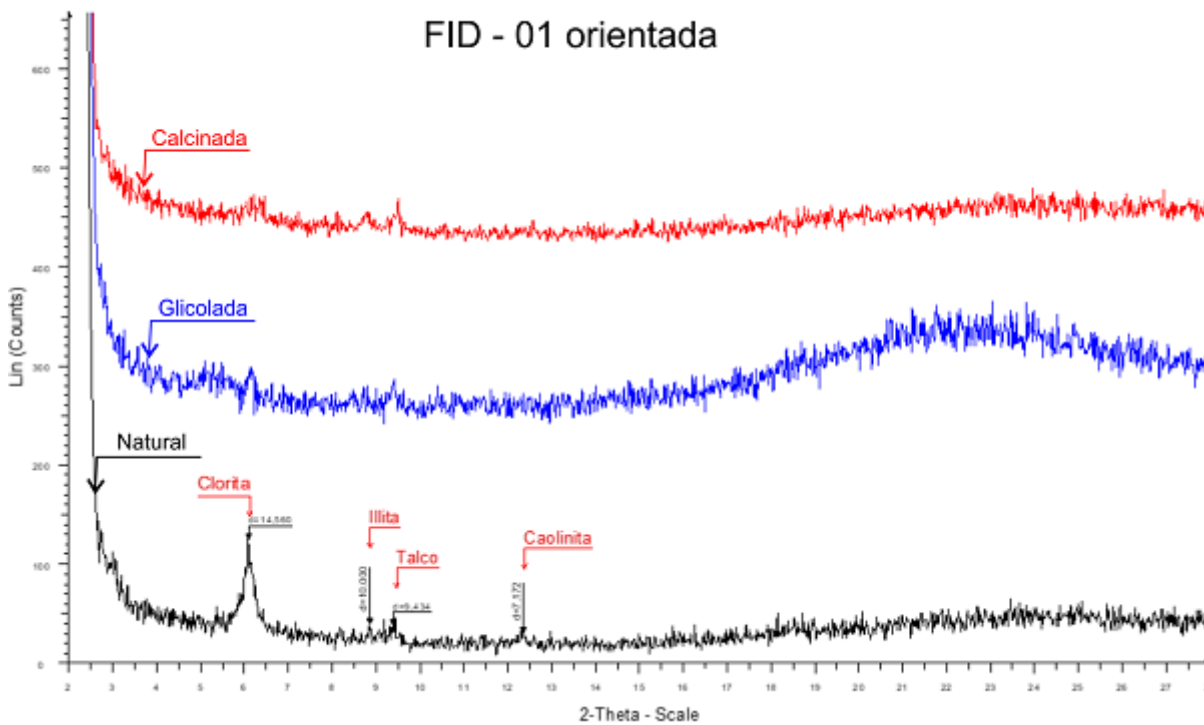


AND-06B

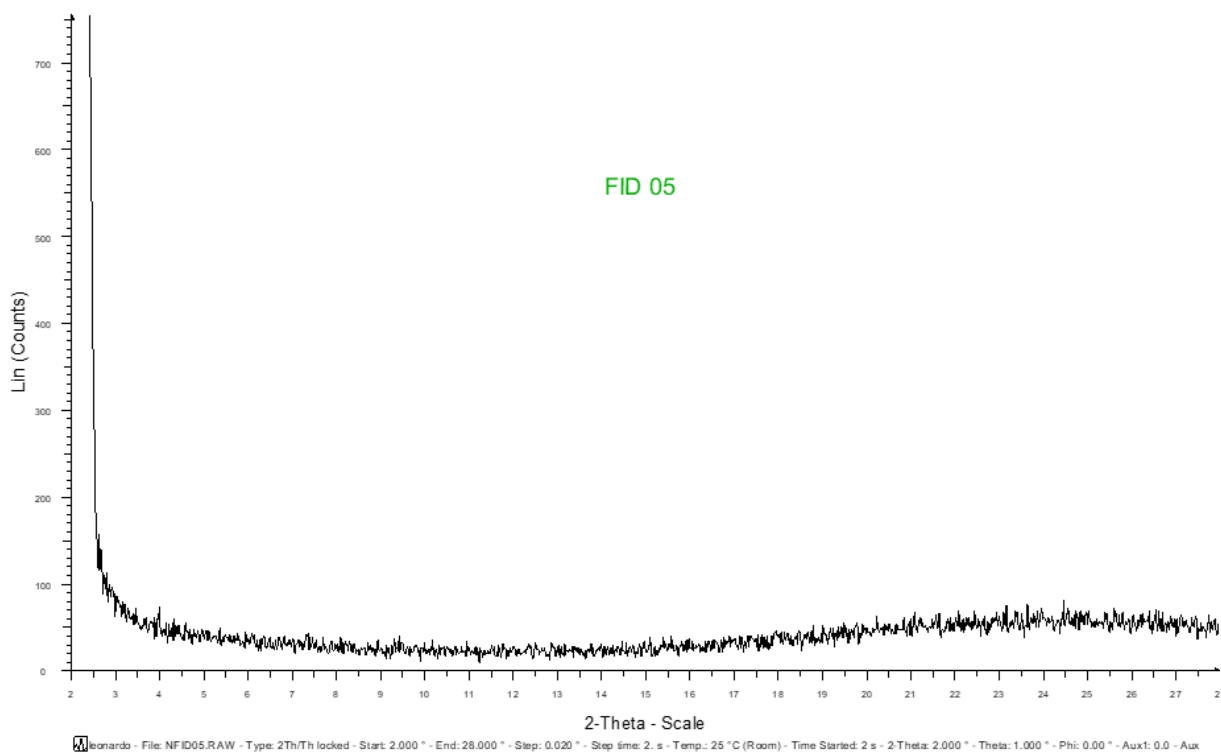




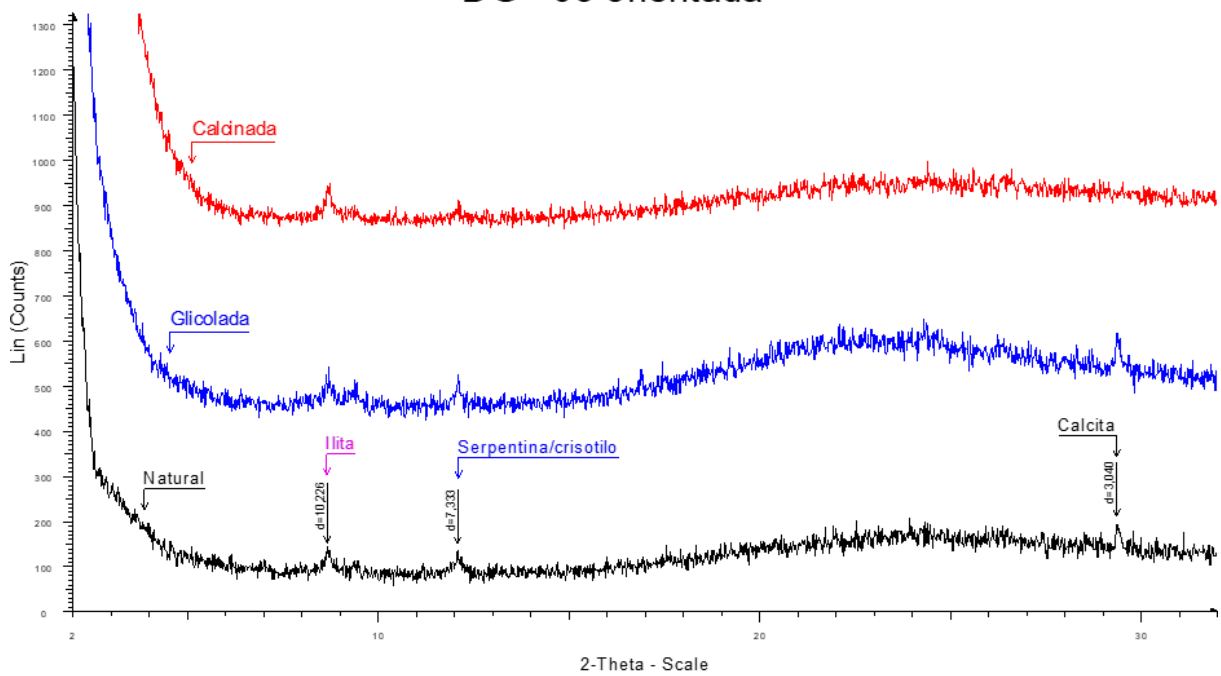
ANEXO B



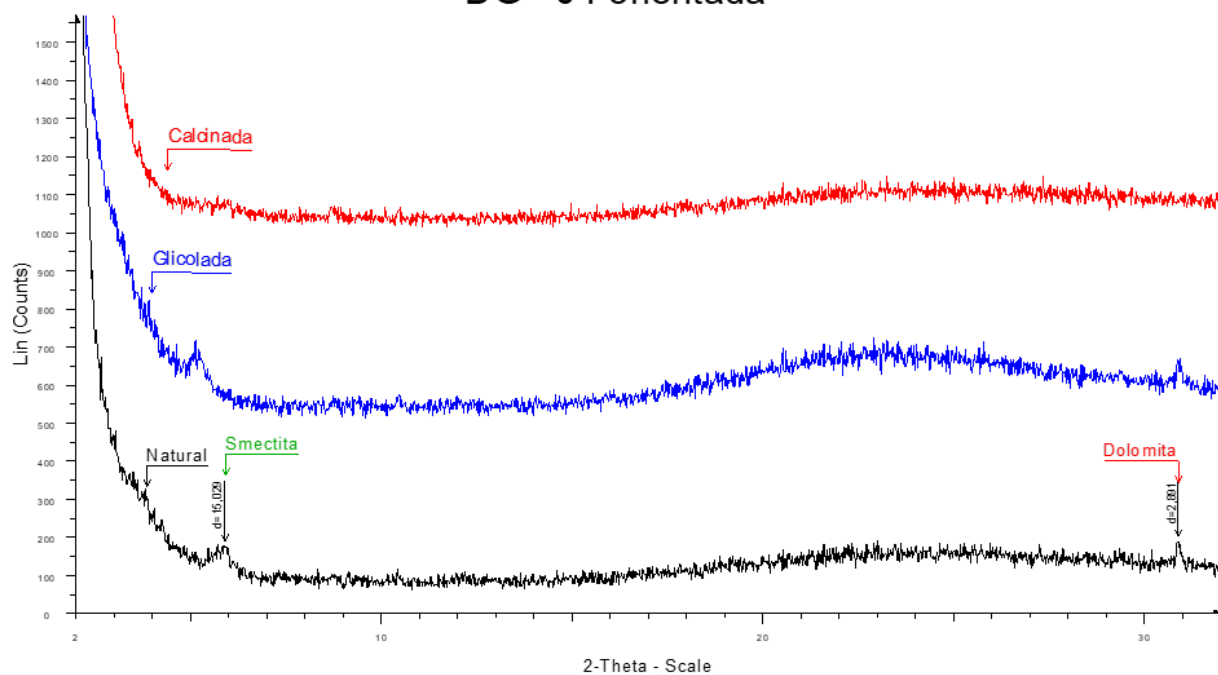
leonardo - File: NFI03.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 28.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Au



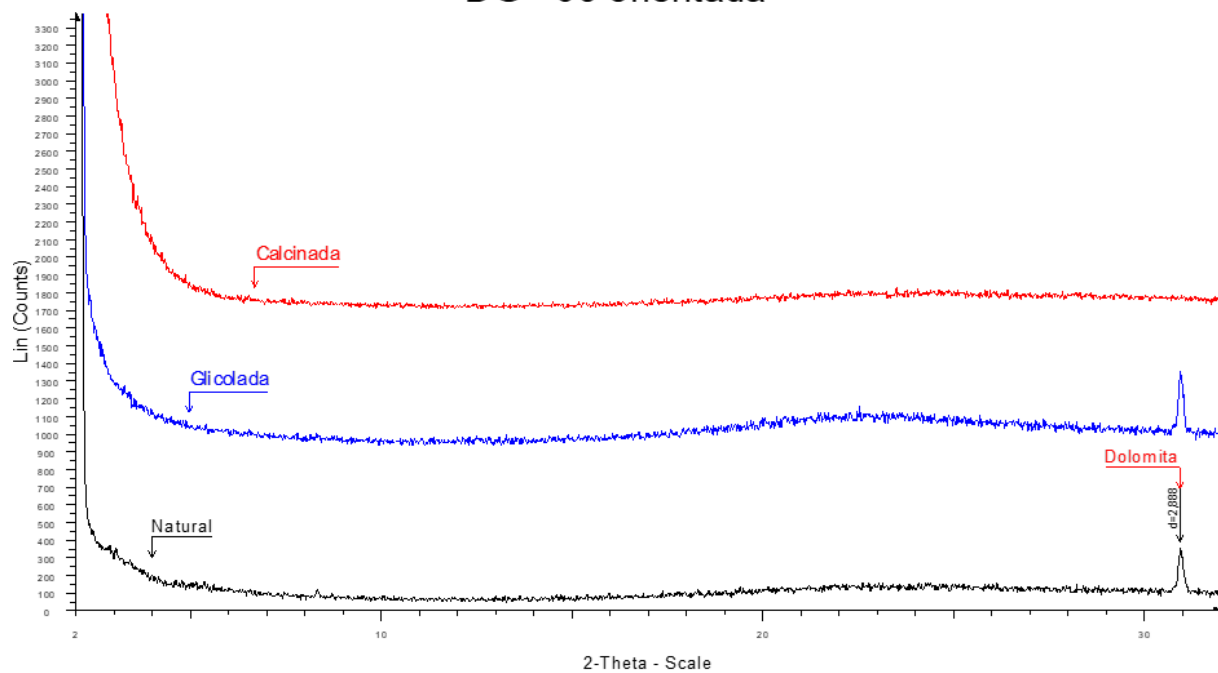
DG - 03 orientada



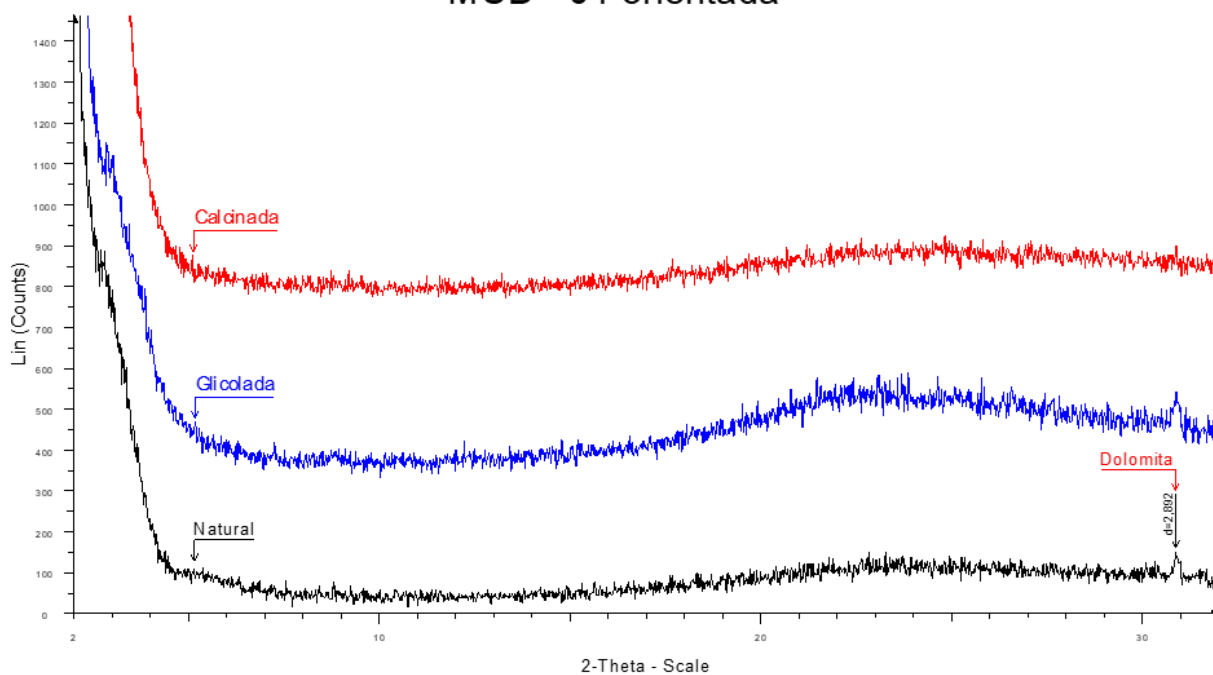
DG - 04 orientada



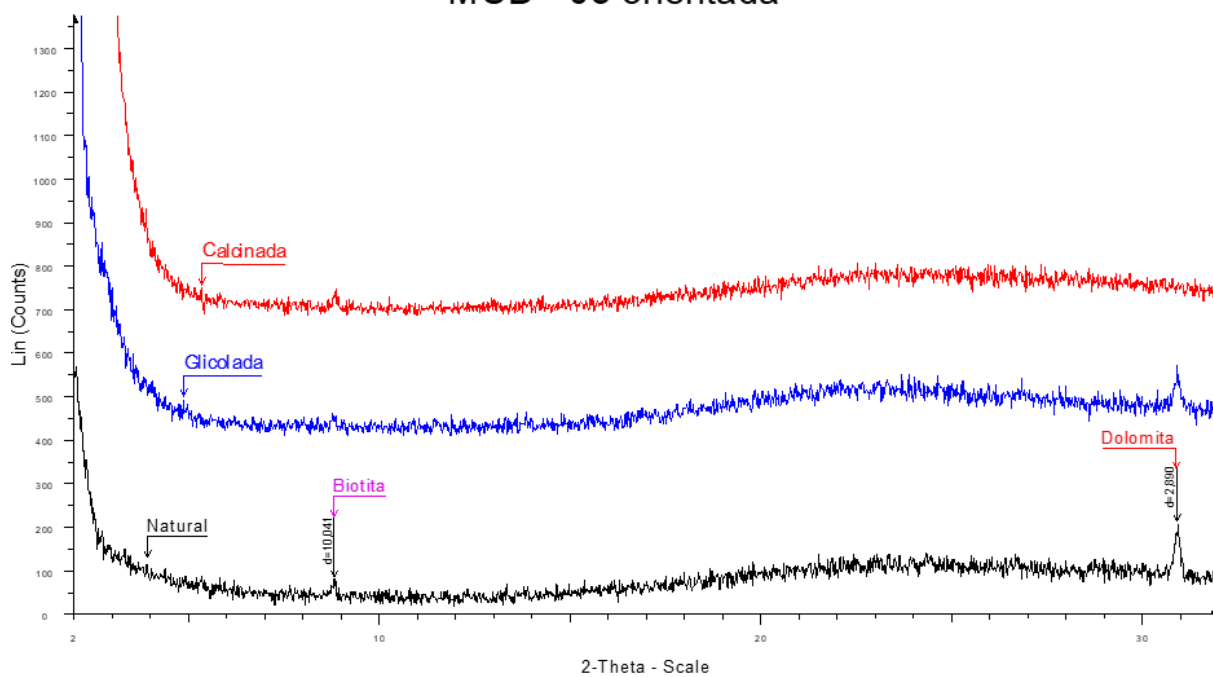
DG - 06 orientada



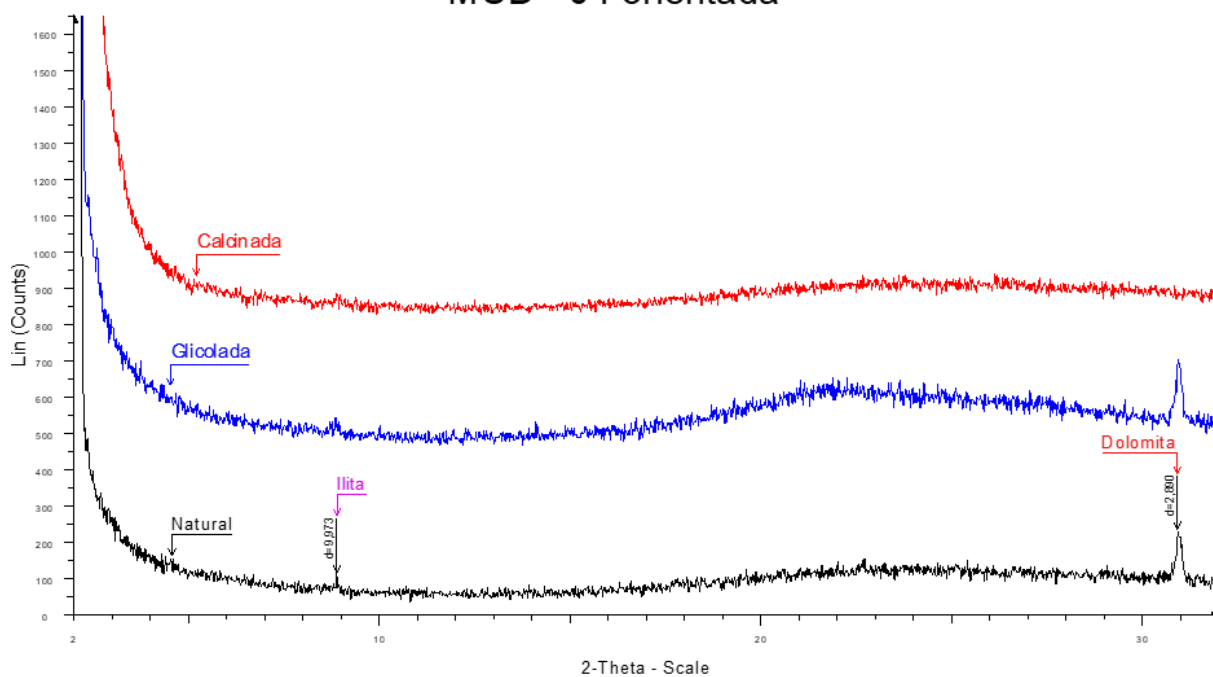
MUD - 01 orientada



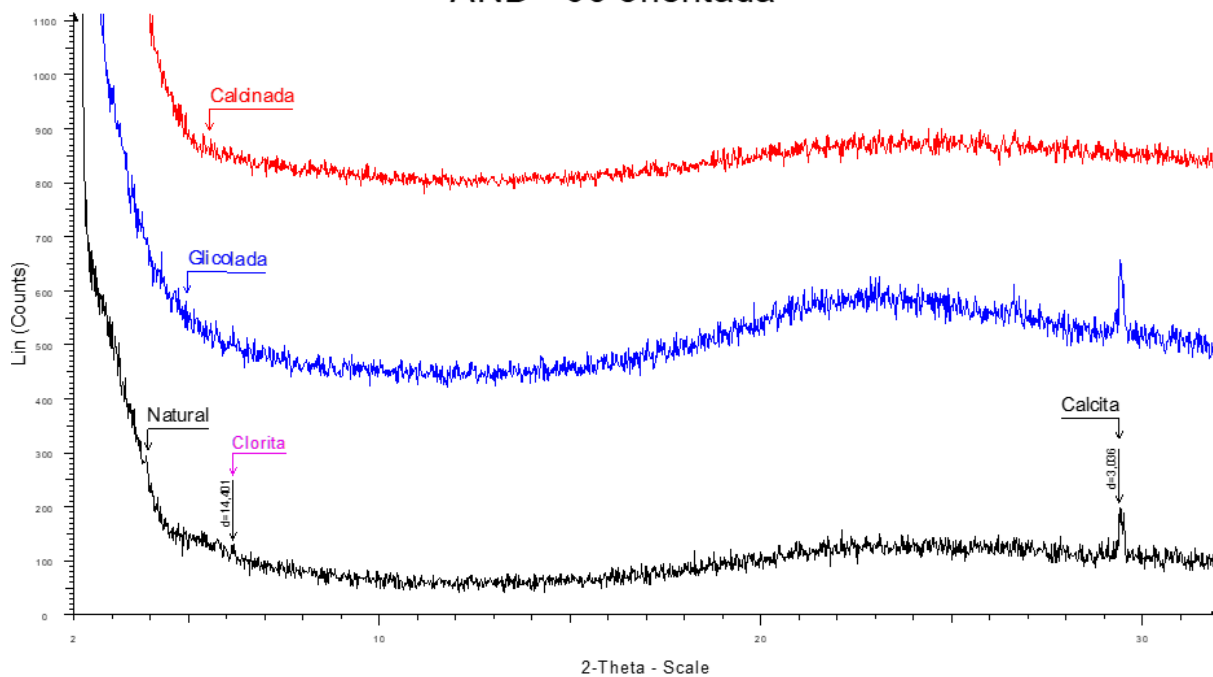
MUD - 03 orientada



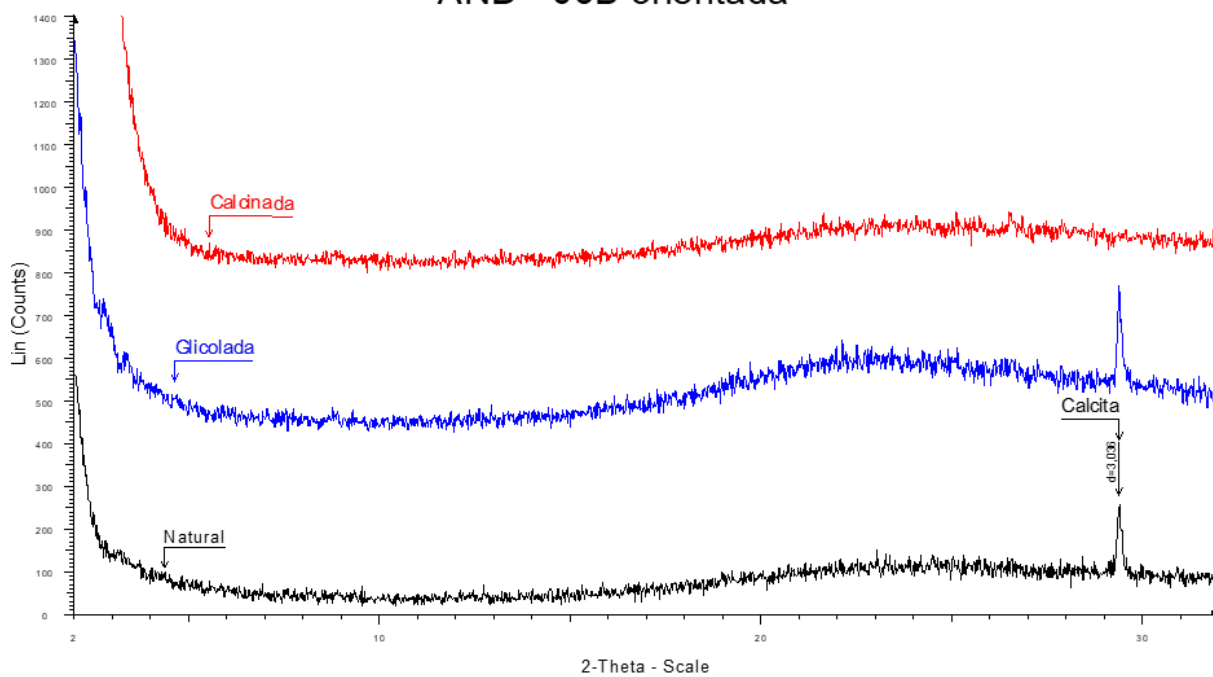
MUD - 04 orientada



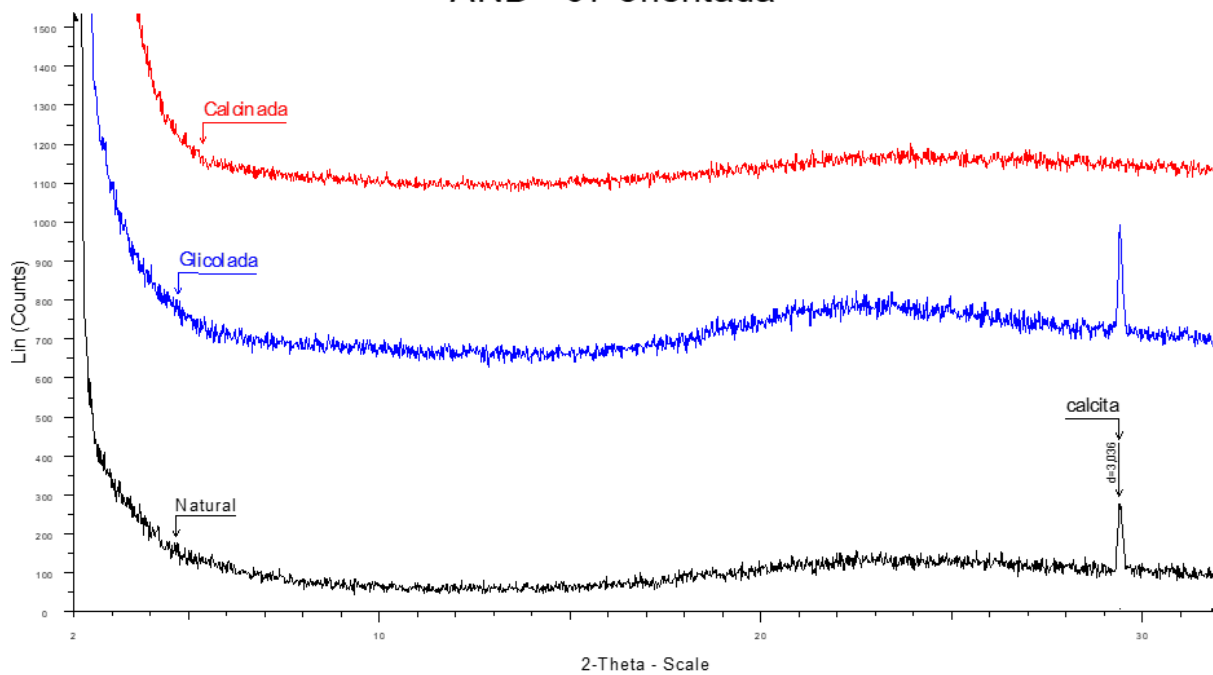
AND - 06 orientada



AND - 06B orientada

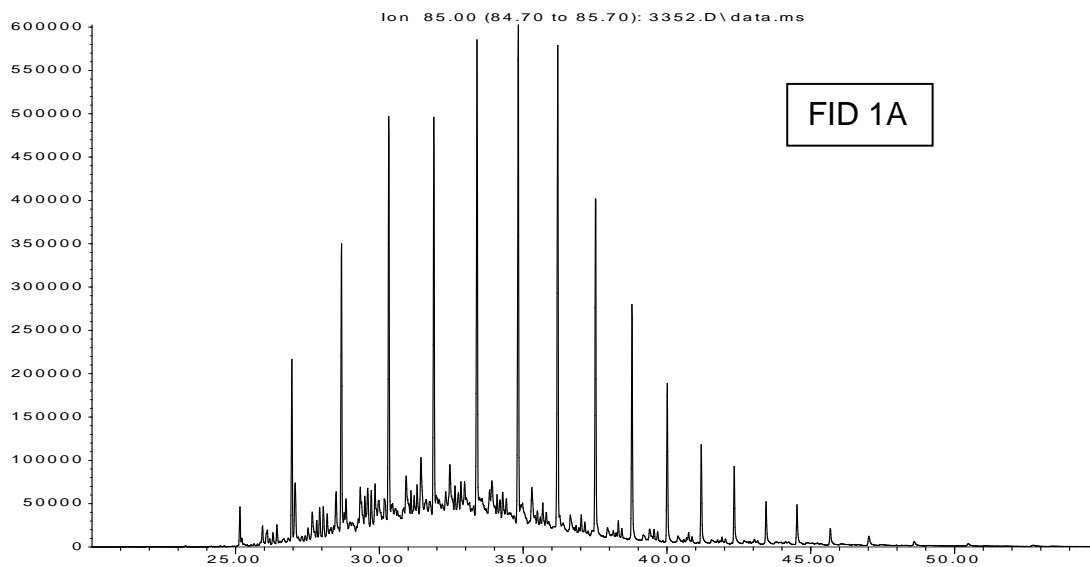


AND - 07 orientada

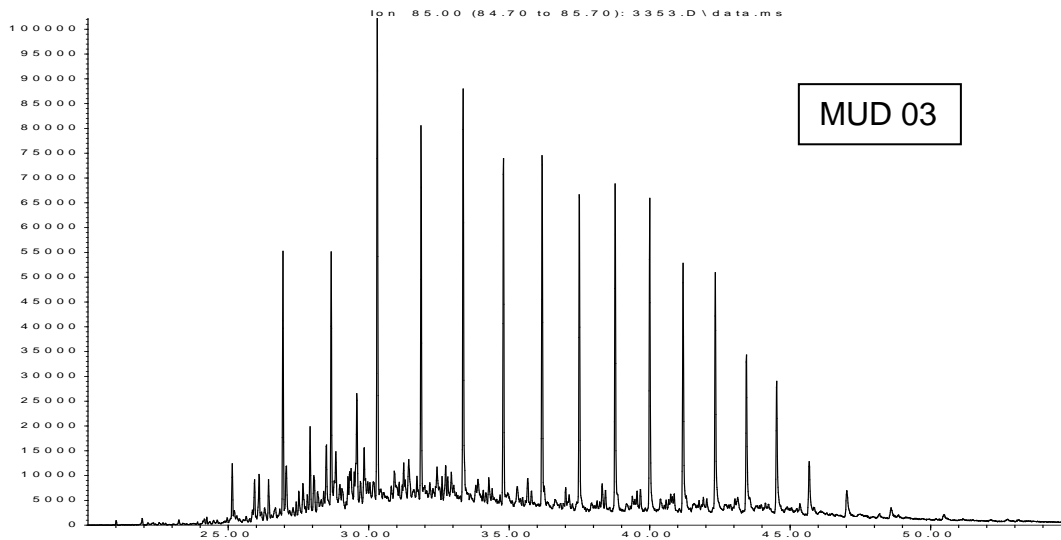


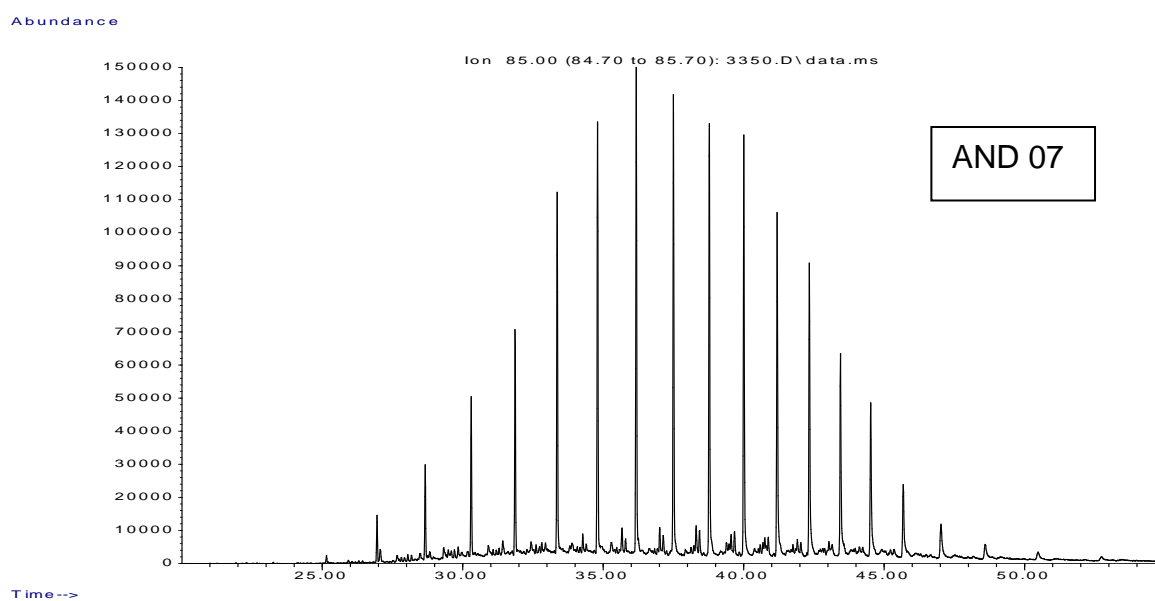
ANEXO C

Abundance

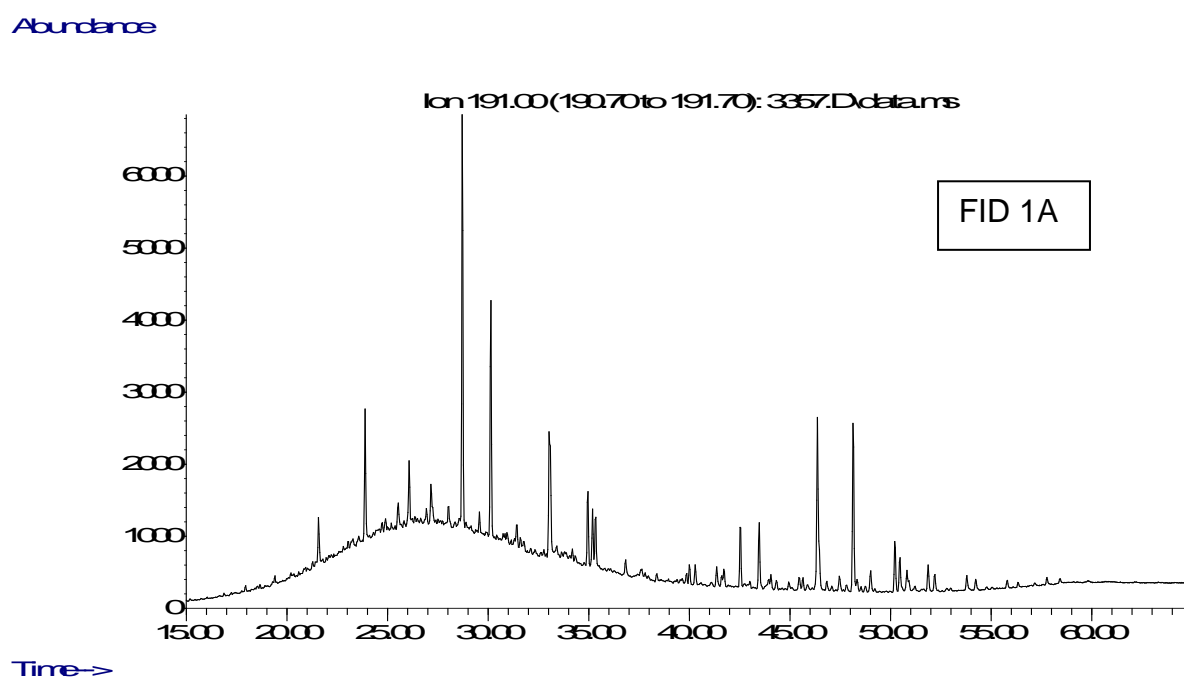


Abundance

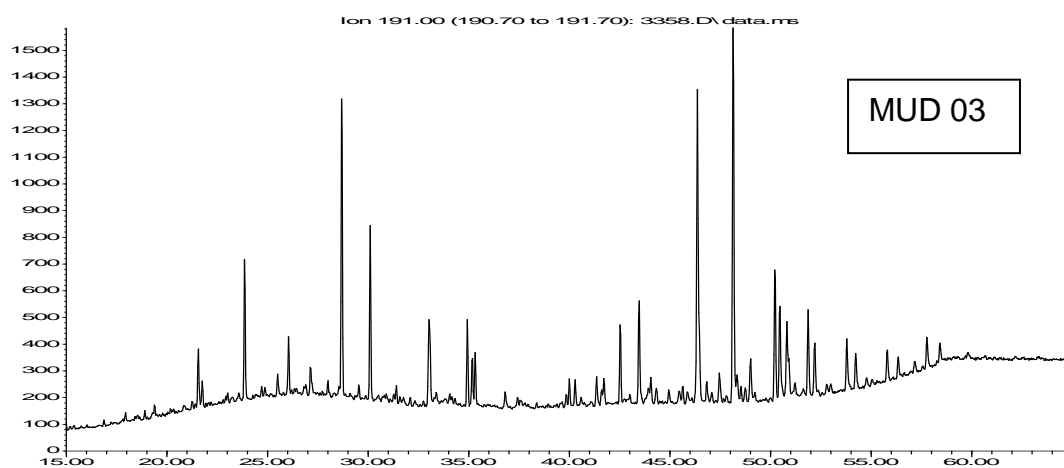




ANEXO D

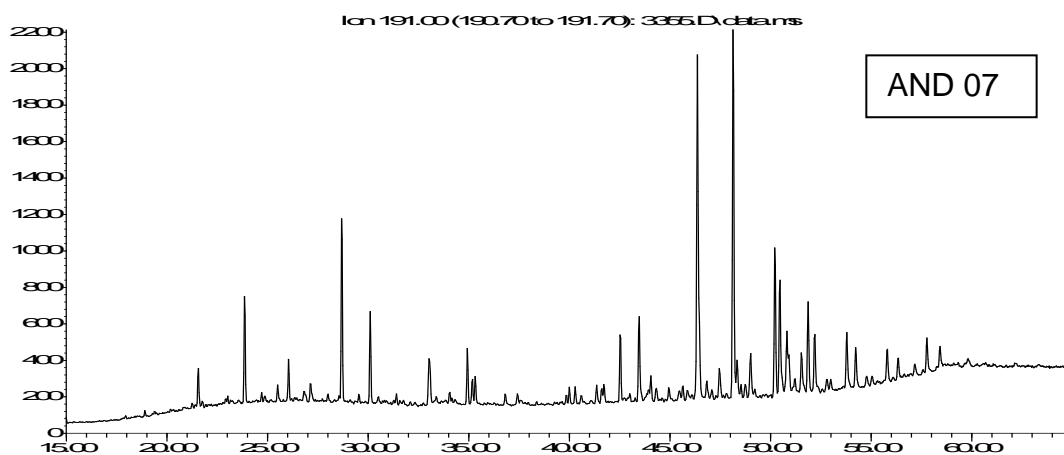


Abundance



Time->

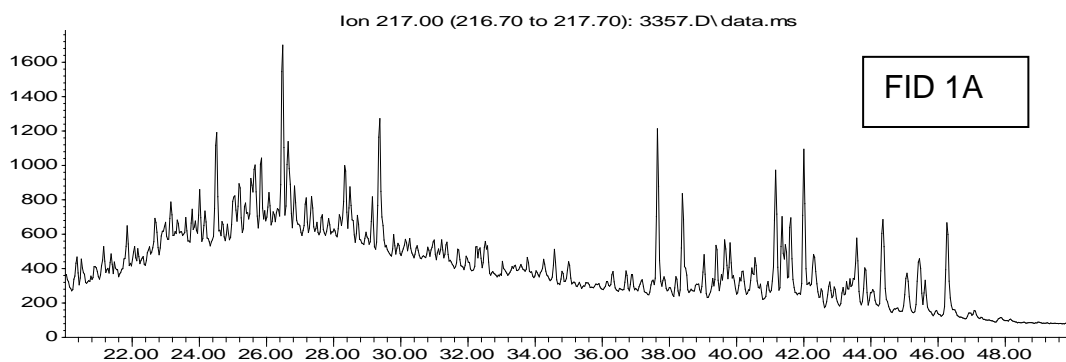
Abundance



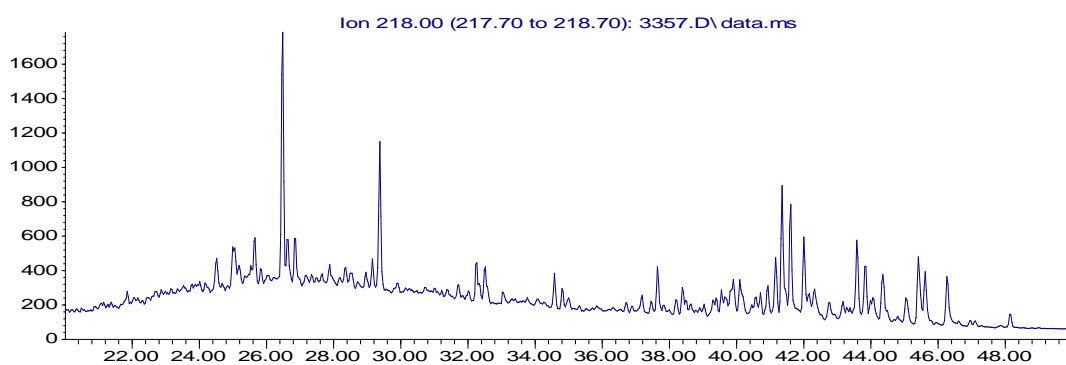
Time->

ANEXO E

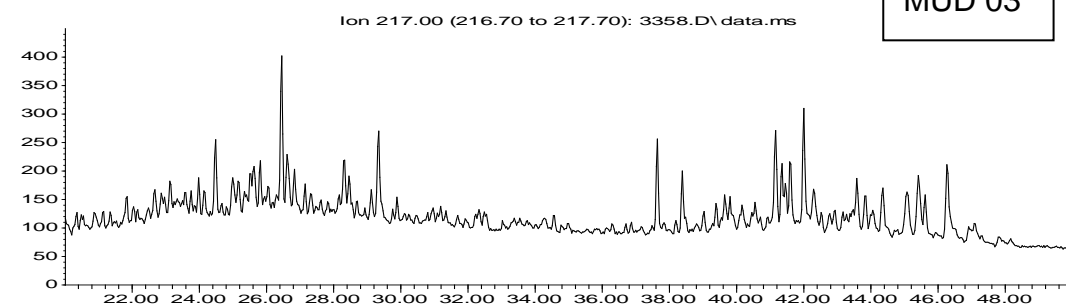
Abundance



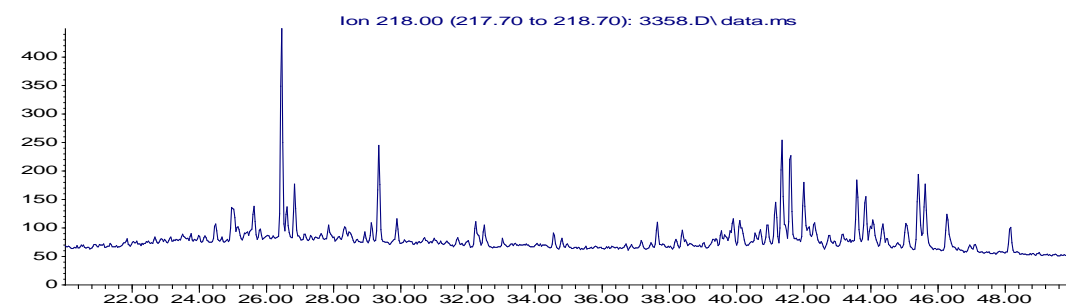
Abundance



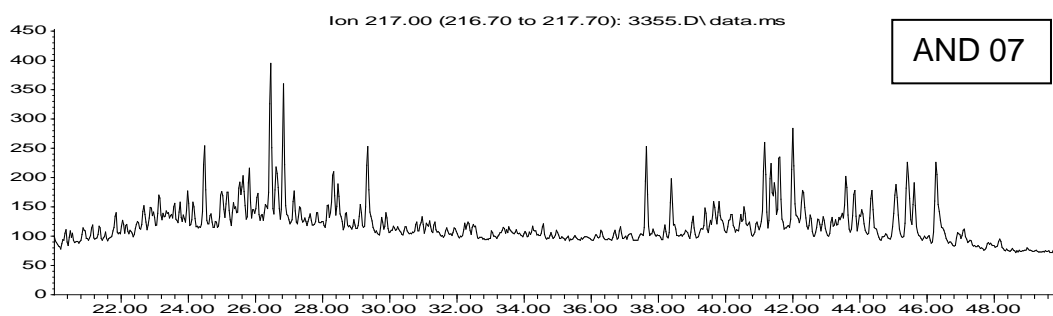
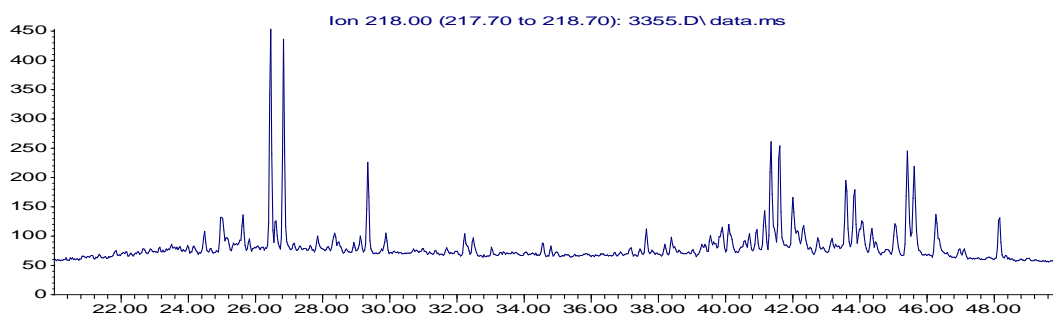
Abundance



Abundance



Abundance

Time-->
Abundance

Time-->

ANEXO F

(PAAS)	
La	38,2
Ce	79,6
Pr	8,83
Nd	33,9
Sm	5,55
Eu	1,08
Gd	4,66
Tb	0,774
Dy	4,68
Y	28
Ho	0,991
Er	2,85
Tm	0,405
Yb	2,82
Lu	0,433