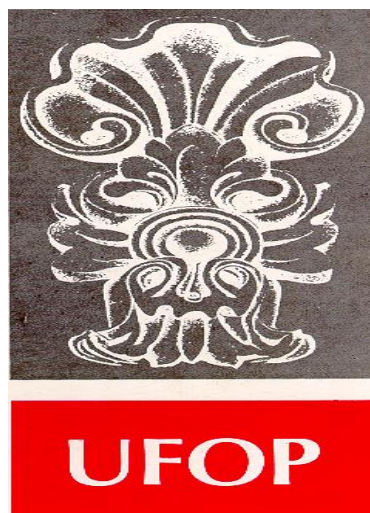


**PETROGÊNESE, GEOQUÍMICA, BALANÇO DE MASSA E  
IDADE DE ESCARNITOS ASSOCIADOS A DIQUES  
METAMÁFICOS E FÉLSICOS DO COMPLEXO PARAÍBA DO  
SUL, SUL DO ESPÍRITO SANTO**

---





## **FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO**

*Reitor*

Marcone Jamilson Freitas Souza

*Vice-Reitora*

Célia Maria Fernandes Nunes

*Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação*

Fábio Favversani

### **ESCOLA DE MINAS**

*Diretor*

Issamu Endo

*Vice-Diretor*

José Geraldo Arantes de Azevedo Brito

### **DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**

*Chefe*

Antônio Luciano Gandini



EVOLUÇÃO CRUSTAL E RECURSOS NATURAIS

**CONTRIBUIÇÕES ÀS CIÊNCIAS DA TERRA – VOL. 75**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Nº 340**

**PETROGÊNESE, GEOQUÍMICA, BALANÇO DE MASSA E  
IDADE DE ESCARNITOS ASSOCIADOS A DIQUES  
METAMÁFICOS E FÉLSICOS DO COMPLEXO PARAÍBA DO  
SUL, SUL DO ESPÍRITO SANTO**

**Raissa Beloti de Mesquita**

*Orientadora*

Hanna Jordt-Evangelista

*Co-orientadora*

Gláucia Nascimento Queiroga

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciências Naturais, Área de Concentração: Tectônica, Petrogênese e Recursos Minerais.

**OURO PRETO**

**2016**

---

Universidade Federal de Ouro Preto – <http://www.ufop.br>  
Escola de Minas - <http://www.em.ufop.br>  
Departamento de Geologia - <http://www.degeo.ufop.br/>  
Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais  
Campus Morro do Cruzeiro s/n - Bauxita  
35.400-000 Ouro Preto, Minas Gerais  
Tel. (31) 3559-1600, Fax: (31) 3559-1606 e-mail: [pgrad@degeo.ufop.br](mailto:pgrad@degeo.ufop.br)

Os direitos de tradução e reprodução reservados.

Nenhuma parte desta publicação poderá ser gravada, armazenada em sistemas eletrônicos, fotocopiada ou reproduzida por meios mecânicos ou eletrônicos ou utilizada sem a observância das normas de direito autoral.

ISSN 85-230-0108-6  
Depósito Legal na Biblioteca Nacional  
Edição 1<sup>a</sup>

Catálogo elaborado pela Biblioteca Prof. Luciano Jacques de Moraes do  
Sistema de Bibliotecas e Informação - SISBIN - Universidade Federal de Ouro Preto

M582p Mesquita, Raissa Beloti de.  
Petrogênese, geoquímica, balanço de massa e idade de escarnitos associados a diques metamáficos e félsicos do complexo Paraíba do Sul, sul do Espírito Santo [manuscrito] / Raissa Beloti de Mesquita. - 2016.  
123f.: il.: color; grafs; tabs; mapas. (Contribuições às Ciências da Terra. Série M, v. 75, n. 340)  
  
Orientadora: Profa. Dra. Hanna Jordt-Evangelista.  
Coorientadora: Profa. Dra. Gláucia Nascimento Queiroga.  
  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Geologia. Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais.  
  
1. Escarnito . 2. Petrogênese . 3. Geocronologia. I. Jordt-Evangelista, Hanna. II. Queiroga, Gláucia Nascimento. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 552.11

Catálogo: [www.sisbin.ufop.br](http://www.sisbin.ufop.br)



## FICHA DE APROVAÇÃO

### DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**TÍTULO:** "PETROGÊNESE, GEOQUÍMICA, BALANÇO DE MASSA E IDADE DE ESCARNITOS ASSOCIADOS A DIQUES METAMÁFICOS E FÉLSICOS DO COMPLEXO PARAÍBA DO SUL, SUL DO ESPÍRITO SANTO."

**AUTOR:** Raissa Beloti de Mesquita

**ORIENTADOR:** Hanna Jordt-Evangelista

**DATA DA DEFESA:** 03/08/2016

**PRESIDENTE:** Hanna Jordt-Evangelista

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. Herminio Arias Nalini Jr

Prof. Dr. Rodson de Abreu Marques

Prof.ª Dr.ª Hanna Jordt-Evangelista





## Dedicatória

---

À minha família.



## Agradecimentos

---

Agradeço à Deus, pela minha vida.

Agradeço aos meus pais por sempre me incentivarem e por tanto amor e dedicação. À minha irmã pelo companheirismo e pelo seu amor. À toda minha família, em especial, aos meus avós, à minha madrinha Tia Regina, e à Tia Guida, pelo incentivo e amor.

Agradeço à Jana, por sua dedicação, por tanto carinho e amor. Seus cuidados e discussões geológicas pela madrugada à fora foram fundamentais!

Agradeço aos amigos que fiz em Ouro Preto, em especial Eliza e Fernanda, que me abrigaram e com quem passei momentos muito agradáveis! Ao Guilherme e à Renata que me ajudaram muito nas atividades de campo! Aos amigos da UFES que ainda conservo, também agradeço, em especial à Laís, Tiago, Lilian e Lorena. Agradeço também aos amigos que fiz em Manaus, sem o suporte de vocês seria tão mais difícil! Agradeço a todos os meus amigos, perdoem-me por não citar todos! Vocês são muito especiais para mim.

Agradeço à minha orientadora Prof<sup>a</sup> Hanna, por tanta dedicação e paciência. Muito obrigada pelos incentivos e conselhos. Você foi extremamente importante para meu amadurecimento acadêmico e profissional. Agradeço também ao Edgar, que sempre me ajuda tanto na geologia e que se tornou um amigo! Agradeço à Prof. Gláucia, pela dedicação nas correções e dicas. Espero ter um tiquinho do conhecimento dessas pessoas algum dia.

Agradeço a todos os funcionários do DEGEO/UFOP que tive o prazer de conhecer e que sempre foram muito solícitos! Em especial ao laminador Marco pela paciência com os repetidos pedidos que fiz para que serrasse minhas amostras!

Agradeço à CPRM pela compreensão em relação às atividades do mestrado. Em especial ao José Luiz Marmos.

Por fim, agradeço à FAPEMIG pelo apoio financeiro no projeto e ao CNPq pela bolsa de mestrado.

Meus sinceros agradecimentos a todos. Sem sua ajuda e apoio, esse trabalho não seria possível!!!



## Sumário

---

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>IX</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>XI</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	<b>XV</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XVII</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XIX</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XXI</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 – Considerações iniciais .....	1
1.2 – Localização e vias de acesso .....	1
1.3 – Objetivos .....	3
1.4 – Metodologia .....	3
1.4.1 – Levantamento bibliográfico .....	3
1.4.2 – Atividades de campo .....	4
1.4.3 – Trabalhos de laboratório .....	4
1.4.4 – Cálculo de balanço de massa .....	6
1.4.5 – Tratamento e interpretação dos dados.....	9
<b>CAPÍTULO 2. CONTEXTO GEOLÓGICO</b> .....	<b>11</b>
2.1 – Introdução .....	11
2.2 – Contexto Geológico Regional .....	11
2.2.1 – Orógeno Araçuai.....	11
2.2.2 – Unidades Geológicas – Orógeno Araçuai.....	18
2.3 – Contexto Geológico Local .....	21
2.3.1 – Lente de mármore de Cachoeiro de Itapemirim-ES.....	22
<b>CAPÍTULO 3. ESCARNITOS</b> .....	<b>25</b>
3.1 – Considerações gerais sobre metassomatismo.....	25
3.2 – Considerações iniciais sobre escarnitos .....	27
3.3 – Tipos de escarnitos .....	28
3.4 – Evolução.....	31
3.5 – Mineralogia .....	33
<b>CAPÍTULO 4. PETROGENESIS AND AGE OF SKARNS ASSOCIATED WITH FELSIC AND METAMAFIC DYKES FROM THE PARAÍBA DO SUL COMPLEX, SOUTHERN ESPÍRITO SANTO STATE<sup>1</sup></b> .....	<b>37</b>
4.1 – Introduction .....	38
4.2 - Geological Setting.....	39
4.3 - Materials and Methods.....	40
4.4 - Field and Petrographic Aspects .....	41
4.4.1 - Metamafic Dykes.....	41
4.4.2 - Felsic Dykes .....	42

4.4.3 – Marble .....	43
4.4.4 - Skarns.....	45
4.5 - Mineral Chemistry .....	53
4.5.1 - Pyroxene .....	53
4.5.2 - Amphibole.....	56
4.5.3 - Scapolite.....	59
4.5.4 - Olivine .....	60
4.5.5 - Phlogopite .....	60
4.5.6 - Spinel .....	60
4.5.7 - Chlorite .....	611
4.5.8 - Feldspar.....	61
4.6 - Geochronology.....	66
4.7 - Discussion and Conclusions.....	67
4.8 – Acknowledgements <sup>2</sup> .....	70
<b>CAPÍTULO 5. GEOCHEMISTRY AND MASS BALANCE OF SKARNS RELATED TO METAMAFIG AND FELSIC DYKES FROM THE PARAÍBA DO SUL COMPLEX, SOUTHERN ESPÍRITO SANTO STATE, BRAZIL<sup>1</sup></b> .....	71
5.1 - Introduction.....	71
5.2 - Geological Setting.....	72
5.3 - Materials and Methods.....	73
5.4 - Mineralogy of Skarns and Dykes .....	74
5.5 - Geochemistry .....	755
5.5.1 - Metamafic dykes .....	755
5.5.2 - Felsic dyke .....	788
5.5.3 - Marble.....	788
5.5.4 - Skarns.....	811
5.6 - Mass Balance .....	866
5.6.1 - Skarn associated with the metamafic dykes.....	877
5.6.2 - Skarns associated with the felsic dykes .....	888
5.7 - Discussion and Conclusions.....	9191
5.8 – Acknowledgements <sup>2</sup> .....	933
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES.....</b>	955
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	999
<b>ANEXOS .....</b>	105
<b>FICHA DE APROVAÇÃO .....</b>	123

## Lista de Ilustrações

<b>Figura 1.1-</b> Mapa de localização e vias de acesso à lente de mármore de Cachoeiro de Itapemirim, ES, com os pontos visitados.....	2
<b>Figura 2.1-</b> O Orógeno Araçuaí na região central do Paleocontinente Gondwana (modificado de Alkmim <i>et al.</i> 2006, por Pedrosa-Soares <i>et al.</i> 2007)..	13
<b>Figura 2.2-</b> Domínios estruturais do Orógeno Araçuaí–Congo Ocidental (modificado de Alkmim <i>et al.</i> , 2006).	14
<b>Figura 2.3-</b> Modelo evolutivo da tectônica quebra-nozes do Orógeno Araçuaí-Congo Ocidental (modificado de Alkmim <i>et al.</i> 2003, 2006).....	16
<b>Figura 2.4-</b> Mapa geológico da região de Cachoeiro de Itapemirim-ES (modificado de Vieira 1997) com a localização dos pontos visitados.....	19
<b>Figura 3.1-</b> Tipos de escarnitos (modificado de Meinert 1992).....	29
<b>Figura 3.2-</b> Os três principais tipos de escarnitos segundo Kerrick (1977) (modificado de Winter 2010).	31
<b>Figura 3.3-</b> Evolução do desenvolvimento de escarnitos associados a plútons (modificado de Meinert 1992).	33
<b>Figura 3.4-</b> Zonas minerais desenvolvidas no contato entre quartzo diorito e mármore dolomítico (modificado de Winter 2010, Frisch & Helgeson 1984).....	34
<b>Figure 4.1-</b> Geographic location and geological map of the Cachoeiro de Itapemirim, Vargem Alta and Castelo regions, with the location of the collected samples (modified from Vieira 1997).	39
<b>Figure 4.2–</b> Photographs and photomicrographs of dykes..	44
<b>Figure 4.3–</b> Photographs of the skarns.....	45
<b>Figure 4.4–</b> Illustrative schematic cross-sections (without scale) of the skarns associated with metamafic dykes showing the location of mineral analyses and photomicrographs.....	48
<b>Figure 4.5–</b> Photomicrographs and SEM image of skarns associated with metamafic dykes. ....	49
<b>Figure 4.6–</b> Illustrative schematic cross-section (without scale) of the skarn associated with alkali-feldspar granite showing the locations of mineral analyses and photomicrographs..	51
<b>Figure 4.7–</b> Photomicrographs of skarns associated with felsic dykes. ....	52
<b>Figure 4.8-</b> A, B and C: pyroxene and amphibole classification of skarns associated with metamafic dykes. D, E, F and G: amphibole compositional maps obtained by SEM of skarns associated with metamafic dykes. H: amphibole classification of skarns associated with felsic dykes.....	57
<b>Figure 4.9-</b> Classification of olivine (A) and biotite (B) of skarn associated with metamafic dykes....	61
<b>Figure 4.10–</b> Cathodoluminescence images of zircons from sample PIES-1C and $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages in million years.....	66
<b>Figure 4.11–</b> U-Pb diagrams of LA-ICP-MS analyses from zircons of the alkali-feldspar granite, sample PIES-1C. A: Discordia diagram. B: Concordia diagram. ....	67
<b>Figure 5.1-</b> Geographic location and geological map of the Cachoeiro de Itapemirim, Vargem Alta and Castelo region, with the location of the studied outcrops (modified from Vieira 1997).....	72
<b>Figure 5.2–</b> Illustrative schematic cross-sections (without scale) of the skarns related to the metamafic dykes..	74
<b>Figure 5.3–</b> Illustrative schematic cross-section (without scale) of the skarn related to the alkali-feldspar granite.....	75

<b>Figure 5.4</b> – Geochemical diagrams for the metamafic and felsic dykes.....	80
<b>Figure 5.5</b> – Classification of the marbles in the SiO <sub>2</sub> -CaO-MgO diagram after Bucher & Frey (2002) with the boundaries for dolomitic to calcic-dolomitic marble (1a, 1b and 1c) and calcic-silicate rocks (2a and 2b).....	81
<b>Figure 5.6</b> – Geochemical profile of oxides (log wt%) of skarn zones in contact with metamafic and granitic dykes.....	84
<b>Figure 5.7</b> – Geochemical profile of trace elements (log ppm) of skarn zones in contact with metamafic and granitic dykes.....	85
<b>Figure 5.8</b> – Chondrite (Nakamura 1974)-normalized REE patterns..	86
<b>Figure 5.9</b> – Isocon diagrams of skarns associated with the metamafic and felsic dykes according to the method of Grant (1986).....	91



## Lista de Tabelas

---

<b>Tabela 1.1</b> – Padrões utilizados e tempo de contagem para cada elemento analisado por microsonda eletrônica. ....	5
<b>Table 4.1</b> – Chemical composition (weight %) of selected diopside, obtained by EMP, and its cationic distribution. ....	594
<b>Table 4.2</b> – Chemical composition (weight %) of selected amphibole, obtained by SEM, and its cationic distribution. ....	598
<b>Table 4.3</b> – Chemical composition (weight %) of selected amphibole, obtained by EMP, and its cationic distribution. ....	59
<b>Table 4.4</b> – Chemical composition (weight %) of selected scapolite, obtained by EMP, and its cationic distribution.. ....	62
<b>Table 4.5</b> – Chemical composition (weight %) of selected phlogopite and olivine, obtained by EMP and SEM, and its cationic distribution.. ....	63
<b>Table 4.6</b> – Chemical composition (weight %) of selected spinel and chlorite, obtained by EMP and SEM, and its cationic distribution. ....	64
<b>Table 4.7</b> – Chemical composition (weight %) of selected feldspar, obtained by EMP, and its cationic distribution. ....	65
<b>Table 4.8</b> - LA-ICP-MS zircon U-Pb dating results from 6 spots applied on the diagrams. ....	66
<b>Table 5.1</b> - Summary of the mineralogy of the metamafic and felsic dykes and related skarns (compiled from Mesquita 2016).....	77
<b>Table 5.2</b> - Whole rock major (wt %) and trace element (ppm) composition and density of selected samples of granitic and mafic dykes and related skarns. ....	79
<b>Table 5.3</b> - Pairs of samples used for mass balance calculation. ....	87
<b>Table 5.4</b> - Results of mass balance calculations of oxides (wt%), trace and rare-earth elements (ppm) after the method of Grant (1986), for skarn associated with metamafic dyke. ....	88
<b>Table 5.5</b> - Results of mass balance calculations of oxides (wt%), trace and rare-earth elements (ppm) after the method of Grant (1986), for skarn associated with the felsic dyke.....	90



## Resumo

---

Esse trabalho trata do estudo de petrografia, química mineral, geoquímica, balanço de massa e geocronologia de escarnitos gerados no contato de mármore com diques metamáficos e félsicos, que pertencem ao Complexo Paraíba do Sul na região sul do estado do Espírito Santo. Os litotipos dos diques metamáficos são anfibolitos e hornblenda granofels. Os mármore, os diques máficos deformados e seus escarnitos foram metamorfizados sob condições de fácies granulito durante a fase sin-colisional do orógeno Araçuaí neoproterozoico. Os diques félsicos são indeformados, portanto, mais novos que os diques metamáficos. Suas rochas consistem de álcali-feldspato granito, monzogranito e sienogranito. Escarnitos associados com diques metamáficos são compostos por duas zonas mineralógicas, do mármore para o dique: zona carbonato + olivina, e zona diopsídio + hornblenda. Nos escarnitos associados com diques félsicos duas zonas mineralógicas foram identificadas como exoescarnitos e uma zona como endoescarnito, do mármore para o granito: zona carbonato + tremolita (exoescarnito), zona diopsídio (exoescarnito), e zona escapolita + diopsídio (endoescarnito). Mudanças abruptas nos teores de Al e Ti do dique para o escarnito, além de padrões de fracionamento de ETR similares do escarnitos associados aos diques metamáficos e dos mármore, indicam que esses escarnitos são exoescarnitos, portanto, foram formados pelo metassomatismo do mármore. Nas zonas escarníticas associadas ao granito, conteúdos similares de elementos traços do granito e da zona escapolita + diopsídio, assim como do mármore e da zona diopsídio corroboram a interpretação de exo- e endoescarnitos. A redução abrupta de elementos de baixa mobilidade como Al e Ti do endoescarnito para o exoescarnito também apoiam essa interpretação. Si, Mg e Ca foram intensamente mobilizados nos escarnitos associados ao granito provavelmente devido à presença de H<sub>2</sub>O e ao alto gradiente de potencial químico gerado entre as rochas envolvidas. Tendências inesperadas de distribuição de alguns elementos traços nos escarnitos associados com diques metamáficos ocorreram devido a uma possível parcial homogeneização química durante o processo metamórfico posterior. Composições minerais variam ao longo dos dois tipos principais de escarnitos e sugerem contribuição de Mg e Ca do mármore, Fe do dique metamáfico e Na do granito. A ocorrência de espinélio nos diques metamáficos e em seus escarnitos, além de evidências de deformação, sugerem que foram metamorfizados sob condições de fácies granulito durante a fase sin-colisional do orógeno Araçuaí em 580-560 Ma. Geocronologia U-Pb via LA-ICP-MS em zircões de um dique de álcali-feldspato granito resultaram em uma idade de cristalização de *ca.* 530 Ma, que deve ser a idade aproximada da escarnitização associada aos diques félsicos. Essa idade é compatível com a fase pós-colisional do orógeno Araçuaí.



## Abstract

---

This work concerns the study of petrography, mineral chemistry, geochemistry, mass balance and geochronology of skarns generated at the contact of marbles with metamafic as well as felsic dykes, that belong to the Paraíba do Sul Complex in the southern region of the Espírito Santo State. The lithotypes of the metamafic dykes are amphibolites and hornblende granofels. The marbles, the deformed mafic dykes and their skarns were metamorphosed under granulite facies conditions during the syn-collisional phase of the Neoproterozoic Araçuaí orogen. The felsic dykes are undeformed, thus younger than the metamafic dykes. Their rocks consist of either alkali-feldspar granite, monzogranite or syenogranite. Skarns associated with the metamafic dykes are composed of two mineralogical zones from the marble towards the dyke: carbonate + olivine zone, and diopside + hornblende zone. In the skarns associated with the felsic dykes two mineralogical zones were identified as exoskarns and one as endoskarn from the marble towards the granite: carbonate + tremolite zone (exoskarn), diopside zone (exoskarn), and scapolite + diopside zone (endoskarn). Abrupt changes in the Al and Ti-contents from dyke to skarn, besides similar REE-fractionation patterns of the skarns associated with the metamafic dykes and the marbles, indicate that these skarns are exoskarns, therefore were formed by metasomatism of the marble. In the skarn zones related to the granite, similar trace element contents of granite and scapolite + diopside zone, as well as of marble and diopside zone support the interpretation of exo- and endoskarns. The abrupt decrease of low-mobility elements such as Al and Ti from endoskarn to exoskarn also supports this interpretation. Si, Mg and Ca were more intensely mobilized in the skarns related to the granite probably due to the presence of H<sub>2</sub>O and to the higher chemical potential gradient between the rocks involved. Unexpected distribution trends for some trace elements in the skarns related to the metamafic dykes are possibly due to partial chemical homogenization during the later metamorphic process. Mineral compositions vary along the two main types of skarns and suggest contribution of Mg and Ca from marble, Fe from the mafic dykes and Na from the granites. Occurrence of spinel in the mafic dykes and their skarns, besides deformation evidences, suggest that they were metamorphosed under the granulite facies conditions during the 580-560Ma syn-collisional phase of the Araçuaí orogen. U-Pb zircon geochronology via LA-ICP-MS of an alkali-feldspar granitic dyke resulted in a crystallization age of ca. 530 Ma, that must also be the approximate age of skarnitization associated with the felsic dykes. This age is compatible with the post-collisional phase of the Araçuaí orogen.



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

### 1.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A região de Cachoeiro de Itapemirim, sul do estado do Espírito Santo, é conhecida por seu destaque na indústria de rochas ornamentais, tanto na exploração quanto no beneficiamento. Ao norte da sede do município localizam-se ocorrências de mármore que constituem um corpo alongado de direção nordeste-sudoeste, de aproximadamente 25 km de comprimento por 4 km de largura, que se estende até a região do extremo centro-oeste do município de Vargem Alta (Figura 1.1). Outras ocorrências localizam-se a noroeste desse corpo maior no município de Castelo. Esse mármore é intensamente explorado para rocha ornamental e para fins industriais como fertilizantes e cimento.

Em diversos pontos ocorrem diques graníticos e metamáficos que cortam o mármore. Segundo Jordt-Evangelista & Viana (2000), os diques graníticos não possuem evidências de deformação e metamorfismo e os seus contatos com o mármore são abruptos. Os diques metamáficos, por outro lado, foram intensamente deformados, metamorfizados e transformados em anfibólitos.

Os contatos do granito e da rocha metamáfica com o mármore são marcados por zonas de reação metassomática responsáveis pela geração de auréolas escarníticas que chegam a decímetros de largura. Os escarnitos podem apresentar-se bandados, com bandas que se caracterizam por diferentes composições mineralógicas. As bandas são resultantes da migração dos elementos químicos, através do contato, devida ao contraste químico gerado pelas composições distintas dos litotipos.

Este trabalho apresenta os resultados do estudo petrogenético dos escarnitos bem como dos mármore, e das rochas félsicas e metamáficas envolvidas em sua formação. Os estudos mineralógicos e geoquímicos realizados contribuem para o entendimento dos processos metamórficos/metassomáticos de geração dos escarnitos.

### 1.2 – LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO

A lente de mármore de Cachoeiro de Itapemirim, ES, localiza-se na porção sul do Espírito Santo, região sudeste do Brasil, no município de Cachoeiro de Itapemirim, situado a 136 km de Vitória (Figura 1.1). O acesso a esta região se dá pela rodovia BR-101, que atravessa o estado de norte





### **1.3 – OBJETIVOS**

O principal objetivo do trabalho foi contribuir para o conhecimento da gênese de escarnitos gerados no contato entre mármore e rochas ígneas félsicas e metamáficas que ocorrem na região de Cachoeiro de Itapemirim, fornecendo informações importantes sobre os processos metamórficos e metassomáticos de geração da mineralogia característica dessas rochas. Para isso, tem-se como objetivos específicos:

- a caracterização petrográfica dos escarnitos, dos mármore, das rochas graníticas e metamáficas;
- a caracterização geoquímica;
- os cálculos de balanço de massa das rochas diretamente envolvidas no processo metassomático, com a finalidade de compreender a migração dos elementos químicos que levou à geração das diversas zonas dentro dos escarnitos;
- e a análise geocronológica de um dique granítico para estabelecer a idade de geração dos escarnitos.

### **1.4 – METODOLOGIA**

#### **1.4.1 – Levantamento bibliográfico**

Inicialmente, foi feita a compilação e leitura dos principais trabalhos de cunho geológico existentes sobre a região e sobre assuntos relevantes ao estudo, tais como escarnitos, metassomatismo, balanço de massa e geocronologia.

Os trabalhos sobre a geologia da região relacionam-se ao entendimento do contexto geológico da área onde se localizam os escarnitos estudados. Os trabalhos referentes aos escarnitos e ao metassomatismo estão relacionados à identificação, à descrição e à interpretação da mineralogia e da textura dos litotipos, bem como aos processos geológicos de geração e modificação química dos mesmos. Já os trabalhos que abordam cálculo de balanço de massa e geocronologia foram selecionados para a compreensão dos métodos utilizados para cada estudo e interpretação dos resultados obtidos.

#### **1.4.2 – Atividades de campo**

As atividades de campo ocorreram em uma etapa entre os dias 13 e 20 de setembro de 2013, realizada para a coleta de amostras dos escarnitos e das rochas associadas à sua formação. Foram visitados dezessete pontos no município de Cachoeiro de Itapemirim, cinco pontos no município de Vargem Alta e dois pontos no município de Castelo, no ES, totalizando vinte e quatro pontos, dentre os quais quinze são pedreiras desativadas, seis são pedreiras em funcionamento e três são afloramentos.

Os pontos visitados foram previamente selecionados a partir da compilação de dados de trabalhos de campo realizados por Costa Junior *et al.* (2011), Oliveira *et al.* (2012) e Alvarenga *et al.* (2013), no âmbito da disciplina de Mapeamento Geológico III inserida na grade curricular do curso de geologia, do Departamento de Geologia (DGEL), da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Além disso, foram utilizadas informações de campo de Medeiros Júnior (2016) e Oliveira (2012). Os pontos foram selecionados com base em descrições de afloramentos e pedreiras onde foram identificados diques graníticos e máficos associados à formação de escarnitos.

Em cada estação geológica foram realizadas descrições petrográficas, coleta de amostras, registro de coordenadas geodésicas no *datum* WGS84 e no sistema UTM, com a utilização do *GPS Garmin Etrex®* e registro de imagens, com uso de câmera fotográfica.

#### **1.4.3 – Trabalhos de laboratório**

As amostras coletadas foram analisadas macroscopicamente com o objetivo de selecionar as mais representativas para a confecção de lâminas delgadas e para a caracterização geoquímica dos escarnitos e das rochas associadas.

Foram confeccionadas 47 lâminas, de dez pontos dos 24 visitados, no Laboratório de Laminação do Departamento de Geologia (DEGEO) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Além dessas, sete lâminas confeccionadas por Oliveira (2012) (lâminas ESC), em seu trabalho sobre os escarnitos da região, e dez lâminas confeccionadas por Medeiros Junior (2016) (lâminas ITA-68 e CAS29), em seu estudo sobre as rochas granulíticas da região, foram descritas. A análise petrográfica/petrográfica foi feita por microscopia de luz transmitida e refletida no DEGEO da UFOP e no Laboratório de Análises Mineraias (LAMIN) da Superintendência Regional de Manaus do Serviço Geológico do Brasil (CPRM).

Por meio da utilização de microsonda eletrônica de varredura Joel Superprobe JXA-8900RL, operando com uma tensão de aceleração de 15 kV e corrente de feixe de 20 nA, do Centro de

Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), foram obtidas análises quantitativas de química mineral, de seis lâminas, para estudo da variação química de determinados minerais ao longo das bandas mineralógicas dos escarnitos. Foram analisados os elementos Na, Ti, Mg, Al, Si, Mn, Fe, K, Ca, S, F, Cl, e seus resultados foram expressos na forma dos óxidos mais comuns, com exceção do Fe apresentado na forma de FeO. Os padrões pertencem à Coleção Ian Steele, exceto a Sanidina e a Rodonita que compõem a Coleção Astimex. A tabela 1.1 apresenta os padrões utilizados para a análise de cada elemento.

Análises semiquantitativas também foram obtidas, em 7 lâminas, por meio da utilização de microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM-6010LA com espectrometria de dispersão de energia (EDS), operando com 20 kV de energia e spot size 70, no Laboratório de Microanálises do DEGEO da UFOP. No Anexo I estão os dados completos das análises de química mineral feitas por MEV.

**Tabela 1.1** – Padrões utilizados e tempo de contagem para cada elemento analisado por microsonda eletrônica.

Elementos analisados	Raio X	Cristal analisado no padrão	Nome do Padrão	Tempo de contagem	
				Pico	Back
Na	Ka	TAP	Jadeíta	10 s	5 s
Ti	Ka	LIF	Rutilo	10 s	5 s
Mg	Ka	TAP	Diopsídio	10 s	5 s
Al	Ka	TAP	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 s	5 s
Si	Ka	TAP	Quartzo	10 s	5 s
Cl	Ka	PETJ	Cl-Apatita	10 s	5 s
Mn	Ka	LIF	Rodonita	10 s	5 s
Fe	Ka	LIF	Magnetita	10 s	5 s
K	Ka	PETJ	Sanidina	10 s	5 s
Ca	Ka	PETJ	Diopsídio	10 s	5 s
S	Ka	PETJ	Barita	10 s	5 s
F	Ka	TAP	Fluorita	10 s	5 s

Para análise química de rocha, quatro zonas escarníticas (PIES-1, PIES-2, PIES-5 e ITA-68A) foram selecionadas das quais as zonas de diferente mineralogia foram individualizadas, britadas e

moídas, para estudo da migração dos elementos ao longo do contato, caracterização química dos diferentes litotipos e cálculo de balanço de massa. As análises foram realizadas no laboratório canadense *Acme Analytical Laboratories S.A.* via Fluorescência de Raios X para elementos maiores e menores, e via Espectrômetro de Massa com Plasma Induzido Acoplado (ICP-MS) englobando elementos traços e terras raras. As amostras foram britadas e moídas e enviadas ao laboratório. A abertura foi feita por fusão em  $\text{LiBO}_2$  para análise em Raio X, e fusão em tetraborato/metaborato de lítio e digestão em ácido nítrico para análise em ICP-MS. Para a detecção de metais base e metais preciosos, 0,5g de amostra foram digeridas em Aqua Regia à 95°C. Carbono e enxofre total foram determinados por combustão a partir do método Leco. A perda ao fogo (PPC) foi estabelecida pela diferença de peso após a calcinação a 1000 °C. No Anexo II estão os dados completos de química de rocha.

Amostras representativas de um dique granítico (amostra PIES-1C) foram preparadas para a separação de zircão para geocronologia U-Pb, no Laboratório de Preparação de Amostras para Geoquímica e Geocronologia (LOPAG), com o objetivo de obter a idade relativa de geração dos escarnitos. As amostras foram britadas e moídas e os minerais pesados foram separados por bateia. Posteriormente os minerais pesados magnéticos foram separados dos restantes por um ímã. Por catação manual, zircões selecionados deste concentrado não-magnético foram montados em um disco de *epoxy* no LOPAG, e imageados por catodoluminescência e elétrons retroespalhados (*backscattering*) via microscópio eletrônico de varredura Quanta-250-FEI da Oxford Instruments Co. no Laboratório Multiusuário de Meio Ambiente e Materiais (MULTILAB), da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Em seguida foram datados no laboratório de isótopos e geoquímica por Laser Ablation-ICP-MS (LA-ICP-MS), Agilent 7700 Q-ICP-MS e *laser* 213 nm New Wave laser no Laboratório de Geoquímica Isotópica (ver Romano et al. 2013 e Takenaka et al. 2015 para detalhamento da instrumentação e metodologia), no DEGEO da UFOP. Os dados das razões isotópicas relevantes foram reduzidos no software Glitter (van Achterbergh et al. 2001) e os diagramas U-Pb foram construídos no Isoplot 3.75 (Ludwig 2012). No Anexo II estão os dados completos da datação.

#### **1.4.4 – Cálculo de balanço de massa**

Os cálculos de balanço de massa foram feitos com base no método de Grant (1986), aprimorado de um método desenvolvido por Gresens (1967) que compara as concentrações dos elementos entre a rocha protólito e a rocha alterada (metassomatizada) e identifica a quantidade adicionada e subtraída durante o metassomatismo bem como determina, por diagramas de composição-volume, quais elementos que permaneceram imóveis ou tiveram pouca mobilidade.

O método de Gresens (1967) utiliza equações para o cálculo de ganhos e perdas, tanto de rochas quanto de minerais, a partir de dados de composições químicas e densidade relativa dos equivalentes alterados e não alterados. Em seu argumento básico, Gresens (1967) afirma que um componente que permaneceu imóvel no processo de alteração pode ser utilizado para determinar qualquer mudança de volume que tenha acontecido.

Assumindo que a mudança de volume é comum a todos os componentes, podem-se calcular ganhos e perdas de outros componentes. Para realizar os cálculos, duas amostras devem ser selecionadas, uma de referência, que pode estar totalmente preservada ou parcialmente transformada por processos metassomáticos, e outra alterada. Esta última deve estar mais alterada que a amostra de referência, isso porque o objetivo dos cálculos é determinar quais elementos a rocha alterada ganhou ou perdeu em relação à rocha de referência.

A equação fundamental de Gresens (1967) para o cálculo é:

$$X_n = [f_v (g^B/g^A) C_n^B - C_n^A]a. \quad (1.1)$$

Onde:

X<sub>n</sub>: Mudança de massa no componente n;

f<sub>v</sub>: Fator volume;

B: Valores para a rocha de referência;

A: Valores para a rocha alterada;

g: gravidade específica (densidade relativa) da amostra;

C<sub>n</sub>: Concentração do componente n nas amostras A e B;

a: Massa arbitrária (geralmente 100g).

O método de Grant (1986) utiliza uma representação gráfica conhecida como diagrama de isóconas. Esse diagrama é construído com os dados de análises químicas de duas rochas, em um sistema de eixos cartesianos, de modo que o eixo Y representa as concentrações dos elementos da rocha alterada e o eixo X representa as concentrações da rocha de referência.

Os elementos imóveis devem se arranjar obrigatoriamente ao longo de uma reta designada de isócona, enquanto que os elementos que foram mobilizados se dispõem acima da reta, quando a rocha alterada é enriquecida neles, e abaixo da reta, quando os elementos saíram do sistema, ou seja, a rocha alterada é empobrecida nesses elementos em relação à rocha de referência. Para facilitar a visualização, como nem sempre os pontos definem um bom alinhamento, utiliza-se um ou mais elementos imóveis para determinar, a partir de cada um deles, uma reta isócona. Outros parâmetros

podem ser utilizados para a determinação da isócona como assumir massa e volume constantes durante a alteração.

Para o método de Grant (1986), a equação fundamental de Gresens (1967) é reescrita com uma nova terminologia (1.2) e renovada para (1.3):

$$\Delta M_i = [(M^A/M^O)C_i^A - C_i^O]M^O \quad (1.2)$$

$$C_i^A = M^O/M^A(C_i^O + \Delta C_i) \quad (1.3)$$

Onde:

$\Delta M_i$ : Variação de massa de um componente i;

$\Delta C_i$ : Ganho ou perda de massa de um componente i;

O: Valores para a rocha de referência (original);

A: Valores para a rocha alterada;

M: Massas das amostras;

$C_i$ : Concentração do componente i nas amostras A e O.

Nota-se que se  $M^O = 1g$ , C é g/g, se  $M^O = 100g$ , C é em % de peso, e se  $M^O = 10^6g$ , C é em ppm.

### ***O método da isócona***

O método da isócona de Grant (1986) consiste em gerar uma reta que melhor se ajuste através de uma série de pontos no gráfico de concentração dos elementos da rocha alterada *versus* concentração dos elementos da rocha de referência ( $C_i^A$  x  $C_i^O$ ). Para cada componente analisado a isócona é definida aplicando a equação (1.3), na qual  $(M^O/M^A)$  é constante. Identificando os componentes imóveis para cada  $\Delta C_i = 0$  é possível obter  $(M^O/M^A)$ , que é a razão fundamental das massas equivalentes antes e depois da alteração. A equação da isócona é escrita dessa forma:

$$C^A = (M^O/M^A)C^O \quad (1.4)$$

Assumindo um elemento imóvel, por exemplo, o alumínio, da equação (1.3) tem-se:

$$(M^O/M^A) = (C_{Al_2O_3}^A/C_{Al_2O_3}^O),$$

ao substituir na equação da isócona (1.4), tem-se:

$$C^A = (C_{Al_2O_3}^A/C_{Al_2O_3}^O)C^O \quad (1.5)$$

Para massa e volume constante, respectivamente, encontram-se:

$$C^A = C^O; \quad (1.6)$$

$$C^A = (\rho^O/\rho^A)C^O. \quad (1.7)$$

Na equação da isócona de volume constante,  $\rho$  é a densidade relativa da amostra.

As equações que geram os valores relativos de ganhos e perdas dos elementos móveis são obtidas ao dividir a equação (1.3) por  $C_i^O$  e rearranjando para:

$$(\Delta C_i/C_i^O) = (M^A/M^O)(C_i^A/C_i^O) - 1 \quad (1.8)$$

Admitindo novamente o alumínio como elemento imóvel, a partir da equação (1.8) obtém-se:

$$(\Delta C_i/C_i) = (C^O \text{ Al}_2\text{O}_3 / C^A \text{ Al}_2\text{O}_3)(C_i^A/C_i^O) - 1. \quad (1.9)$$

Para massa e volume constante, respectivamente, tem-se:

$$(\Delta C_i/C_i) = (C_i^A/C_i^O) - 1; \quad (1.10)$$

$$(\Delta C_i/C_i) = (\rho^A/\rho^O) (C_i^A/C_i^O) - 1. \quad (1.11)$$

#### 1.4.5 – Tratamento e interpretação dos dados

Os dados obtidos dos estudos petrográficos, das análises químicas, dos cálculos de balanço de massa e das análises geocronológicas foram tratados e interpretados e são apresentados neste trabalho.

O software Minpet® versão 2.02 (Richard 1995) foi utilizado para tratamento dos dados de química mineral e o software GCDkit versão 4.0 (Janousek *et al.* 2015) foi empregado no processamento dos dados de geoquímica. Para os cálculos de balanço de massa, foi utilizado o software Microsoft® Office Excel 2007.

Os mapas de localização e vias de acesso das unidades geológicas foram confeccionados no software ArcGis® versão 9.3, utilizando dados vetoriais da folha Cachoeiro de Itapemirim (SF.24-V-A, escala 1:250.000).





## CAPÍTULO 2

### CONTEXTO GEOLÓGICO

---

#### 2.1 – INTRODUÇÃO

As ocorrências de mármore da região de Cachoeiro de Itapemirim, sul do Espírito Santo, encontram-se tectonicamente inseridas na Província Mantiqueira (Almeida *et al.* 1981), mais especificamente, na porção sul do Orógeno Araçuaí próximo ao limite com a Faixa Ribeira. Pedrosa-Soares & Noce (1998), Pedrosa-Soares & Wiedemann-Leonardos (2000) e Pedrosa-Soares *et al.* (2001) balizam esse limite pela extremidade sul do Cráton do São Francisco na altura do paralelo 21° S. A região de ocorrência dos mármore pertence núcleo cristalino do Orógeno Araçuaí-Congo Ocidental (Alkmim *et al.* 2006, 2007) e compreende rochas metavulcanossedimentares e metassedimentares do Complexo Paraíba do Sul além de ortognaisses tonalíticos e ortognaisses graníticos a granodioríticos (Vieira 1993, 1997).

A seguir, neste capítulo, será apresentada uma revisão bibliográfica acerca do orógeno Araçuaí, suas definições, compartimentos e evolução, e sobre as principais unidades geológicas que ocorrem na área de estudo. Tem-se, ainda, uma descrição detalhada das ocorrências de mármore.

#### 2.2 – CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

##### 2.2.1 – Orógeno Araçuaí

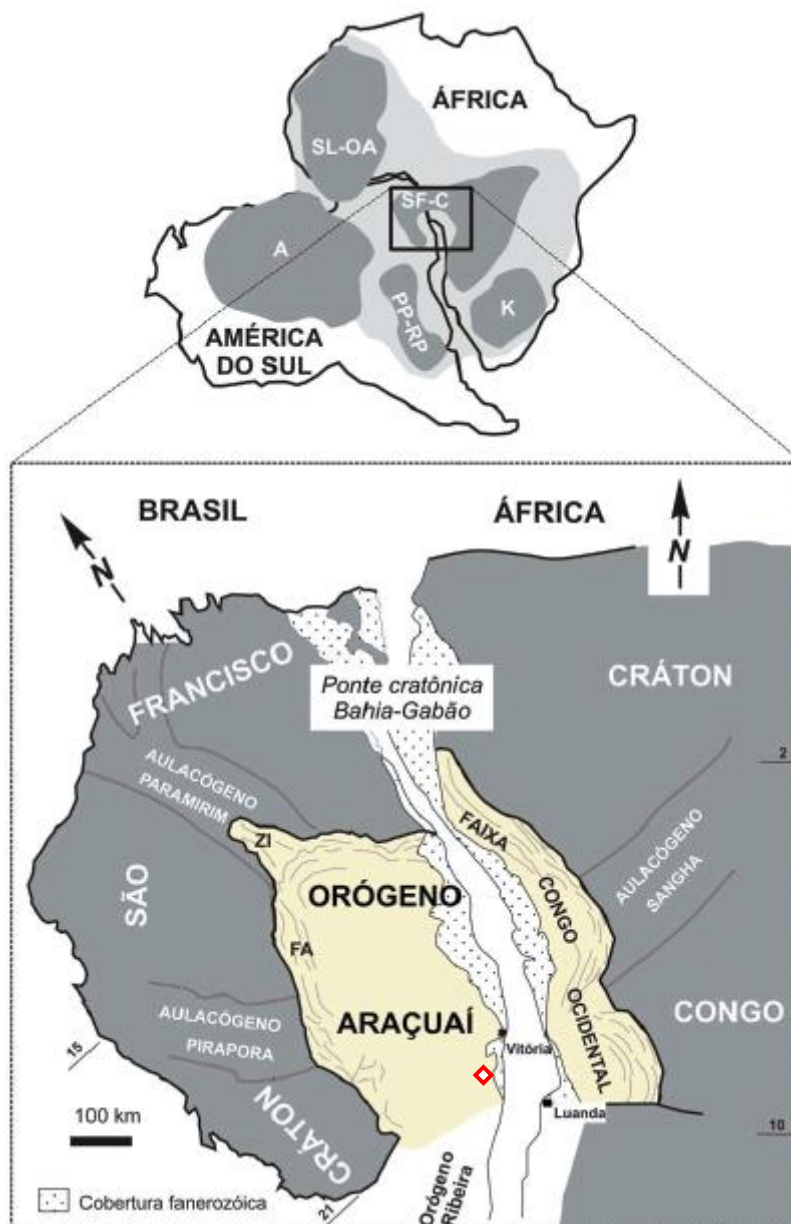
O Orógeno Araçuaí é constituído pela Faixa de Dobramentos Araçuaí, que possui como limite oeste o Cráton do São Francisco (Almeida 1977), e pelo núcleo cristalino que se estende até o litoral Atlântico. Essa região contígua à Faixa de Dobramentos Araçuaí é dominada por rochas graníticas e de alto grau metamórfico onde se situam os principais escarnitos, e as rochas associadas à sua formação, estudados nesta dissertação.

A Faixa Araçuaí e núcleo cristalino a leste, situados no Brasil, além da Faixa Congo Ocidental, instalada à margem do Cráton do Congo na África, são partes complementares do sistema orogênico brasileiro-panafricano do Gondwana Ocidental (Porada 1989, Pedrosa-Soares *et al.* 1992) que recebe o nome de Orógeno Araçuaí-Congo Ocidental (Figura 2.1). Pedrosa-Soares & Noce (1998), Pedrosa-Soares & Wiedemann-Leonardos (2000) e Pedrosa-Soares *et al.* (2001, 2007) o definiram como uma zona orogênica neoproterozóico-cambriana contida em uma ampla reentrância entre os crátons do São Francisco e do Congo. A porção brasileira possui aproximadamente dois terços do sistema orogênico, com componentes geotectônicos como a zona de sutura, o arco magmático e

suas bacias associadas, e os granitos sin- a pós-colisionais, além das unidades do rifte continental, da margem passiva ocidental e das rochas ofiolíticas. Já a Faixa Congo Ocidental abriga a espessa pilha vulcano-sedimentar da fase rifte continental, a assembleia de margem passiva e uma bacia molássica. Por esse motivo, a parte brasileira é designada de Orógeno Araçuaí (Pedrosa-Soares *et al.* 2007, 2008).

Em mapa, o orógeno possui um contorno em forma de ferradura, apresentando vergências tectônicas centrífugas direcionadas para as áreas cratônicas, que o envolvem, tornando-o quase que integralmente confinado. Esse aspecto é consequência de uma ponte cratônica Bahia-Gabão (Figura 2.1) que ligou o Cráton do São Francisco ao Cráton do Congo desde o Paleoproterozóico até o Cretáceo, quando da abertura do Atlântico Sul (Porada 1989, Pedrosa-Soares *et al.* 1992). A princípio essa característica sugeria que a evolução do Orógeno Araçuaí fosse completamente ensialica, pois a presença da ponte cratônica teria inibido a abertura da bacia e a formação de litosfera oceânica (*e.g.* Brito-Neves & Cordani 1991). Os estudos de Pedrosa-Soares *et al.* (1990, 1992), porém, mostraram a existência de remanescentes ofiolíticos neoproterozóicos. Além disso, uma caracterização geoquímica e isotópica do batólito tonalítico Galiléia (Barbosa *et al.* 1964) feita por Nalini *et al.* (2005), demonstrou sua origem em arco magmático continental, construído a aproximadamente 594 Ma. Essas descobertas levaram, então, à conclusão de que este arco magmático foi gerado a partir do consumo da litosfera oceânica, descaracterizando o orógeno como exclusivamente ensialico.

Dessa forma, a Bacia Macaúbas, precursora do orógeno, corresponderia a um grande golfo, parcialmente oceanizado, ou seja, com formação de crosta oceânica (Alkmim *et al.* 2006, Pedrosa-Soares *et al.* 1998, 2001, 2007, 2008), cujo desenvolvimento ocorreu a partir de um rifteamento continental, que teve início em torno de 880 Ma (Silva *et al.* 2007), no Paleocontinente São Francisco-Congo, e durou por volta de *ca.* 220 Ma, como destaca Alkmim *et al.* (2007), até a produção de rochas magmáticas oceânicas em torno de 660 Ma (Queiroga *et al.* 2007).



**Figura 2.1-** O Orógeno Araçuaí na região central do Paleocontinente Gondwana (modificado de Alkmim *et al.* 2006, por Pedrosa-Soares *et al.* 2007). Legenda: FA, traços estruturais da Faixa de Dobramentos Araçuaí (*sensu* Almeida 1977); ZI, zona de interferência do Orógeno Araçuaí com o Aulacógeno do Paramirim. Crátons: A, Amazônico; K, Kalahari; PP-RP, Paraná- Paranapanema-Rio de la Plata; SF-C, São Francisco-Congo; SL-OA, São Luís-Oeste Africano; área destacada em vermelho representa a localização aproximada da região de estudo.

### ***Compartimentos tectônicos***

O Orógeno Araçuaí-Congo Ocidental subdivide-se em nove compartimentos tectônicos, distintos entre si em função da orientação espacial, do significado cinemático e da história de nucleação das estruturas dominantes (Alkmim *et al.* 2006, 2007), a saber (Figura 2.2): 1) Cinturão de Cavalgamentos da Serra do Espinhaço Meridional; 2) a Zona de Cisalhamento da Chapada Acauã, 3) o Corredor Transpressivo de Minas Novas; 4) a saliência do Rio Pardo e sua zona de interação com o

Aulacógeno do Paramirim; 5) o Bloco de Guanhães; 6) a Zona de Cisalhamento de Dom Silvério e estruturas associadas; 7) a Zona de Cisalhamento de Itapebi e estruturas associadas; 8) o núcleo cristalino (zona interna de alto grau que representa o núcleo do orógeno); e 9) o Cinturão Oeste-Congolês. A zona interna de alto grau, compartimento 8, é o domínio de principal interesse desta dissertação, pois compreende, entre outras unidades, o Complexo Paraíba do Sul que é detentor das rochas estudadas.

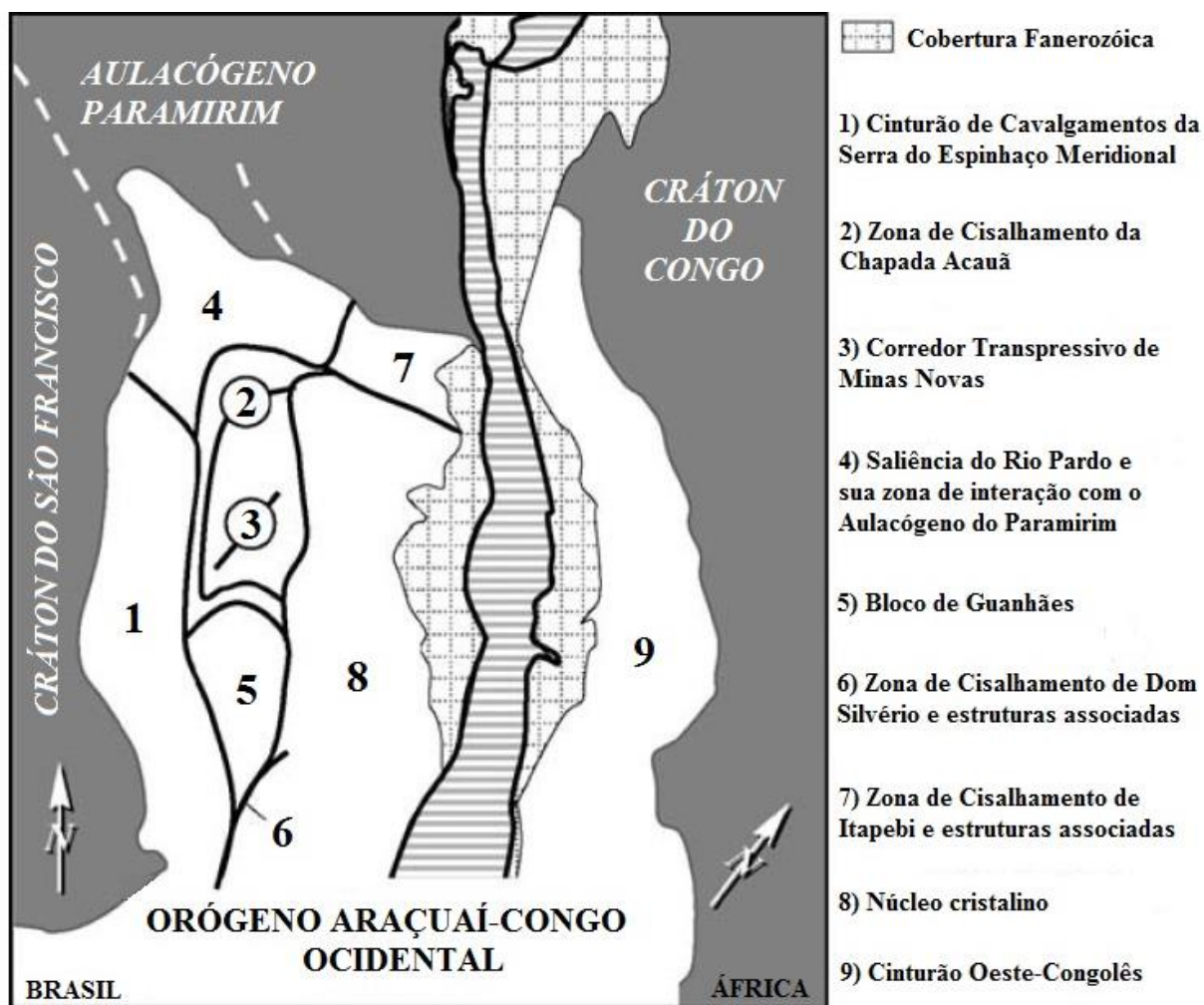


Figura 2.2- Domínios estruturais do Orógeno Araçuaí-Congo Ocidental (modificado de Alkmim *et al.*, 2006).

O núcleo cristalino ou a zona interna de alto grau representa a porção do orógeno na qual se reconhecem condições metamórficas de fácies anfíbolito a granulito. As unidades que ocorrem nesse domínio são o Complexo Juiz de Fora, de idade paleoproterozóica, as suítes graníticas pré- a pós-colisionais (G1 a G5) e assembleias metavulcanossedimentares e metassedimentares, com menos de

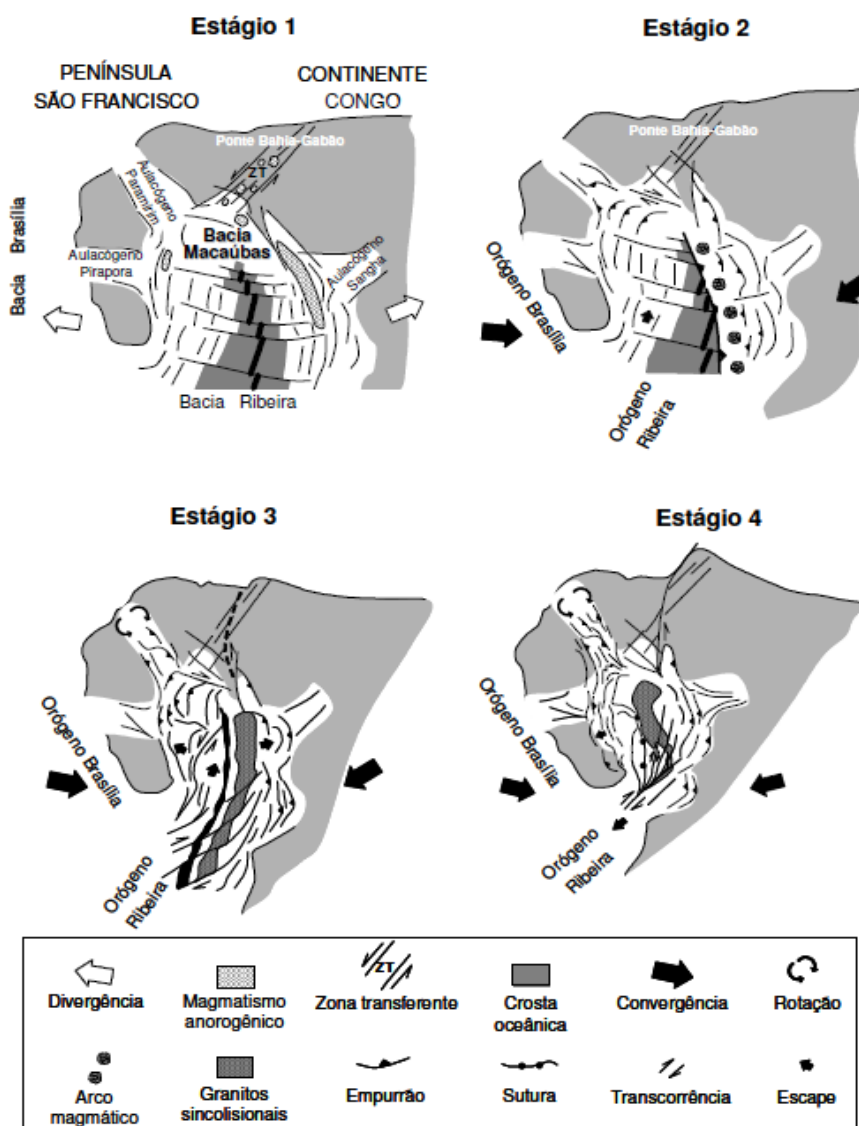
630 Ma, do Grupo Rio Doce e de complexos paragnáissicos (Noce *et al.* 2004, Pedrosa-Soares *et al.* 2007, 2008, Vieira 2007, Alkmim *et al.* 2007). Estes últimos estão relacionados aos sedimentos depositados nas bacias associadas ao arco magmático do orógeno.

### ***Evolução tectônica***

A evolução do orógeno, segundo Alkmim *et al.* (2003, 2006, 2007), teria se desenvolvido a partir de uma subducção de litosfera oceânica induzida por colisões à distância, segundo um mecanismo semelhante ao funcionamento de um quebra-nozes. O modelo evolutivo é composto por cinco estágios principais (Figura 2.3): 1) da bacia precursora Macaúbas; 2) da convergência inicial; 3) colisional; 4) do escape lateral da porção sul; e 5) do colapso gravitacional (Alkmim *et al.* 2006, 2007).

O primeiro estágio evolutivo se deu a partir da abertura da bacia precursora Macaúbas, que ocorreu progressivamente de sul para norte, configurando um grande golfo, cujo setor sul era oceanizado e a contraparte norte era ensialica (Pedrosa-Soares *et al.* 2001, 2007). O rifteamento evoluiu para duas margens passivas em um processo que perdurou desde 880 Ma até 660 Ma, com o início da geração de litosfera oceânica (Figura 2.3).

Os diques máficos da Suíte Pedro Lessa ( $906 \pm 2$  Ma, U-Pb TIMS, zircão e badeleita, Machado *et al.* 1989), os granitos anarogênicos da Suíte Salto da Divisa ( $875 \pm 9$  Ma, U-Pb SHRIMP, zircão, Silva *et al.* 2002, 2007), e os xistos verdes basálticos do Membro Rio Preto da Formação Chapada Acauã (Gradim *et al.* 2005), de vulcanismo mais jovem que 1,1 Ga (Babinski *et al.* 2005), representam o magmatismo da fase rifte da abertura da bacia Macaúbas. As unidades sedimentares desta fase correlacionam-se, da base para o topo, às formações Duas Barras e Rio Peixe Bravo, fluvial a marinha pré-glacial, à Formação Serra do Catuni, glácio-terrestre a glácio-marinha, e à Formação Nova Aurora, glácio-marinha. A unidade inferior da Formação Chapada do Acauã, com sedimentos glácio-marinhos distais, representa a fase transicional do rifte. De acordo com Pedrosa-Soares *et al.* (2007), a fase que se seguiu ao rifte continental, levou à deposição de sedimentos de margem passiva e à formação de litosfera oceânica, como é evidenciado por sedimentos plataformais proximais pós-glaciais, da unidade superior da Formação Chapada do Acauã, por sedimentos pós-glaciais de margem passiva distal e lascas tectônicas de rochas máficas e ultramáficas ofiolíticas da Formação Ribeirão da Folha.



**Figura 2.3-** Modelo evolutivo da tectônica quebra-nozes do Orógeno Araucaí-Congo Ocidental (modificado de Alkmim *et al.* 2003, 2006).

O estágio de convergência inicial, segundo Alkmim *et al.* (2006, 2007), foi induzido por colisões à distância envolvendo a península São Francisco e a placa Paraná ou Rio de La Plata, por volta de 630 Ma (Seer *et al.* 2001, Valeriano *et al.* 2004). O mecanismo de fechamento da Bacia Macaúbas seria semelhante ao fechamento de um quebra-nozes (Alkmim *et al.* 2006, 2007), no qual a península São Francisco rotacionaria no sentido anti-horário, contra o continente Congo, levando-a a uma compressão generalizada e ao consumo de sua litosfera oceânica (Figura 2.3). Inicia-se, então, a edificação do arco magmático, que persiste de *ca.* 630 Ma a *ca.* 580 Ma, com a geração das rochas vulcânicas do Grupo Rio Doce e da Suíte G1, constituída principalmente por tonalitos e granodioritos,

com fácies e autólitos dioríticos e máficos, portadores de xenólitos de rochas metassedimentares (Pedrosa-Soares *et al.* 2007).

Na etapa de colisão das duas margens opostas da bacia, que se iniciou pelo norte e avançou progressivamente para sul desde 580 a 560 Ma, houve o soerguimento da cadeia montanhosa (Pedrosa-Soares *et al.* 2001, 2007) (Figura 2.3). Esse estágio foi responsável pela deformação, com geração de dobramentos e empurrões com vergências centrífugas para as áreas cratônicas, a oeste, contra o Cráton do São Francisco, e a leste, contra o Cráton do Congo, além do metamorfismo relacionado às paragêneses minerais que determinaram a foliação regional (Pedrosa-Soares *et al.* 2001, 2007, 2008, Alkmim *et al.* 2006, 2007, Vieira 2007). O metamorfismo originado cresce, de modo geral, de fácies xisto verde baixo, em rochas junto ao limite cratônico norte e oeste, à fácies anfíbolito alto e granulito, em rochas do núcleo do orógeno, a leste e a sul (Pedrosa-Soares *et al.* 2007).

Também nessa fase, foi gerado grande volume de granitos do tipo S das suítes G2, sin-colisional, e G3, tardi- a pós-colisional, a partir da fusão parcial de espessas pilhas de rochas sedimentares aluminosas – em parte representadas pelas extensas unidades xistosas e complexos paragnáissicos – em resposta ao espessamento crustal causado pela colisão das massas continentais (Alkmim *et al.* 2007). Os granitos G2 possuem granada e, frequentemente, cordierita e/ou sillimanita, e são marcados por uma foliação regional, muitas vezes milonítica e paralela à prévia orientação de fluxo ígneo (Pedrosa-Soares *et al.* 2006, 2007). As rochas da Suíte G3 são leucogranitos com granada e/ou cordierita, pobres em micas e sem foliação regional, resultantes de fusão autóctone e parautóctone da Suíte G2. A época de maior geração desta última é indicada pela idade U-Pb de 575 Ma (Silva *et al.* 2005, Pedrosa-Soares *et al.* 2006), enquanto que os granitos G3 apresentam idades de cristalização magmática em torno de 540-530 Ma (Whittington *et al.* 2001, Silva *et al.* 2005, Pedrosa-Soares *et al.* 2006).

No intervalo entre 560 e 535 Ma, após a propagação das frentes de empurrão em direção aos crátons, ocorreu o escape de material para sul por meio de grandes zonas de cisalhamento dextrais. Segundo Alkmim *et al.* (2006, 2007), a movimentação ao longo dessas zonas adveio da máxima aproximação entre o extremo sul da península São Francisco e a margem do continente do Congo, segundo a trajetória de fechamento do quebra-nozes (Figura 2.3).

Por fim, devido às altas elevações, caracterizadas por altas espessuras e alto potencial gravitacional, o orógeno passou por um regime distensional sob ação da força peso (van Bemmelen 1954, Dewey 1988, England & Houseman 1989, Malavieille 1993). O enfraquecimento da crosta, causado pelo seu espessamento e aquecimento, resultou em fluxo lateral da porção basal causando abatimento da parte superior. Os granitos das suítes G4 e G5 foram gerados nesta fase entre 520 e 490 Ma, por fusão parcial crustal e mantélica resultante dessa descompressão (Pedrosa-Soares & Wiedemann-Leonardos 2000).

A Suíte G4 é caracterizada por plútons zonados de granitos tipo S, peraluminosos a levemente metaluminosos, gerados em aproximadamente 530 Ma (Basílio *et al.* 1998, Pedrosa-Soares & Wiedemann-Leonardos 2000). Esses plútons contêm comumente núcleos de biotita granitos gradando para granitos a duas micas ou moscovita-granada leucogranito, em direção às bordas superiores (Pedrosa-Soares & Wiedemann-Leonardos 2000) e podem preservar cúpulas de granito pegmatoide. A Suíte G5 compreende rochas geradas no intervalo *ca.* 520-490 Ma (Söllner *et al.* 1991, Noce *et al.* 1999 *in* Pedrosa-Soares & Wiedemann-Leonardos 2000), por plutonismo tipo I e A2, cálcio-alcálico rico em potássio e ferro, de composição granítica ou charnockítica e, subordinadamente, enderbítica e norítica, com diversas evidências de misturas (*mingling* e *mixing*) de magmas (Pedrosa-Soares *et al.* 2007).

### **2.2.2 – Unidades Geológicas – Orógeno Araçuaí**

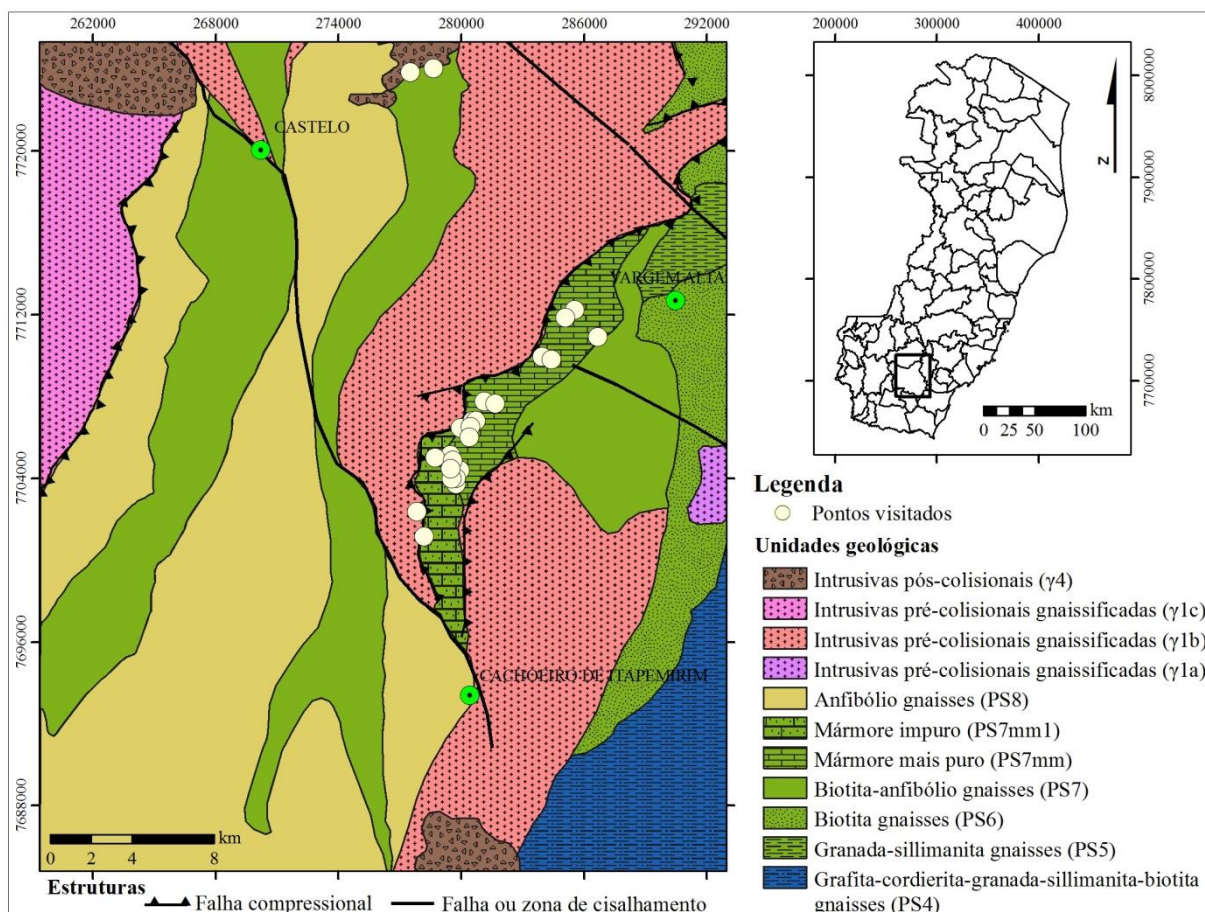
As principais unidades geológicas que ocorrem na área de estudo são as rochas metavulcanossedimentares e metassedimentares do Complexo Paraíba do Sul (PS), as intrusivas pré-colisionais gnaissificadas ( $\gamma_1$ ), e as intrusivas pós-colisionais ( $\gamma_4$ ) (Figura 2.4). As litologias serão apresentadas de acordo com as sínteses geológicas das folhas Cachoeiro de Itapemirim, SF.24-V-A, escala 1:250.000, e SF.24-V-A-V, escala 1:100.000, de Vieira (1997) e Silva (1993), respectivamente.

#### ***Complexo Paraíba do Sul***

O Complexo Paraíba do Sul compreende nove unidades, denominadas de PS1 a PS9 (Figura 2.4), agrupadas por Vieira (1997) em duas sequências, da base para o topo: o Domínio Metassedimentar e o Domínio Metavulcanossedimentar. O primeiro é composto por: granada-sillimanita-biotita gnaisses com frequentes intercalações de quartzitos (PS1); granada-sillimanita-biotita gnaisses com frequentes intercalações de calciossilicáticas (PS2); granada-sillimanita-biotita gnaisses com lentes subordinadas de quartzitos, calciossilicáticas e anfibólitos (PS3); grafita-cordierita-granada-sillimanita-biotita gnaisses bandados intercalados com níveis de anfibólitos, quartzitos e rocha calciossilicática (PS4); e granada-sillimanita gnaisses de aspecto xistoso, com intercalações de níveis quartzíticos (PS5). O segundo compreende: biotita gnaisses bandados com intercalações de anfibólitos e rochas calciossilicáticas (PS6); biotita-anfibólio gnaisses bandados, com marcante foliação de transposição, intercalados com anfibólitos, calciossilicáticas, quartzitos (*chert*) e mármore (PS7); anfibólio gnaisses bandados com intercalações de anfibólitos, quartzitos, calciossilicáticas e subordinadamente gnaisses aluminosos (PS8); e anfibólio-biotita gnaisses, gnaisses



graníticos e granatíferos, e lentes subordinadas de quartzito xistoso (PS9). A seguir serão detalhadas as unidades PS4, PS5, PS6, PS7 e PS8 que aparecem, comumente de forma alongada com direção N-S e NE-SW, na área de interesse desse estudo (Figura 2.4).



**Figura 2.4-** Mapa geológico da região de Cachoeiro de Itapemirim-ES (modificado de Vieira 1997) com a localização dos pontos visitados.

Na unidade PS4, ocorrem grafita-cordierita-granada-sillimanita-biotita gnaisses, marcadamente bandados, com granulação grossa a média. Veios remobilizados granatíferos são frequentes e conferem à rocha um aspecto de migmatito estromático. Rochas calciossilicáticas, quartzitos e anfibolitos intercalam-se com os gnaisses.

A unidade PS5 constitui o topo da unidade metassedimentar e compreende granada-sillimanita gnaisses de aspecto xistoso, com intercalações de níveis quartzíticos.

Na unidade PS6, base da seqüência metavulcanossedimentar, encontram-se sillimanita-biotita gnaisses granatíferos, bastante intemperizados, com intercalações de anfibolitos. A mineralogia da rocha, de característica aluminosa, indica origem sedimentar e evidencia condições de metamorfismo

na fácies anfibolito alto a granulito. Os anfibolitos possuem granulação fina à média, com estrutura maciça pouco foliada, e são de provável caráter metavulcânico.

Na unidade PS7, acham-se os mármore estudados nesta dissertação. Predominantemente, ocorre um biotita-anfibólio gnaiss bandado, com foliação de transposição bem marcada, composto essencialmente por plagioclásio, quartzo, hornblenda, biotita e feldspato potássico. A paragênese dessa rocha é característica de fácies anfibolito. Segundo Silva (1993), esses gnaisses são de natureza ortoderivada, de composição tonalítica, e podem ser granatíferos. Anfibolitos, rochas calciossilicáticas, quartzitos (*cherts*) e mármore ocorrem intercalados. Silva (1993) subdividiu a lente de mármore em duas porções principais: uma a nordeste que possui um mármore mais puro (PS7mm); e outra a sudoeste onde o mármore é impuro (PS7mm1).

Os corpos anfibolíticos são lenticulares e pequenos, concordantes com a foliação regional. Compõem-se por hornblenda, diopsídio, plagioclásio, quartzo e biotita. As rochas calciossilicáticas ocorrem como pequenas lentes com foliação bem marcada, de granulação fina, associadas aos anfibolitos. O mármore, que se intercala com os gnaisses em forma de lentes, foi subdividido por Silva (1993) em duas subunidades (Figura 2.4). Uma constitui-se de um mármore dolomítico puro e branco, que pode ocorrer, em algumas faixas, nas cores rosa, cinza, marrom e azul devido à presença de minerais ferromagnesianos. Em algumas porções podem ocorrer bolsões de calcita bem formada, de até 3 cm, e níveis com moscovita, tremolita e flogopita. A outra subunidade compreende um mármore impuro, silicoso, com intercalações de rochas anfibolíticas, gnáissicas, calciossilicáticas e níveis calcíticos. Segundo Jordt-Evangelista & Viana (2000), o mármore é cortado, em diversos pontos, por diques graníticos indeformados e diques máficos deformados e metamorfizados na fácies granulito. Seus contatos com o mármore são marcados por zonas de reação metassomática responsáveis pela geração de auréolas escarníticas.

A unidade PS8 constitui o topo da sequência metavulcanossedimentar e é composta, principalmente, por um anfibólio-biotita gnaiss bandado, de granulação fina a grossa, que apresenta, de modo geral, estrutura migmatítica dobrada. Sua mineralogia essencial é formada por microclina, oligoclásio, quartzo, biotita e anfibólio. Essa rocha intercala-se com níveis centimétricos de anfibolitos finos, bem orientados, quartzitos grossos com espessura métrica a decimétrica, pequenas lentes de rochas calciossilicáticas finamente bandadas, e gnaisses aluminosos ricos em granada, sillimanita, biotita quartzo e feldspato. Ainda, diques e corpos graníticos, veios pegmatíticos e diques de diabásio cortam a unidade.

### ***Intrusivas pré-colisionais gnaissificadas***

As intrusivas pré-colisionais gnaissificadas compreendem ortognaisses metamorfizados em fácies anfíbolito, com composição granítica a tonalítica, de caráter cálcio-alcálico. Constituem batólitos com foliação bem marcada de baixo ângulo, correspondentes à Suíte G1, com posicionamento geotectônico de pré-colisão de placas no evento brasileiro (Vieira 1997). São três as unidades descritas: ortognaisse tonalítico ( $\gamma 1a$ ); ortognaisse granodiotítico ( $\gamma 1b$ ); e augen-gnaisses graníticos ( $\gamma 1c$ ) (Figura 2.4).

A unidade  $\gamma 1a$ , caracterizada por Silva (1993) e Signorelli (1993), é um gnaisse de foliação regular marcada principalmente por biotita e anfíbio, com mineralogia composta por quartzo, plagioclásio, biotita, hornblenda, K-feldspato e, localmente, granada. Sua granulação varia de média a grossa, contendo enclaves de anfíbolito, anfíbio gnaisse, metadiorito e gnaisse kinzigítico. A rocha possui composição tonalítica com variações para quartzo-diorítica, granodiorítica e, raramente, granítica ou quartzo-monozodiorítica. A unidade  $\gamma 1b$ , segundo Signorelli (1993), compreende uma rocha granítica gnaissificada, de composição, predominantemente, granodiorítica com fácies granítica a tonalítica. Na unidade  $\gamma 1c$  ocorrem augen-gnaisses graníticos, com fácies granodiorítica a tonalítica. As rochas possuem remanescentes porfíricos de feldspato potássico de até 5 cm, e apresentam raros enclaves de gnaisses bandados. São descritas, por Signorelli (1993), como pequenos corpos em forma de pontões, contrastantes com os paragnaisses encaixantes.

### ***Intrusivas pós-colisionais***

As intrusivas pós-colisionais ( $\gamma 4$ ), correspondentes à Suíte G5, compreendem maciços com formas circulares a elípticas que contêm composições desde ácidas, intermediárias a básicas (Figura 2.4). Esses maciços possuem associações complexas de rochas intrusivas com granitos porfíricos, titanita granitos, granodioritos, leucogranitos, monzogranitos, quartzomonzogranitos, dioritos, gabros e noritos, além de zonas de mistura magmática, migmatitos de borda e charnockitos (Vieira 1997).

## **2.3 – CONTEXTO GEOLÓGICO LOCAL**

Neste item será detalhada a geologia das lentes de mármore, onde se inserem os escarnitos estudados, e de seus entornos. Para tanto, utilizaram-se informações dos trabalhos de Jordt-Evangelista & Viana (2000), que enfocaram o estudo em escarnitos encontrados em duas pedreiras na região de Itaoca, distrito de Cachoeiro de Itapemirim-ES, e de Oliveira (2012), que também analisou escarnitos da região. Além disso, foram compilados dados do mapeamento geológico realizado na região da lente por Costa Junior *et al.* (2011), Oliveira *et al.* (2012) e Alvarenga *et al.* (2013).

### 2.3.1 – Lente de mármore de Cachoeiro de Itapemirim-ES

O mármore de Cachoeiro de Itapemirim-ES ocorre principalmente sob a forma de um corpo alongado de aproximadamente 25 km de comprimento por 4 km de largura, que se associa a altos topográficos e está disposto na direção NE–SW. Alguns corpos menores localizados a leste ocorrem em baixos topográficos (Costa Junior *et al.* 2011). Ótimas exposições são observadas em frentes de lavras de pedreiras que exploram recursos tanto para rocha ornamental quanto para fins industriais, como produção de cimento e corretivos de solo. Outros afloramentos do mármore apresentam padrão ruiforme e, raramente, espeleológico (Oliveira *et al.* 2012). Os perfis de intemperismo formam um solo característico com colorações avermelhadas (Costa Junior *et al.* 2011, Oliveira *et al.* 2012, Alvarenga *et al.* 2013).

Segundo Jordt-Evangelista & Viana (2000), o mármore, de modo geral, é muito puro com coloração branca, mas em algumas porções apresenta minerais silicatados que causam uma coloração mais escura. O mármore é dolomítico com camadas e lentes de composição calcítica. Nas porções dolomíticas, porém, também ocorre calcita em abundância subordinada. Diques metamáficos intensamente deformados, e graníticos indeformados, cortam o mármore localmente e podem gerar auréolas de reação metassomática no contato.

A estrutura do mármore mais puro é principalmente maciça, mas observa-se, localmente, um bandamento dado pela alternância de bandas de granulação grossa (acinzentadas) com bandas de granulação média (brancas). A textura é granoblástica, marcada pelos grãos de dolomita e calcita, principalmente, e lepidoblástica, nos níveis impuros, marcada pela orientação preferencial de flogopita. Os corpos menores localizados a leste possuem textura granoblástica. Por todo o mármore, é comum a ocorrência de veios e bolsões de calcita recristalizada bem formada de granulação grossa (Costa Junior *et al.* 2011, Oliveira *et al.* 2012, Alvarenga *et al.* 2013).

Os níveis ricos em minerais silicatados possibilitam a observação da foliação que possui direção geral NE-SW com mergulho para SE (Oliveira *et al.* 2012). Ainda, dobras com vergência para W e *boudins* são observáveis nessas porções impuras, que muitas vezes conferem ao mármore colorações esverdeadas ou acastanhadas (Jordt-Evangelista & Viana 2000).

As porções impuras do mármore, além de gnaisses calciossilicáticos e micaxistos, foram classificadas por Jordt-Evangelista & Viana (2000) como rochas calciossilicáticas que formam bandas decimétricas de coloração branca, esverdeada, verde-azulada e castanha. Tais rochas apresentam quatro associações mineralógicas principais, além da presença de carbonato e minerais opacos, como ilmenita e pirrotita, que podem ser centimétricos. As associações são: olivina + clinohumita; espinélio

s.s. + magnésio-hornblenda  $\pm$  flogopita; diopsídio + anfibólio cálcico  $\pm$  plagioclásio; e biotita/flogopita + plagioclásio  $\pm$  quartzo  $\pm$  anfibólio.

Em rochas calciossilicáticas mais ricas em carbonato dolomítico e calcítico, ocorre a associação olivina + clinohumita. A olivina ocorre intercrescida com clinohumita, mineral do grupo da humita, e pode conter alterações marginais em tremolita. Minerais como anfibólio cálcico, flogopita e diopsídio também podem ocorrer (Jordt-Evangelista & Viana 2000).

Na rocha com a associação espinélio s.s. + magnésio-hornblenda  $\pm$  flogopita, os cristais de espinélio s.s. chegam a 5 mm de diâmetro e são cinza azulados muito pálidos, xenoblásticos, fraturados e ocorrem parcialmente substituídos por Mg-clorita. O anfibólio, com cristais de até 7 mm, é incolor e foi caracterizado como Mg-hornblenda por Jordt-Evangelista & Viana (2000). A flogopita é praticamente incolor e ocorre preferencialmente orientada. A dolomita e a calcita são granoblásticas poligonais e os grãos de calcita, frequentemente, ocorrem com exsoluções de *blebs* de dolomita. A Mg-clorita aparece como resultado de alteração retrometamórfica em forma de palhetas decussadas (Jordt-Evangelista & Viana 2000).

Na associação diopsídio + anfibólio cálcico  $\pm$  plagioclásio, o diopsídio pode ocorrer intercrescido com carbonatos ou anfibólios, e escapolita e epidoto substituem localmente o plagioclásio. Podem ocorrer, subordinadamente, minerais como flogopita, titanita e apatita, além de sericita, Mg-clorita, tremolita e clinozoisita como fases secundárias.

Na rocha detentora da associação biotita/flogopita + plagioclásio  $\pm$  quartzo  $\pm$  anfibólio, a mica possui coloração que varia de amarela clara, quando é mais rica em Mg, a castanho alaranjada, quando possui Fe mais elevado (Jordt-Evangelista & Viana 2000). A presença de tremolita é comum, e as fases minerais acessórias são titanita, zircão, apatita e minerais opacos.

Jordt-Evangelista & Viana (2000), relataram a ocorrência de diques máficos deformados, estirados, rompidos e metamorfozados que possuem até 1 m de espessura, e apresentam zonas de reação marcada por bandamento mineralógico no contato com o mármore. Os diques são anfibolitos a anfibólio-biotita xistos compostos essencialmente de anfibólio verde amarelado claro, caracterizado como pargasita, ou anfibólio verde oliva, de composição tschermakítica a magnesiohornblenda (Jordt-Evangelista & Viana 2000). Escapolita, epidoto ou sericita frequentemente substituem parcialmente o plagioclásio. Minerais como espinélio verde (hercinita), minerais opacos, titanita, apatita e zircão ocorrem como acessórios, e clorita, epidoto, sericita, anfibólio verde-azulado claro e carbonato intersticial são resultantes de alteração retrometamórfica.

Diques félsicos indeformados, observados por Jordt-Evangelista & Viana (2000), associam-se a zonas de cisalhamento, e são granitos leucocráticos, de granulação fina a grossa, com contato abrupto com o mármore. A mineralogia principal desses granitos é composta por microclina,

plagioclásio e quartzo. Quanto aos minerais máficos, os granitos podem ser divididos em dois tipos: um com biotita e anfibólio verde-castanho muito escuro, e outro com granada. Zircão, apatita e raro mineral opaco compõem a fase acessória da rocha. A ausência de deformação nesses diques graníticos, segundo Jordt-Evangelista & Viana (2000), evidencia que eles são mais jovens que os diques metamáficos e, provavelmente, pertencem ao estágio pós-tectônico do ciclo Brasileiro e podem ser correlacionáveis às suítes magmáticas G4 e G5 de Pedrosa-Soares & Wiedemann-Leonardos (2000).

O zoneamento metassomático observado por Jordt-Evangelista & Viana (2000) no contato com os diques metamáficos, possui largura centimétrica a decimétrica, com até 20 cm, e caracteriza-se por uma variação mineralógica composta por: uma porção com carbonatos (calcita+dolomita) ± olivina, que caracteriza o mármore; uma intermediária com carbonatos + diopsídio ± escapolita ± epidoto, e plagioclásio + diopsídio ± escapolita ± epidoto ± carbonatos, que distingue o escarnito propriamente dito; e uma com anfibólio + plagioclásio ± biotita/flogopita ± hercinita ± grossularita, que caracteriza o anfibolito. Tal zoneamento é resultado da reação metassomática ocorrida entre os dois litotipos com composições quimicamente distintas.

As auréolas metassomáticas observadas no contato com o granito possuem de 2 a 3 cm, ocorrem apenas no mármore e são compostas por: uma zona mais próxima do mármore com olivina + carbonato + piroxênio + anfibólio ± flogopita; uma intermediária com piroxênio + anfibólio ± flogopita ± escapolita; e uma mais próxima do granito com piroxênio ± flogopita. No granito ocorre apenas zoneamentos inversos ou irregulares no plagioclásio (Jordt-Evangelista & Viana 2000).

Oliveira (2012), que também estudou escarnitos da região formados no contato entre o mármore e diques de granito, descreveu a ocorrência de escapolita, diopsídio e flogopita, além de epidoto em algumas amostras. Segundo o autor supracitado, a escapolita ocorre mais próxima ao granito e possui um zoneamento composicional com centro rico em Na e borda rica em Ca. Outra característica é a presença de grãos de escapolita mais ricos em Ca próximos ao contato com o mármore, e grãos mais ricos em Na, próximos ao contato com o granito. Além disso, é frequente a presença de simplectita de escapolita e diopsídio.

De acordo com Jordt-Evangelista & Viana (2000), o mármore e as rochas associadas foram metamorfizadas na fácies granulito devido à presença esporádica de espinélio. Além disso, um evento retrometamórfico possibilitou a transformação de espinélio e flogopita em Mg-clorita, de olivina e diopsídio em tremolita, e a saussuritização e sericitização do plagioclásio.

## CAPÍTULO 3

### ESCARNITOS

---

#### 3.1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE METASSOMATISMO

O termo metassomatismo foi primeiramente utilizado por Naumann (1826) (*in* Zharikov *et al.* 2007) e deriva das palavras gregas *meta* = mudança e *soma* = corpo. Goldschmidt (1922) o definiu como: “um processo de alteração que envolve enriquecimento da rocha por novas substâncias trazidas de fora. Esse enriquecimento ocorre por reações químicas entre os minerais originais da rocha e as substâncias enriquecedoras”. Para Lindgren (1925), metassomatismo é “um processo molecular, essencialmente simultâneo, de solução e deposição pelo qual, na presença de uma fase fluida, um mineral é modificado para outro de composição química diferente”.

Em uma análise das duas abordagens, Vernon & Clarke (2008) afirmaram que a primeira definição considera o aspecto mais importante do metassomatismo: a mudança da composição química da rocha por inteiro. Esse aspecto é o que diferencia o metassomatismo do metamorfismo, uma vez que este é considerado um processo isoquímico, ou seja, sem modificação da composição química global da rocha. Já a definição de Lindgren (1925) o trata como um processo de volume constante, isso, porém, não ocorre sempre.

Atualmente a SCMR (*Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks*), da IUGS (*International Union of Geological Sciences*), aceita a seguinte definição para o metassomatismo (Zharikov *et al.* 2007): “um processo metamórfico pelo qual a composição química de uma rocha ou de uma porção da rocha é alterada de forma penetrante e que envolve a introdução e/ou remoção de componentes químicos como um resultado da interação da rocha com fluidos aquosos (soluções). Durante o metassomatismo a rocha permanece em estado sólido”.

Os principais processos metassomáticos foram primeiramente distinguidos por Korzhinskii (1959, 1968) como difusão e infiltração. O desenvolvimento desses processos ocorre através do contato entre rochas de composição altamente contrastante, o que facilita o movimento dos elementos e torna o metassomatismo mais intenso. Os elementos químicos podem se mover de forma diferente por mecanismos de fluxo, em um fluido em movimento (transferência de massa por advecção), ou por difusão sob seus próprios gradientes de potencial químico, em fluido estático (transferência de massa por difusão) (Vidale 1969).

O metassomatismo por difusão se dá pelo movimento de componentes de uma rocha por meio de um sólido ou fluidos estacionários (Korzhinskii 1959, 1968). A transferência ocorre no contato entre duas rochas de composição global contrastante por gradientes gerados pela diferença de potencial químico entre uma área e outra, ou seja, um componente tende a migrar de uma área onde o

potencial químico é alto para uma área onde o potencial químico é baixo. Assim, a matéria migrará dirigida por gradientes de potencial químico se não houver algo que iniba essa migração (Winter 2010). Segundo Strieder (1992), o fato de não ocorrer saturação de qualquer dos componentes difundidos nas paragêneses formadas a partir deste metassomatismo, pode indicar que a taxa de difusão é menor que a taxa de reação, ou seja, as reações controlam o processo metassomático. Quando há reações nas duas rochas em contato, devido à difusão de componentes em direções opostas de maneira recíproca, o processo é chamado de bimetassomatismo. As rochas formadas por metassomatismo por difusão representam corpos zonados finos ao longo de fraturas, veios e superfícies de contato e a composição dos minerais pode variar gradualmente através de cada zona metassomática.

O metassomatismo por infiltração envolve transferência passiva de massa dos componentes químicos por transporte em um meio fluido (soluções aquosas) em movimento ao longo de redes de percolação (Korzhinskii 1959, 1968, Norton 1988). O movimento das soluções aquosas é provocado por gradientes de pressão de fluido externos e está condicionado à permeabilidade das rochas. Esse tipo de metassomatismo é comum em condições de metamorfismo regional e de contato, especialmente em torno de plútons. As rochas formadas por metassomatismo por infiltração, de modo geral, ocupam grandes volumes e a composição dos minerais é constante em cada zona metassomática.

Strieder (1992) afirma que há um conflito dos conceitos de processo e mecanismo nas definições de tipos de metassomatismo distinguidos por Korzhinskii (1959, 1968), e sugere uma ordenação diferente. Segundo Strieder (1992), o metassomatismo pode ser dividido em dois tipos de processos: infiltração e contato, que podem estar associados ou não dependendo das condições locais. A partir disso, a transferência de massa envolvida ocorreria por dois mecanismos principais: difusão intergranular e transporte por solução. O que vai favorecer a predominância de um mecanismo em relação ao outro é a quantidade de componentes fluidos que se infiltra na rocha ou que é colocada em contato.

Korzhinskii (1953) destacou ainda que o metassomatismo pode ser dividido em dois estágios relacionados ao magmatismo: magmático, que está ligado ao metassomatismo de rochas sólidas encaixantes por fluidos provenientes de um corpo de magma; e o pós-magmático, que está ligado ao metassomatismo por soluções hidrotermais que provém tanto de magmas em resfriamento quanto de outras fontes exógenas quentes, como água meteórica e marinha.



### 3.2 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS SOBRE ESCARNITOS

As primeiras publicações a respeito desse tipo de rocha datam do século XIX (p. ex. von Cotta 1864 *in* Burt 1982), tendo o termo escarnito (*skarn* = lixo, sujeira) sido originado em minas de ferro da Suécia como referência à ganga calciossilicática associada ao minério (Geijer & Magnusson 1952 *in* Meinert 1992).

Segundo Einaudi & Burt (1982), escarnito “é uma mistura de granulação grossa de silicatos de Ca, Mg, Fe, e Al, geralmente rica em Fe, formada por processos metassomáticos em temperaturas relativamente altas”.

Para Meinert *et al.* (2005), escarnito “é um tipo de rocha relativamente simples definida pela sua mineralogia usualmente dominada por minerais calciossilicáticos como granada e piroxênio”.

Winter (2010) definiu escarnitos como “rochas compostas por uma mineralogia característica, que inclui minerais calciossilicáticos ricos em Ca, Fe e Mg, formadas por processos metassomáticos no contato entre uma rocha silicática e uma rocha carbonática, durante o metamorfismo regional e/ou de contato”.

Vernon & Clarke (2008) apresentaram uma definição bastante abrangente a partir da compilação de diversos trabalhos: “escarnitos são rochas silicáticas, de granulação grossa, metassomaticamente zonadas, que se desenvolvem entre rochas ricas em carbonatos (calcários, dolomitos e rochas carbonáticas ricas em Mg metamorfozadas) e rochas ricas em Al e Si (xistos, folhelhos, ou granitos ou outras rochas intrusivas), especialmente em ambientes de metamorfismo de contato, mas também em algumas situações de metamorfismo regional”.

Outro termo, *tactito* (*tactus* = tocar), foi inserido por Hess (1919) em seus estudos nos depósitos de tungstênio em Utah, EUA, nas Grouse Creek Mountains. Hess (1919) define o termo como “uma rocha de mineralogia mais ou menos complexa formada por metamorfismo de contato de calcários e dolomitos, ou outras rochas solúveis, na qual matéria externa proveniente do magma que intrude foi introduzida por soluções ou gases quentes. Isso não inclui a zona anexa de tremolita, wollastonita, e calcita”.

Os dois termos, escarnito e *tactito*, parecem nomear o mesmo tipo de rocha e apesar de muitos autores o utilizarem como sinônimos, Hess (1919) restringiu seu significado e considera como *tactito* a porção de mineralogia complexa gerada a partir do metassomatismo, com entrada de componentes provenientes de fonte externa, de rochas calcárias, dolomíticas, ou outras rochas reativas. Escarnito, por sua vez, é um termo mais amplo.

Meinert *et al.* (2005) afirmaram que o termo escarnito, apesar de ser utilizado por muitos com sentido genético restrito - considerando a formação de minerais calciossilicáticos a partir da reação de fluidos metassomáticos provenientes de uma intrusão no contato com uma rocha calcária -, era

utilizado originalmente com sentido descritivo baseado na mineralogia. Assim, Burt (1982), a partir de seu estudo sobre a evolução histórica da terminologia dos escarnitos, verificou que muitas das tentativas de incluir conceitos genéticos às definições formais geraram confusão. Então, Einaudi *et al.* (1981) sugeriram que o termo escarnito fosse utilizado apenas para descrições baseadas no conteúdo mineralógico sem implicações genéticas.

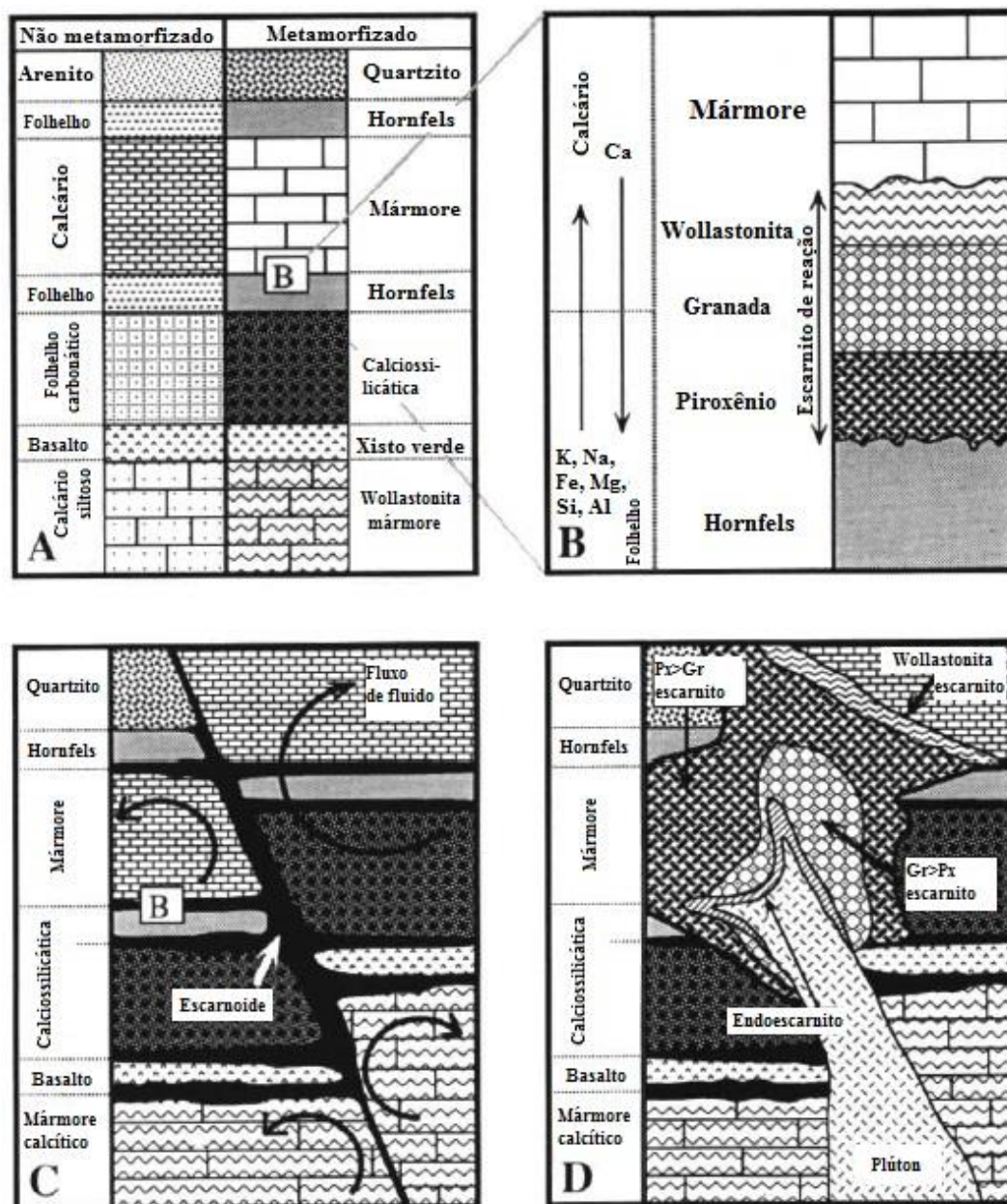
Dessa forma, existem diversas definições para o termo escarnito, cada uma com uma conotação genética específica, considerando processos metassomáticos ou metamórficos atuantes na formação do escarnito e/ou considerando seu protólito, a rocha carbonática ou a silicática. Segundo Meinert *et al.* (2005), apesar das definições serem específicas, existe uma continuidade entre a ocorrência exclusiva desses dois processos, metassomático e metamórfico, tanto conceitualmente quanto nas características de campo. Ainda de acordo com o autor supracitado, para todos os termos, a textura e a composição do escarnito resultante tendem a ser controladas pelo protólito.

Nos itens a seguir serão detalhados alguns dos termos mais utilizados na caracterização de diferentes tipos de escarnitos; sua evolução associada à plútons; e as diferentes associações mineralógicas.

### **3.3 – TIPOS DE ESCARNITOS**

As rochas calciossilicáticas de depósitos escarníticos possuem variados tipos de textura, composição e origem. Isso por que se formam em uma combinação complexa de rochas encaixantes, tais como rochas plutônicas, vulcânicas, carbonáticas e folhelhos (Einaudi & Burt 1982). Por isso utilizam-se diversos termos para distinguir os diferentes tipos, desde hornfels calciossilicático, gerado por metamorfismo, escarnito de reação, escarnóide, até o termo escarnito.

Hornfels calciossilicático é uma rocha de granulação fina que se forma por metamorfismo de rochas carbonáticas impuras (Figura 3.1 A). Essas rochas diferenciam-se dos escarnitos principalmente por não possuírem zoneamento metassomático, além das diferenças na morfologia, no tamanho de grão e na composição. Escarnitos possuem granulação grossa e são gerados em carbonatos relativamente puros por infiltração e difusão de fluidos metassomáticos que carregam elementos de fora (Einaudi & Burt 1982).



**Figura 3.1-** Tipos de escarnitos (modificado de Meinert 1992). (A) Metamorfismo em camadas de calcários e folhelhos intercaladas geram escarnitos de reação destacados em (B). (C) Escarnoides. (D) Escarnitos formados por infiltração.

Escarnitos de reação são pequenas zonas silicáticas, de escala centimétrica, produzidas a partir da troca de componentes por difusão (bimetassomatismo) entre camadas silicosas, como folhelhos ou *cherts*, e camadas carbonáticas intercaladas (Figura 3.1 B) (Burt 1974 *in* Vernon & Clarke 2008, e Einaudi & Burt 1982). Tal como os escarnitos s.s., os escarnitos de reação são zonados, mas não necessitam da entrada de componentes de fora da seção sedimentar para se formarem, de modo semelhante aos hornfels calciossilicáticos. Dessa forma, os escarnitos de reação podem ser

diferenciados dos escarnitos *s.s.* por estudo cuidadoso da composição mineral e das relações de campo, mas todas as gradações entre esses dois tipos são possíveis (Einaudi & Burt 1982).

Escarnoides são formados em rochas carbonáticas impuras por meio da transferência de massa entre camadas, também em pequena escala, pela circulação de um fluido em movimento (Figura 3.1 C) (Zharikov 1970). São caracterizados pela granulação fina, coloração clara, deficiência em Fe e por refletirem parcialmente a composição do protólito. Segundo Meinert *et al.* (2005), escarnoides são intermediários entre um escarnito de granulação grossa puramente metassomático e um hornfels calciossilicático exclusivamente metamórfico.

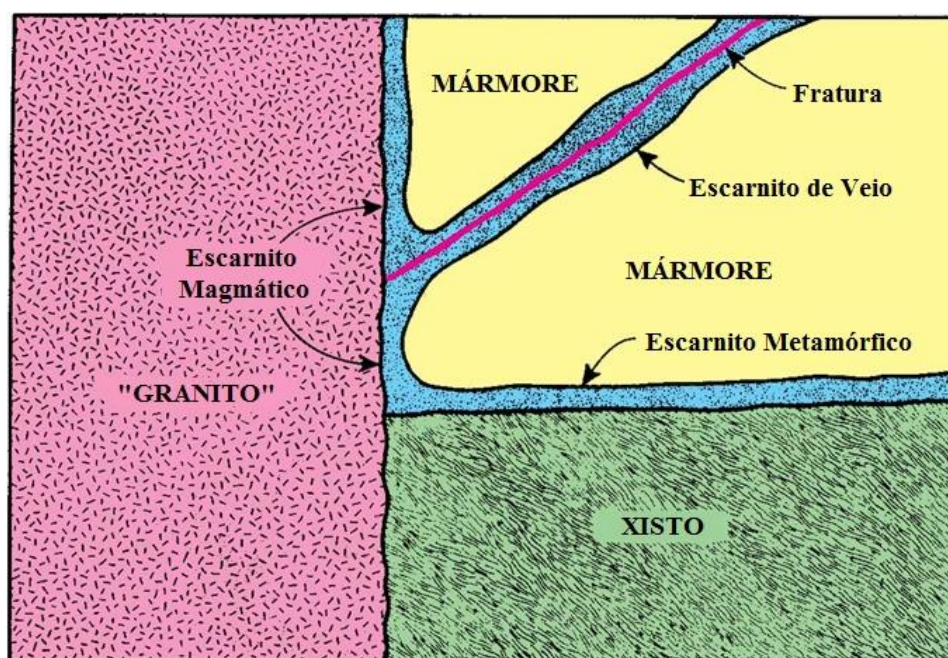
Escarnitos podem ser classificados de acordo com seu protólito pelos termos endoescarnito e exoescarnito (Figuras 3.1 D) (Einaudi *et al.* 1981, Meinert 1992). O primeiro indica desenvolvimento a partir da rocha silicática, que pode ocorrer tanto no contato com a encaixante carbonática quanto na interação com um possível xenólito capturado pelo magma, bem como a partir da entrada de fluidos provenientes da rocha carbonática na rocha silicática. O segundo, por outro lado, é utilizado para classificar escarnitos gerados a partir da rocha carbonática encaixante. Korzhinskii (1953 *in* Zharikov *et al.* 2007) introduziu um terceiro termo, *near-skarn rock*, para designar rochas com conteúdo mineralógico diferente do usual, ocorrendo não só silicatos de Ca, Fe e Mg, mas também feldspato ou escapolita e/ou feldspatóide. Essa mineralogia pode ocorrer na zona mais externa do endoescarnito ou na zona do exoescarnito mais próxima do corpo magmático original.

Segundo Einaudi & Burt (1982), os endoescarnitos são mais bem desenvolvidos onde os fluidos metassomáticos utilizam contatos intensamente fraturados e altamente permeáveis como condutos. Em locais mais profundos, onde os plútons são menos fraturados e a circulação de fluidos é mais restrita, são formadas zonas mais finas. Já em porções mais rasas, quando há formação de escarnitos no topo da câmara magmática, endoescarnitos não se desenvolvem. Dessa forma, os processos de infiltração são dominantes no desenvolvimento desse tipo de escarnito.

O zoneamento da mineralogia em endoescarnitos segue um padrão de progressivo ganho de Ca pela rocha silicática. Em condições relativas de redução a assembleia diagnóstica é piroxênio-plagioclásio, formada a partir da sequência biotita → anfibólio → piroxênio → (granada), em direção ao calcário. Há o desaparecimento simultâneo de K-feldspato e biotita, e a permanência de plagioclásio por todo o zoneamento, exceto em situações onde a granada se torna predominante (Einaudi & Burt 1982). Sob condições relativas de oxidação a assembleia epidoto-quartzo predomina sobre a piroxênio-plagioclásio (Liou 1973, Shimazaki 1980), além de ocorrer maior abundância de granada.

Exoescarnitos podem ser classificados, ainda, com base na composição da rocha carbonática original, que é frequentemente indicada pela mineralogia dominante. Escarnitos magnesianos se desenvolvem no contato com dolomitos e são compostos principalmente por forsterita, muitas vezes alterada para serpentina, associada a diopsídio, calcita e espinélio. Escarnitos cálcicos são gerados no contato com calcários e sua mineralogia característica dominante é especialmente formada por granada e piroxênio (Einaudi *et al.* 1981).

Outra subdivisão para os escarnitos é apresentada por Kerrick (1977) com base nos ambientes geológicos de formação, a saber: magmáticos, de veio e metamórficos (Figura 3.2). Os escarnitos magmáticos formam-se no contato entre rochas ígneas e mármore. Os escarnitos de veio são gerados em fraturas ou pequenos diques em mármore. Os escarnitos metamórficos se formam no contato entre rochas carbonáticas e silicáticas, geralmente envolvendo camadas sedimentares originais. Os dois primeiros derivam de metassomatismo por infiltração. Já no último, a difusão é o principal processo de formação do escarnito.



**Figura 3.2-** Os três principais tipos de escarnitos segundo Kerrick (1977) (modificado de Winter 2010).

### 3.4 – EVOLUÇÃO

O desenvolvimento de escarnitos associados a plútons é apresentado por Meinert (1992) como uma sequência de estágios relacionados à colocação do plúton (*emplacement*), à cristalização, à alteração e ao resfriamento, e o consequente metamorfismo, metassomatismo e alteração retrógrada

das rochas encaixantes (Figura 3.3). Esse, porém, é um modelo geral. As características e os tipos de escarnitos formados dependerão dos aspectos geológicos de cada ambiente.

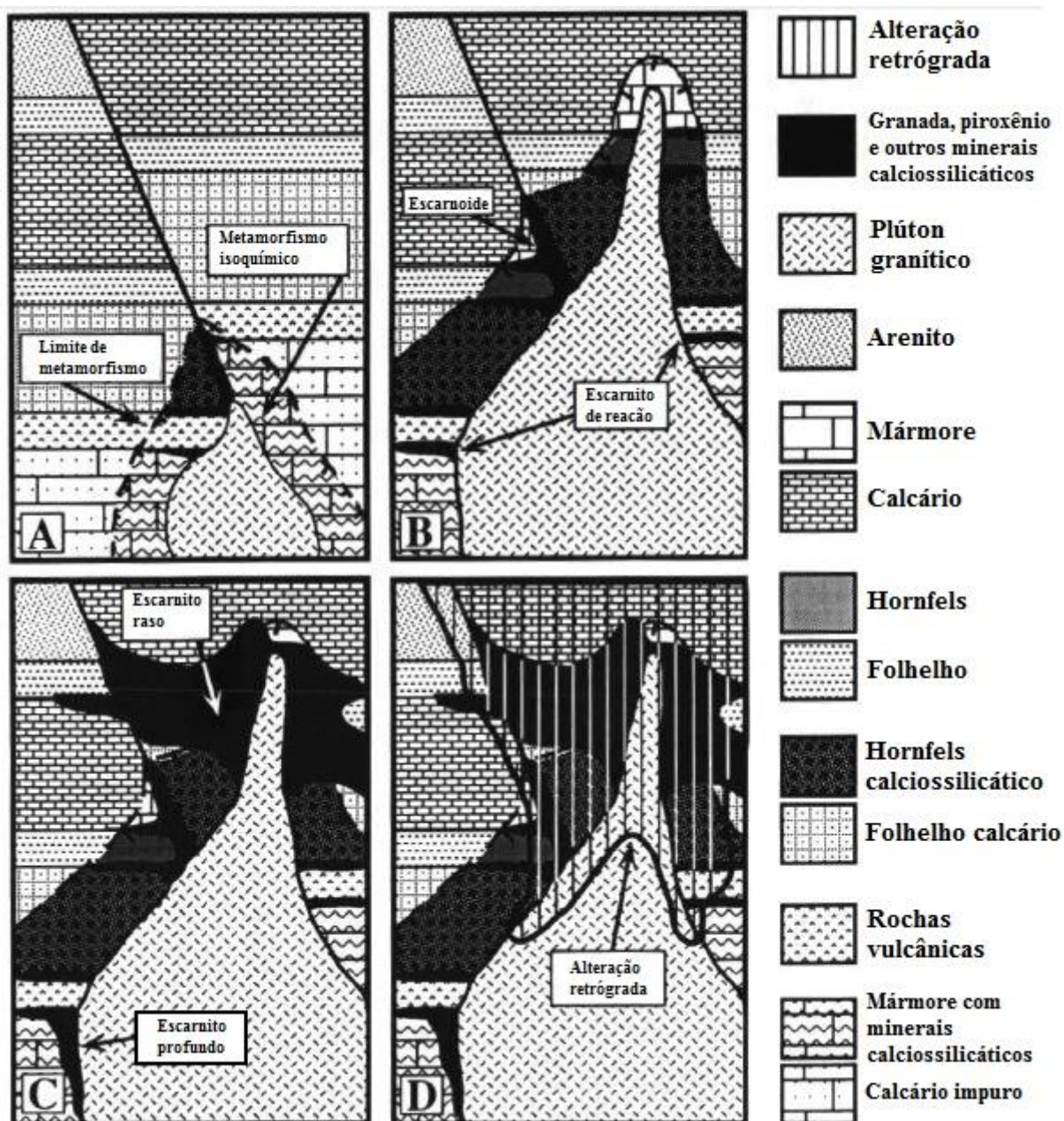
Em um primeiro momento, a intrusão provoca o metamorfismo das rochas sedimentares encaixantes devido ao aumento da temperatura proporcionado pelo magma (Figura 3.3 A), com geração de hornfels calciossilicático. A partir daí, formam-se os escarnitos de reação e os escarnoides, por bimetassomatismo e por circulação de fluidos, respectivamente (Figura 3.3 B). As rochas da sequência se tornam mais fraturadas e, portanto, mais propensas à infiltração e circulação de fluidos dos próximos estágios da evolução.

O metamorfismo nas rochas encaixantes é mais extenso em temperaturas características de grande profundidade do que nas porções mais rasas do sistema (Figura 3.3 B). Por outro lado, a progressiva percolação de fluidos provenientes da intrusão, que resulta em nova geração de escarnitos (Figura 3.3 C), gera auréolas metassomáticas menores em profundidade, enquanto que o processo de escarnitização no topo do sistema alcança maiores extensões que o metamorfismo.

As temperaturas do metamorfismo e metassomatismo foram calculadas em 400°-800° C por Kwak (1986), acima de 1200°C por Wallmach & Hatton (1989), mas tipicamente permanecem entre 600° e 800° C segundo Meinert *et al.* (2005).

Por fim, ocorre retrometamorfismo das fases minerais calciossilicáticas, tanto metamórficas quanto metassomáticas, causado pelo resfriamento do plúton e pela possível circulação de água meteórica oxigenada (Figura 3.3 D).





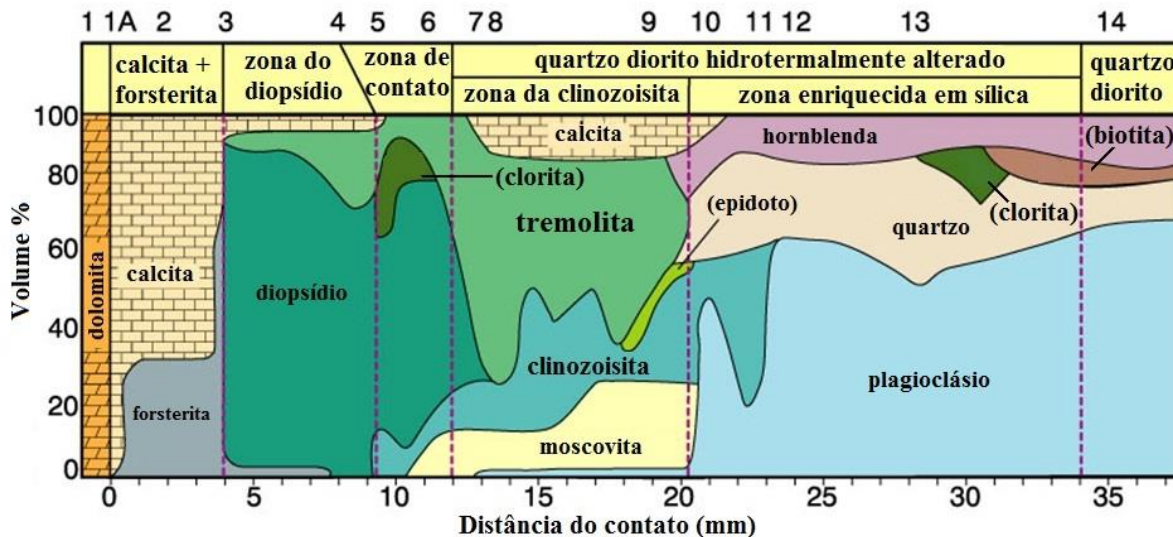
**Figura 3.3-** Evolução do desenvolvimento de escarnitos associados a plútons (modificado de Meinert 1992).

### 3.5 – MINERALOGIA

Muitos dos minerais gerados nos escarnitos são típicos formadores de rocha, como quartzo e calcita, outros são menos abundantes, e muitos possuem variadas composições que podem fornecer informações importantes a respeito do ambiente de formação. Os minerais mais comuns em escarnitos são granada, piroxênio, olivina, piroxenoides (rodonita e wollastonita), anfibólio, epidoto, plagioclásio e escapolita. Alguns mais raros são humita, periclásio, flogopita, talco, serpentina e brucita, além de minerais ricos em Sn, B, Be, e F, que são ainda mais restritos (Meintert 1992).

A primeira descrição sistemática das variações mineralógicas nos escarnitos foi feita por Zharikov (1970), que usou equilíbrio de fase, compatibilidades minerais e variações composicionais em soluções sólidas para descrever e prever assembleias minerais características para diferentes tipos de escarnitos. Burt (1972) (*in* Meinert 1992) e Einaudi *et al.* (1981), a partir da extensão dos estudos do autor supracitado, incluíram uma ampla variedade de tipos de depósitos e suas variações mineralógicas. Assim, os principais minerais utilizados para classificação de escarnitos são granada, piroxênio e anfibólio, pois ocorrem em todos os tipos de escarnitos e apresentam grande variabilidade composicional.

Um exemplo de zoneamento típico de rochas metassomatizadas foi descrito por Frisch & Helgeson (1984) em escarnitos do tipo magmático e de veio formados em mármores dolomíticos associados a quartzos diorito nos Alpes Italianos. Os autores verificaram que as zonas metassomáticas não são monomineralógicas, mas comumente associações de dois ou mais minerais. Os minerais observados compõem cinco zonas, a partir do mármore dolomítico até o quartzos diorito: (1) calcita + forsterita; (2) diopsídio; (3) diopsídio + tremolita + clinozoisita + clorita, na zona de contato; (4) clinozoisita ± plagioclásio; e (5) zona enriquecida em sílica (Figura 3.4).



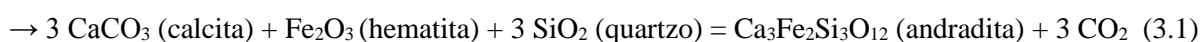
**Figura 3.4-** Zonas minerais desenvolvidas no contato entre quartzos diorito e mármore dolomítico (modificado de Winter 2010, Frisch & Helgeson 1984).



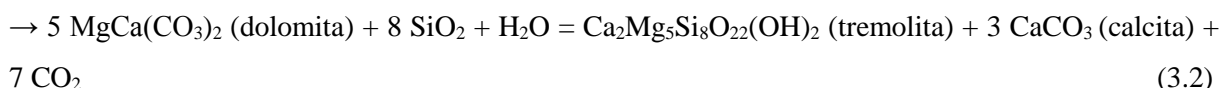
### ***Principais reações minerais***

Algumas das principais reações responsáveis pela geração de minerais típicos de escarnitos, como granada, anfibólio, piroxênio, olivina e wollastonita são apresentadas neste item. A formação desses minerais envolve diversas reações de desvolatilização e dependem não só da pressão, da temperatura, e da composição da rocha, mas também da composição da fase fluida. Dessa forma, as reações listadas a seguir são representações simplificadas das possíveis formas de geração das fases minerais de escarnitos.

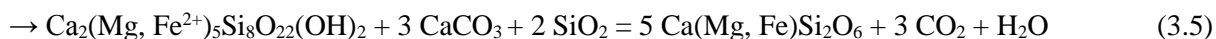
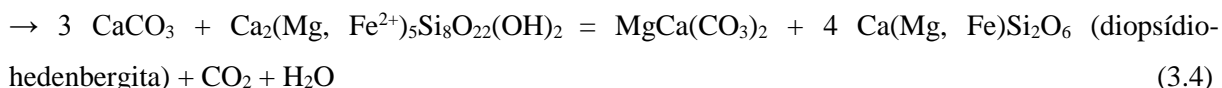
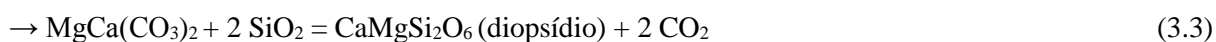
A granada mais comum associada aos escarnitos metassomáticos é a andradita, que pode ser gerada a partir da reação (3.1) (Deer *et al.* 1992):



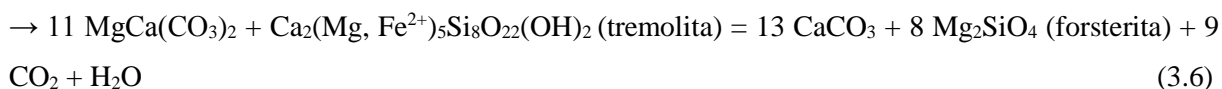
O anfibólio, comumente tremolita, pode formar-se a partir da reação (3.2) entre dolomita e quartzo (Winter 2010):



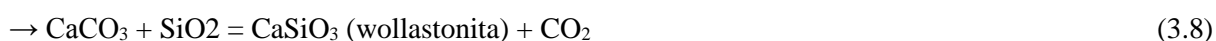
O piroxênio, cuja composição mais comum nessas rochas é a série diopsídio-hedenbergita, pode aparecer a partir da reação entre dolomita e quartzo (3.3), calcita e tremolita (3.4), e tremolita, calcita e quartzo (3.5) (Winter 2010):



Olivina, de composição forsterítica, pode ser gerada a partir de duas reações envolvendo dolomita, uma com participação de tremolita (3.6), e outra com diopsídio (3.7) (Winter 2010):



Por fim, a formação de wollastonita, que é característica de alto grau, é favorecida no metamorfismo de contato e no metassomatismo, pois em pressões baixas, típicas desses dois processos, pode ocorrer em temperaturas mais baixas. A reação entre calcita e quartzo (3.8) gera wollastonita (Deer *et al.* 1992, Winter 2010):





## CAPÍTULO 4

# PETROGENESIS AND AGE OF SKARNS ASSOCIATED WITH FELSIC AND METAMAFIC DYKES FROM THE PARAÍBA DO SUL COMPLEX, SOUTHERN ESPÍRITO SANTO STATE<sup>1</sup>

---

**Abstract:** This paper concerns the study of petrography, mineral chemistry and geochronology of skarns generated at the contact of marbles of the Paraíba do Sul Complex with felsic and metamafic dykes, in southern Araçuaí orogen, in Cachoeiro de Itapemirim, Vargem Alta and Castelo municipalities. The marbles were metamorphosed under conditions of the granulite facies during the syn-collisional orogenic phase. Metamafic dykes are composed of amphibolites and hornblende granofels, while felsic dykes consist of either alkali-feldspar granite, monzogranite or syenogranite. Skarns associated with the metamafic and granitic dykes are composed of two zones and three zones, from marble to dyke, respectively: carbonate + olivine zone, diopside + hornblende zone; and carbonate + tremolite zone, diopside zone, scapolite + diopside zone. The variation of mineral chemical compositions along the zones suggests introduction of Mg and Ca from the marbles, Fe from the metamafic dykes and Na from the granites. The presence of spinel in the metamafic dykes and their skarns indicate that both were metamorphosed under granulite facies during the 580-560Ma syn-collisional phase. U-Pb zircon geochronology (LA-ICP-MS) of a granitic dyke resulted in a crystallization age of ca. 530 Ma, compatible with the post-collisional phase, which suggests that its skarns are therefore younger than skarns associated with the syn-collisional metamafic dykes.

**Keywords:** Skarns; Petrogenesis; Geochronology; Paraíba do Sul Complex

**Resumo:** Este trabalho apresenta o estudo de petrografia, química mineral e geocronologia de escarnitos gerados no contato de mármore do Complexo Paraíba do Sul com diques metamáficos e félsicos, no sul do orógeno Araçuaí, nos municípios de Cachoeiro de Itapemirim, Vargem Alta e Castelo. Os mármore foram metamorfizados sob condições de fácies granulito durante a fase orogênica sin-colisional do orógeno neoproterozoico Araçuaí. Os diques metamáficos são compostos por anfíbolitos e hornblenda granofels, enquanto os diques félsicos consistem de álcali-feldspato granito, monzogranito ou sienogranito. Escarnitos associados com diques metamáficos e graníticos são compostos por duas e três zonas mineralógicas do mármore ao dique, respectivamente: zona carbonato + olivina, zona diopsídio + hornblenda; e zona carbonato + tremolita, zona diopsídio, e zona escapolita + diopsídio. A variação da composição mineral ao longo das zonas sugere introdução de Mg e Ca dos

---

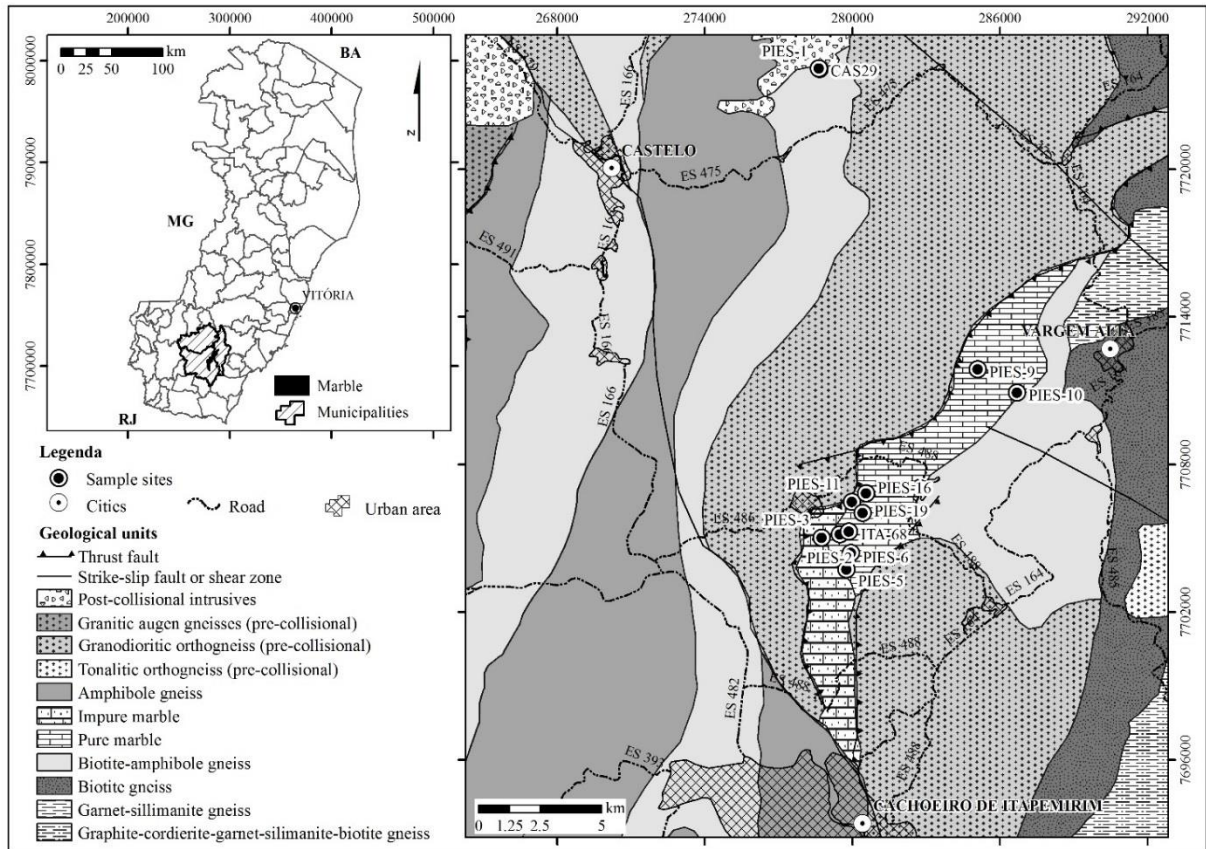
<sup>1</sup> Artigo submetido em 14/07/2016 na Brazilian Journal of Geology. Autores: Raissa Beloti de Mesquita, Hanna Jordt-Evangelista, Gláucia Nascimento Queiroga, Edgar Batista de Medeiros Junior, Ivo Antônio Dussin.

mármore, Fe dos diques metamáficos e Na dos granitos. A presença de espinélio nos diques metamáficos e em seus escarnitos indica que ambos foram metamorfizados sob condições de fácies granulito durante a fase sin-colisional do orógeno (580-560Ma). A geocronologia U-Pb via LA-ICP-MS em zircões de um dique granítico resultou em uma idade de cristalização de ca. 530 Ma, compatível com a fase pós-colisional do orógeno Araçuai, o que sugere que seus escarnitos são, portando, mais novos que os escarnitos associados com os diques metamáficos sin-colisionais.

**Palavras-chave:** Escarnitos; Petrogênese; Geocronologia; Complexo Paraíba do Sul

#### 4.1 – INTRODUCTION

The southern region of the Espírito Santo State in Brazil stands out for the exploitation of dimension stones, mainly of marble. The marble quarries are distributed in a lens-shaped body that occurs in Cachoeiro de Itapemirim and Vargem Alta municipalities, outcropping also in smaller bodies in Castelo (Fig. 4.1). Metamafic dykes of amphibolite and felsic dykes of granite are intruded in these occurrences of marble. In general, the felsic dykes do not show evidences of deformation and metamorphism. The metamafic dykes, in contrast, were intensely deformed, metamorphosed and transformed into amphibolite. Skarns were formed at the contacts between the dykes and the marble and show zones with distinct mineralogical compositions due to migration of chemical components because of the chemical contrast caused by the distinct compositions of the lithotypes. The purpose of the detailed study of the petrography, mineral chemistry and geochronology of the skarns at the contact between the marbles and the metamafic and felsic dykes is to provide information on the age and on the metamorphic/metasomatic processes that led to the skarn formation.



**Figure 4.1-** Geographic location and geological map of the Cachoeiro de Itapemirim, Vargem Alta and Castelo regions, with the location of the collected samples (modified from Vieira 1997).

## 4.2 - GEOLOGICAL SETTING

The study region belongs to the crystalline core of the Araçuaí orogen composed of rocks related to the Paraíba do Sul Complex, besides pre-collisional and post-collisional intrusive rocks (Fig. 4.1). The Araçuaí orogen comprehends the Araçuaí fold belt and the high-grade crystalline core. To the west the Araçuaí orogen is limited by the São Francisco Craton (Almeida 1977), and to the east by the Atlantic coast. This orogen and the West Congo Belt that is situated on the western border of the African Congo Craton, makes up the Brasiliano/Pan-African system of orogens of West Gondwana (Porada 1989, Pedrosa-Soares et al. 1992) referred in the literature as the Araçuaí-West Congo orogen.

The Paraíba do Sul Complex was subdivided by Vieira (1997) into nine units that comprise a metasedimentary sequence at the base and a metavolcano-sedimentary sequence on the top. The units embrace gneisses with intercalations of calc-silicate rocks, quartzites, amphibolites and marbles. The sediments of this Complex were deposited in a back-arc basin with a maximum depositional age of 619 Ma (Medeiros Júnior 2016). The metamorphic event that affected the Complex is correlated to the syn-collisional stage of the edification of the Araçuaí orogen between 580 and 560 Ma (Pedrosa-Soares et al. 2001, 2007).

The pre-collisional gneissic rocks correspond to the G1 Suite of Pedrosa-Soares et al. (2007) formed between ca. 630 and 580 Ma. They comprehend amphibolite facies, calc-alkaline granitic to tonalitic orthogneisses.

The post-collisional intrusive rocks are associated with the G5 Suite, generated between 520 and 490 Ma (Söllner et al. 1991, Noce et al. 1999 in Pedrosa-Soares & Wiedemann-Leonardos 2000). They comprehend mainly rocks of granitic composition and subordinately mafic rocks (Vieira 1997).

The main occurrence of marble in the region of Cachoeiro de Itapemirim consists of a lens-shaped body that extends for at least 25 km in northeast–southwest direction with a width of about 4 km. Another occurrence is located northwest of the main lens, in the region of Castelo. Paragneisses of the Paraíba do Sul Complex and pre-collisional granodioritic orthogneisses also occur in the study area. Outstanding expositions can be observed in the marble quarries.

The marble, is in general very pure, being composed mainly of dolomite and of rare calcitic layers and lenses. Locally, it shows bands rich in silicate minerals that present a NE-SW foliation dipping to the SE, besides west-vergent folds and boudins (Oliveira et al. 2012).

The mineralogy of the marble, its silicate portions, the granitic and metamafic dykes as well as the skarnitic zones were described by Jordt-Evangelista & Viana (2000) and Oliveira (2012) in the region of Cachoeiro de Itapemirim. Because of the rare presence of spinel, the marble and the skarns generated at the contact with the metamafic dykes were formed under granulite facies conditions and were partially affected by retrometamorphic transformations (Jordt-Evangelista & Viana 2000).

#### **4.3 - MATERIALS AND METHODS**

Representative samples of the different lithotypes were collected from ten outcrops (Fig. 4.1), of which 47 thin sections were made. In addition, ten thin sections from Medeiros Júnior (2016) (ITA-68 and CAS29) and ten thin sections from Oliveira (2012) (ESC) were used.

The thin sections were described on transmitted and reflected light microscope at the Departamento de Geologia (DEGEO) of Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) and at Laboratório de Análises Minerais (LAMIN) of Superintendência Regional de Manaus do Serviço Geológico do Brasil (CPRM). Quantitative and semi-quantitative analyses of mineral chemistry were obtained using the electron microprobe (EMP) Jeol Superprobe JXA-8900RL, at 15 kV and a beam current of 20 nA, at the Centro de Microscopia of Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), and the scanning electronic microscope (SEM) Jeol JSM-6010LA with energy dispersive spectrometer

(EDS) attached, at 20 kV and spot size of 70, at the Laboratório de Microanálises of DEGEO/UFOP. The data of mineral chemistry were treated with Minpet® software version 2.02 (Richard 1995).

U-Pb geochronology by laser ablation-ICP-MS (LA-ICP-MS) analyses was performed on zircon grains from a granitic dyke sample. The zircon concentrate was obtained at the Laboratório de Preparação de Amostras para Geoquímica e Geocronologia (LOPAG) of DEGEO/UFOP using conventional jaw crusher, milling, manual panning, heavy liquids separation and magnetic-Frantz isodynamic separator. Subsequently, the zircons were handpicked under binocular microscope and mounted on an epoxy disk. The mount was polished and imaged under cathodoluminescence, using a scanning electronic microscope Quanta-250-FEI with cathodoluminescence detector of Oxford Instruments Co. at the Laboratório Multiusuário de Meio Ambiente e Materiais (MULTILAB) of Universidade do Estado do Rio de Janeiro. The laser ablation-ICP-MS (LA-ICP-MS) analyses were performed using an Agilent 7700 Q-ICP-MS and a 213 nm New Wave laser at the Laboratório de Geoquímica Isotópica of DEGEO/UFOP (see Romano et al. 2013 and Takenaka et al. 2015 for details on the instrumentation and methodology). The standard M127 zircon (Nasdala et al. 2008) was used during the runs. The relevant isotopic ratios were calculated using the data reduction software Glitter (van Achterbergh et al., 2001) and the U-Pb diagrams were produced using the software Isoplot 3.75 (Ludwig, 2012).

## **4.4 - FIELD AND PETROGRAPHIC ASPECTS**

### **4.4.1 - Metamafic Dykes**

The metamafic rocks occur as 7cm to 1.5m wide dykes and lens-shaped bodies that are stretched parallel to the marble foliation. The dykes are intensely deformed, boudinated, folded, disrupted and metamorphosed (Fig. 4.2A). They are composed of amphibolite and hornblende granofels. The amphibolite is dark gray to black, fine-grained, and the mafic minerals are oriented parallel to the regional foliation. The hornblende granofels is black, fine-grained and does not show foliation. Usually, there are phlogopite-rich films along the borders of the dykes, in some cases the dyke seems to be completely transformed into this mineral. Garnet and pyroxene porphyroblasts occur in the largest dykes.

The amphibolite consists essentially of pargasite (50 to 60vol%) and plagioclase (30 to 40%) (Fig. 4.2B), with minor amounts of biotite (3 to 15%) and opaque minerals (mainly pyrrhotite) (2 to 5%). Titanite, apatite, zircon and rare clinopyroxene occur as accessories. Sericite, epidote, carbonate, chlorite and calcic scapolite (see mineral chemistry) occur as secondary minerals. Pargasite (see mineral chemistry) is subidioblastic to idioblastic and presents greenish to brownish pleochroism. Plagioclase occurs as xenoblastic and sometimes porphyroblastic grains that display interlobate to

polygonal contacts and intense sericitization, saussuritization and scapolitization (Fig. 4.2B). Often, it presents usually well defined concentric extinction, due to compositional zoning. Brownish to reddish biotite can be poikiloblastic with inclusions of plagioclase, scapolite, opaque minerals and amphibole. The main opaque mineral is pyrrhotite, subordinately also chalcopyrite.

The hornblende granofels is granoblastic, composed of pargasitic to tschermakitic hornblende (99 to 100vol%), and scarce phlogopite, pyrrhotite and spinel. The amphibole is weakly pleochroic in shades of brown and yellow-brown. Rarely, green spinel is found associated with phlogopite.

#### **4.4.2 - Felsic Dykes**

The felsic dykes and sills are 10 cm to 2 m wide. Generally, they do not show any evidence of deformation (Fig. 2C and D), but dykes showing some foliation were rarely observed.

The felsic dykes consist of alkali-feldspar granite, monzogranite and syenogranite. The syenogranite presents some metamorphic overprint but still preserves relicts of the igneous texture.

The largest of the studied skarns, 1.5m wide, was found at the contact of an alkali-feldspar granite. This granite is composed of 75vol% of alkali-feldspar, 20% quartz, 2% plagioclase, 2% clinopyroxene (hedenbergite, see mineral chemistry) and 1% of titanite, biotite, opaque minerals, allanite, apatite and zircon. Typically, igneous tabular feldspars are observed (Fig. 2E). They may display a poikilitic texture with apatite and pyroxene inclusions. Quartz with undulatory extinction is an evidence of incipient deformation. Alkali-feldspar is perthitic and presents Tartan and Carlsbad twinning. Usually this feldspar is partially altered into sericite and carbonate. Subhedral tabular plagioclase grains have a concentric extinction due to compositional zoning. Light green hedenbergite presents partial substitution by amphiboles.

The monzogranite presents anhedral granular and inequigranular seriate texture, with tabular plagioclase. It is composed of 25-40vol% quartz, 15-25% plagioclase, 15-35% alkali-feldspar and less than 1% of amphibole, clinopyroxene, biotite, sericite, titanite, apatite, garnet, zircon, monazite, epidote, Fe-Mg chlorite and opaque minerals. Quartz may show undulatory extinction. Plagioclase presents concentric extinction due to chemical zoning. It may be partially replaced by sericite, epidote and carbonate. Alkali feldspar is commonly perthitic, has Tartan twinning and incipient sericitization. Amphibole is strongly pleochroic from olive-green to brownish-green, which is characteristic of hornblende. It may be partially replaced by biotite and carbonate. Fe-Mg chlorite may occur as alteration of biotite.

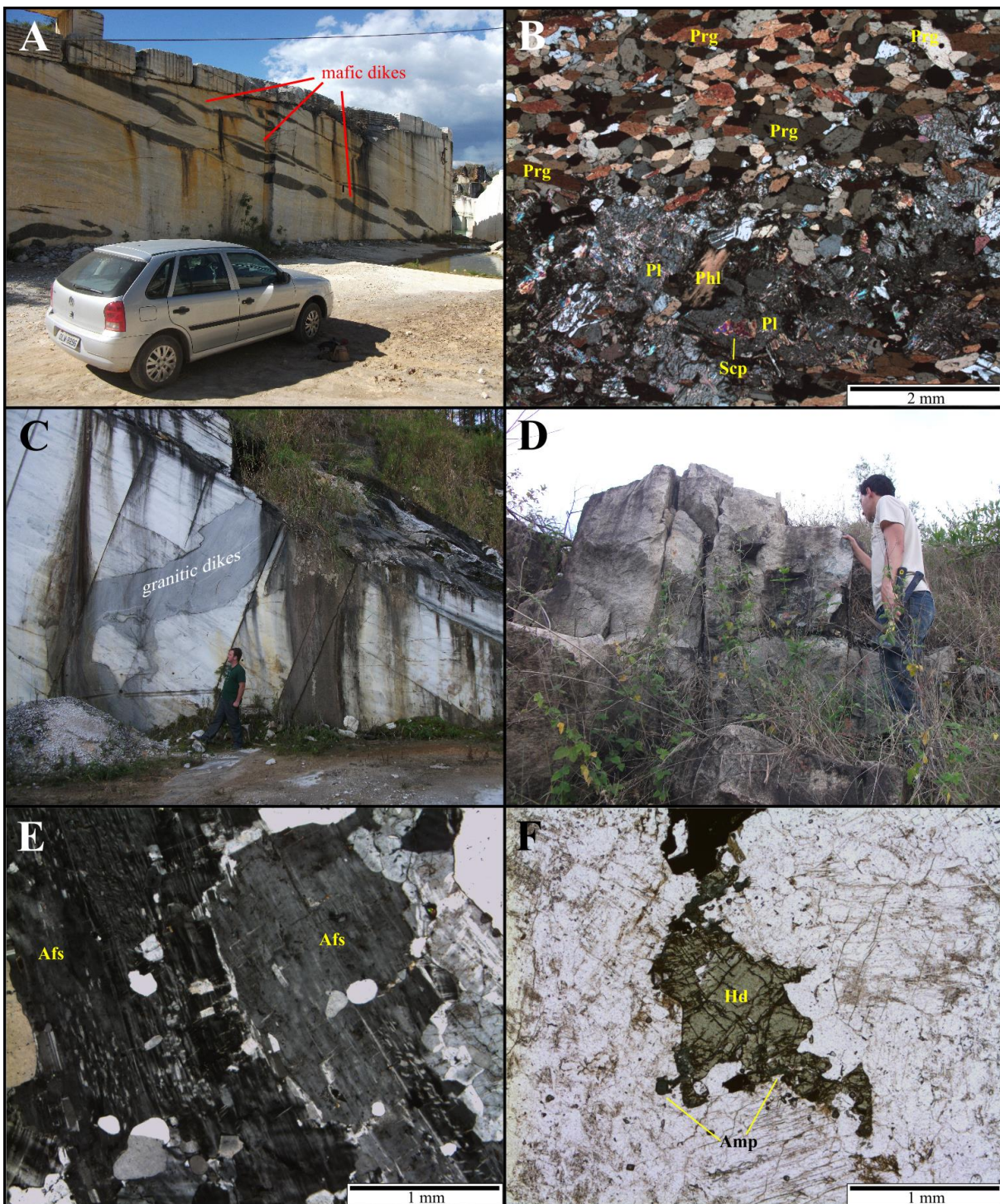


The syenogranite is distinguished from the other granites by the preferential orientation of biotite and hornblende. It is composed of 25-30vol% quartz, 35-50% alkali feldspar and 5-15% plagioclase, biotite (up to 5%), hornblende (up to 3%), clinopyroxene (up to 2%), and traces of titanite, garnet and zircon. Sericite, chlorite, epidote and carbonate may occur as secondary minerals. Quartz is granular and may be stretched parallel to the mafic mineral orientation. Undulatory extinction and dynamic recrystallization by subgrain rotation and by boundary migration occur as an evidence of deformation. Perthitic alkali feldspar is often tabular-shaped. It presents Tartan and Carlsbad twinning and, frequently, alteration to sericite. Plagioclase is anhedral to subhedral, sometimes tabular-shaped, and may present concentric extinction. Alteration to sericite and epidote usually occurs. Clinopyroxene is weakly pleochroic in shades of light green to colorless and may occur partially replaced by hornblende. Hornblende is pleochroic from olive-green to brownish-green. Biotite is dark brown, may replace hornblende and be replaced by chlorite.

#### **4.4.3 – Marble**

The marble is white with pink, green, blue and gray portions. The foliation has usually a NE-SW direction dipping to SE that is marked by variations in the grain size. Impurity levels also mark the foliation and may be often folded. There are coarse to very coarse-grained pockets of recrystallized calcite.

In thin section, the marble presents fine to medium-grained granoblastic texture. It is composed essentially of carbonates, olivine is rarely found. Clinopyroxene, phlogopite, scapolite and humite occur as accessory minerals, rarely, also spinel and talc. The carbonates are dolomite and subordinately calcite. Exsolution of blebs and lamellae of dolomite can be found in calcite grains. Olivine may be partially replaced by tremolite and serpentinization is common.



**Figure 4.2**– Photographs and photomicrographs of dykes: A – deformed metamafic dykes (PIES-6); B – photomicrograph of amphibolite (PIES-2F2) C – granitic dyke (PIES-10); D – outcrop of alkali-feldspar granite; E – photomicrograph of alkali-feldspar granite with tabular alkali feldspar (XPL); F - photomicrograph of alkali-feldspar granite with hedenbergite with marginal substitution by amphibole (PPL). Pargasite (Prg), plagioclase (Pl), phlogopite (Phl), scapolite (Scp), alkali feldspar (Afs), hedenbergite (Hd), amphibole (Amp). XPL: crossed polarized light; PPL: plane polarized light.

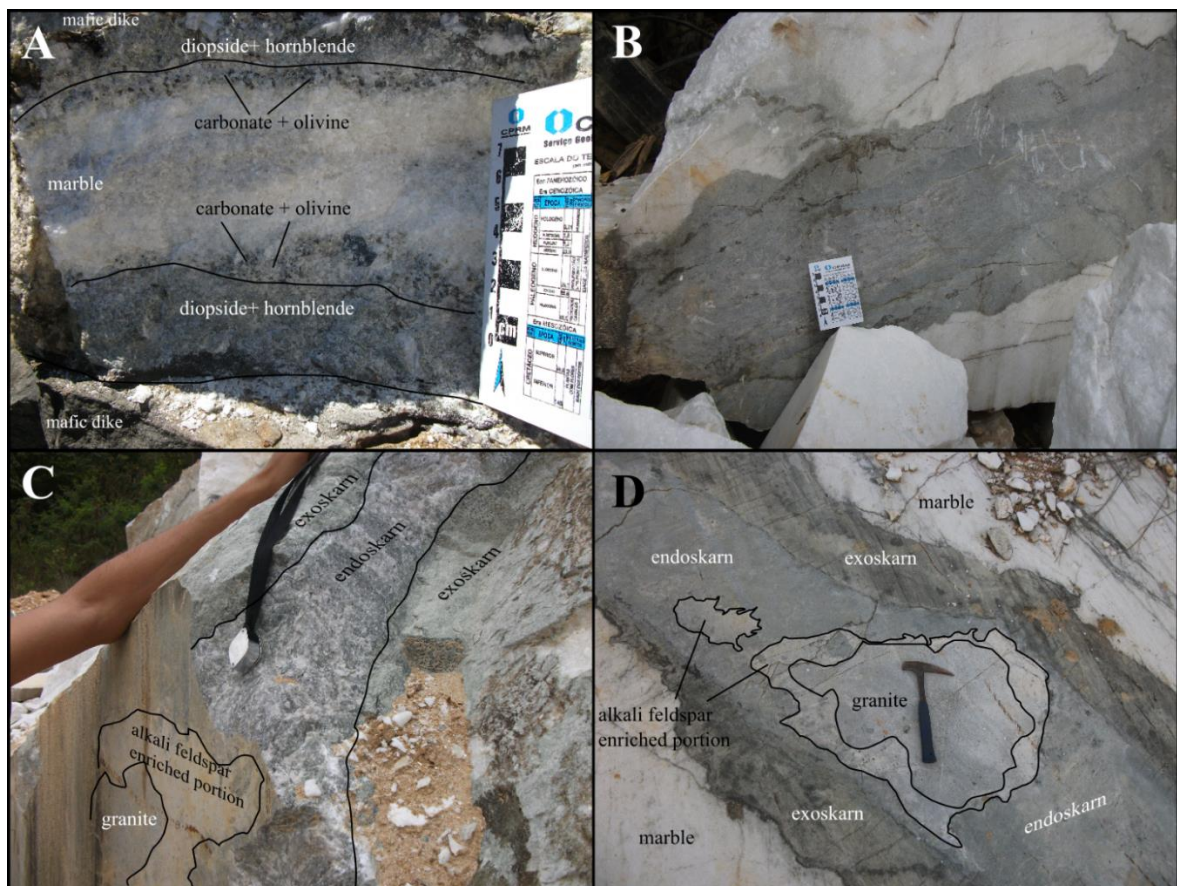


#### 4.4.4 - Skarns

Two main types of skarns were identified in the study area where one of them is associated with the metamafic dykes and the other one is associated with the felsic dykes.

The skarns related to metamafic dykes are centimeter to decimeter wide; their main mineralogy can be depicted from Fig. 4.3A. The skarn zones are irregular and enter to the dyke as well as to the marble.

The skarns related to felsic dykes can vary from few millimeters to few centimeters, exceptionally reaching 1.5m in width (Fig. 4.3B, 4.3C and 4.3D). Thinner dykes can be almost completely transformed into skarn (Fig. 4.3B). The largest skarn studied is composed of distinct mineralogical zones with well-marked or reentrant contacts. A dark green zone classified in the field as exoskarn, occurs attached to the marble, and another greyish zone classified as endoskarn, occurs attached to the granite (Figs. 4.3C and 4.3D).



**Figure 4.3**– Photographs of the skarns: A – skarn associated with two metamafic dykes, one on the upper and the other on the lower portion of the photo (PIES-5); B – granitic dyke transformed into skarn (PIES-1); C and D – mineralogical zones associated with the alkali-feldspar granite (PIES-1).

### ***Skarns associated with metamafic dykes***

Two types of skarns, related to amphibolite and hornblende granofels, were selected for a detailed description of the different mineralogical zones.

#### **Skarn associated with amphibolites**

The skarn associated with the amphibolite dyke has the following mineralogical zones, from marble to amphibolite (Fig. 4.4A): *carbonate + olivine* and *diopside + hornblende*. These zones are irregular with indentations between them and also with the marble and the dyke.

The *carbonate + olivine* zone is about 1 cm wide and is composed of 80-90vol% carbonate, 10-15% olivine and 5% tremolite, with rare phlogopite. Clino-humite can occur in association with olivine. Carbonate is dolomite and lesser calcite, this last one may present exsolution of blebs of dolomite. Olivine is commonly surrounded by dolomite and tremolite which may be intergrown with vermiform dolomite (Fig. 4.5A). Replacement by serpentine and iddingsite is common. (Fig. 4.5A, 4.5B). Olivine is classified as chrysolite (see mineral chemistry). Diopside can occur in this zone surrounding olivine (Fig. 4.5A), evidencing the infiltration of silica during the skarn generation.

The *diopside + hornblende* zone is about 1.5cm wide being composed of 35-80vol% of diopside, 10-20% amphibole and 10-40% carbonate. Phlogopite reaches up to 5%, apatite and titanite are accessory minerals. Diopside (Fig. 4.5C) occurs as poikiloblastic grains with inclusions of carbonate, actinolite and phlogopite, and smaller granoblastic grains as inclusions in hornblende. Amphibole (Fig. 4.5D) is pleochroic in shades of bluish green-brownish green-yellowish brown that become more intense closer to the amphibolite. Commonly, the grains have compositional zoning (Fig. 4.5D) with strongly pleochroic cores of Mg-hornblende and edenite, and weakly pleochroic borders of actinolite (see mineral chemistry). Carbonate occurs as inclusion as well as dispersed between the other minerals.

#### **Skarn associated with the hornblende granofels**

The skarn associated with the hornblende granofels comprises only one mineralogical zone with few millimeters in width (Fig. 4.4B): *carbonate + olivine*. This zone is composed of 80vol% of carbonate, 10% olivine, 5% amphibole and 5% phlogopite and Mg-chlorite. Spinel also occurs in an amount of less than 1%. Carbonate was identified as dolomite and calcite. Olivine and spinel were formed closer to the marble, while Mg-hornblende, Mg-chlorite and phlogopite occur closer to the dyke. Olivine is xenoblastic and is partially altered to serpentine and iddingsite (Fig. 4.5E). The grains

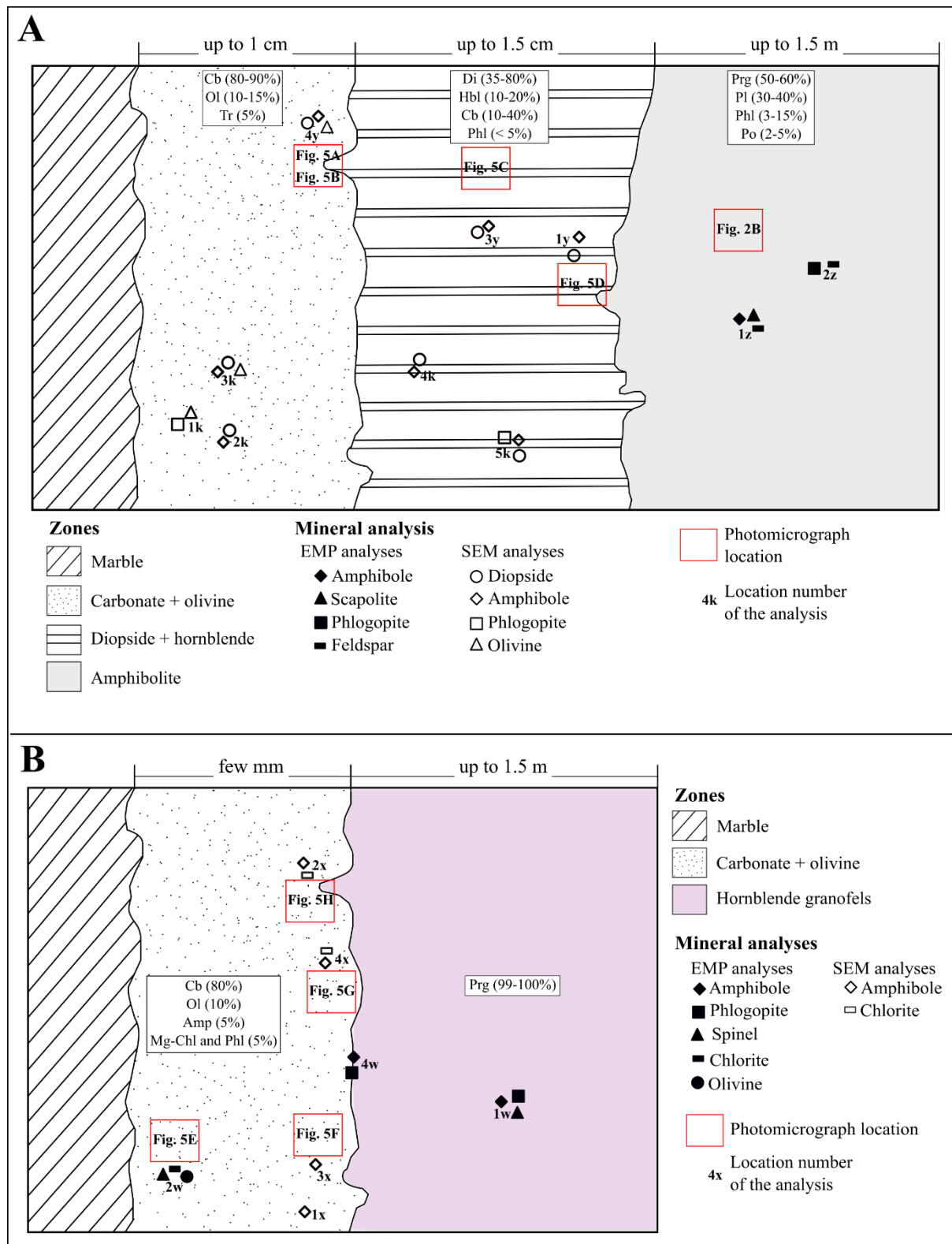
are partially to totally replaced by tremolite (Fig. 4.5F) and surrounded by dolomite. Tremolite is commonly intergrown with vermiform dolomite. Spinel (pleonaste, see mineral chemistry) is partially replaced by Mg-chlorite (Fig. 4.5E). Mg-hornblende, occasionally intergrown with carbonate and Mg-chlorite, is larger near the contact with the dyke (Fig. 4.5F). Mg-chlorite may constitute radial aggregates (Fig. 4.5F). Phlogopite is colored in shades of orange. It occurs associated with Mg-chlorite near the dyke contact (Fig. 4.5H) and with carbonate in the dyke.

### *Skarn associated with felsic dykes*

The skarns associated with the monzogranite and syenogranite dykes are about few millimeters to few centimeters in width. They are composed mainly of diopside and scapolite, sometimes also phlogopite, amphibole, epidote and titanite. Near the marble, the skarn is composed of diopside, which can be replaced by hornblende or colorless amphibole and carbonate. Poikiloblastic amphibole with diopside inclusions can also be found.

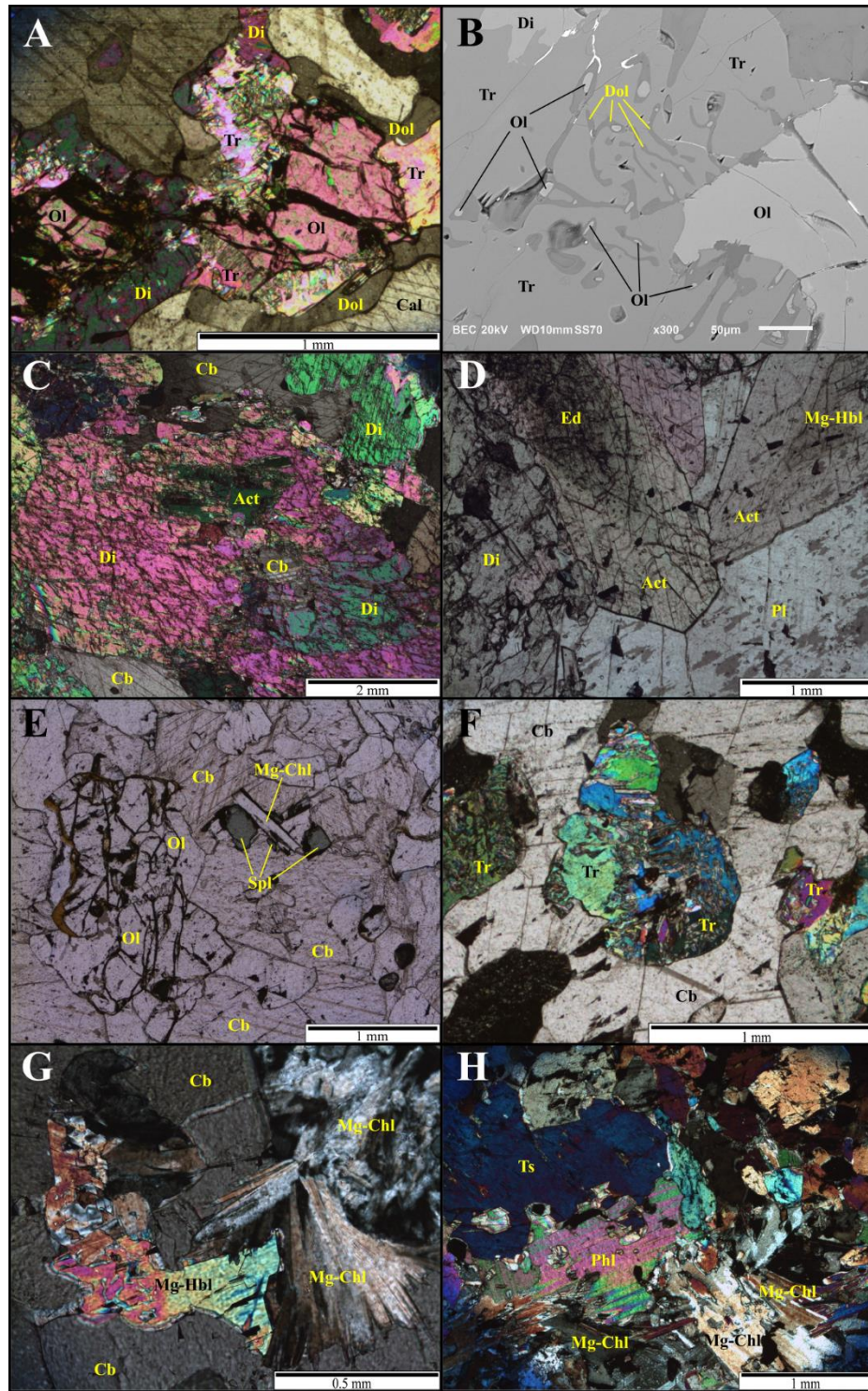
The skarns associated with the alkali-feldspar granites are the widest (up to 1.5 m) found in the study area. The detailed description of the skarnitic zones encountered in the sampling site PIES-1 (Figs. 4.1 and 4.6) are presented below.

From marble to granite the following mineralogical zones were found: (1) *carbonate + tremolite*; (2) *diopside*; and (3) *scapolite + diopside*. In the contact of zone (3) with the granite, there is an alkali feldspar enriched portion. The names of the zones refer to the most abundant minerals but other mineral phases may occur.



**Figure 4.4**– Illustrative schematic cross-sections (without scale) of the skarns associated with metamafic dykes showing the location of mineral analyses and photomicrographs. The modal mineralogy is indicated within the rectangles. A: skarn associated with the amphibolite; B: skarn associated with the hornblende granofels. Carbonate (Cb), olivine (Ol), tremolite (Tr), diopside (Di), hornblende (Hbl), phlogopite (Phl), pargasite (Prg), plagioclase (Pl), pyrrhotite (Po), amphibole (Amp), Mg-chlorite (Mg-Chl). EMP: Electron Microprobe; SEM: Scanning Electron Microscope.





**Figure 4.5**– Photomicrographs and SEM image of skarns associated with metamafic dykes. A – olivine (Ol) replaced by tremolite (Tr) and surrounded by dolomite (Dol) and diopside (Di) (XPL) (PIES-2F1); B – detailed SEM image of the replacement of olivine by tremolite (PIES-2F1); C – diopside with replacement by actinolite (Act) and with carbonate (Cb) inclusion (XPL) (PIES-2F1); D – zoned amphibole with core of edenite (Ed) and Mg-hornblende (Mg-Hbl) and border of actinolite (Act) (PPL) (PIES-2F1); E – spinel (Spl) grains partially replaced by Mg-chlorite (Mg-Chl) (PPL) (ITA-68A1); F – tremolite aggregate as pseudomorph after olivine (XPL) (ITA-68A); G – Mg-hornblende associated with Mg-chlorite (XPL) (ITA-68); H – skarn border zone with tschermakite (Ts) remnant from the metamafic dyke and neformed phlogopite (Phl) and Mg-chlorite (XPL) (ITA-68). PPL: plane polarized light, XPL: crossed polarizes light.

According to the Einaudi et al. (1981), Einaudi & Burt (1982) and Meinert (1992) skarns are classified as exoskarns if their protolith is the marble, and endoskarns if the protolith is the igneous rock. In the studied skarn, zones (1) and (2) are exoskarns and zone (3) is an endoskarn. The identification of the endoskarn was made by field-based observations that showed a gradational boundary of the granite and the *scapolite* + *diopside* zone (endoskarn) (Fig. 4.3C and 4.3D), suggesting a metasomatic transformation of the granite. On the other hand, the contact between the endoskarn and the *diopside* zone is abrupt and probably represents the original contact between the granite and the marble. A mineralogical indication of the endoskarn origin is the presence of zircon inherited from the granite. Other arguments concerning the classification of the studied zones as endo and exoskarns are based on their chemical composition in terms of major, trace and REE elements as discussed by Mesquita (2016).

Zone (1) is only centimeter wide and it is composed of carbonate (80 – 99vol%) and tremolite (1 - 15%), with rare olivine (0 – 5%) and phlogopite. Carbonate (dolomite and calcite) may have inclusions of tremolite, olivine and phlogopite. At the contact with zone (2) calcite commonly contains blebs and lamellae of dolomite. Amphibole is colorless to greenish due to chemical variation. It was identified as tremolite and actinolite (see mineral chemistry) often displays intergrowths with carbonate (Fig. 4.7A). Olivine is partially to completely replaced by serpentine. Between zones (1) and (2) there are irregular bands composed of carbonates intergrown with amphibole and bands composed of phlogopite (Fig. 4.7A and 4.7B).

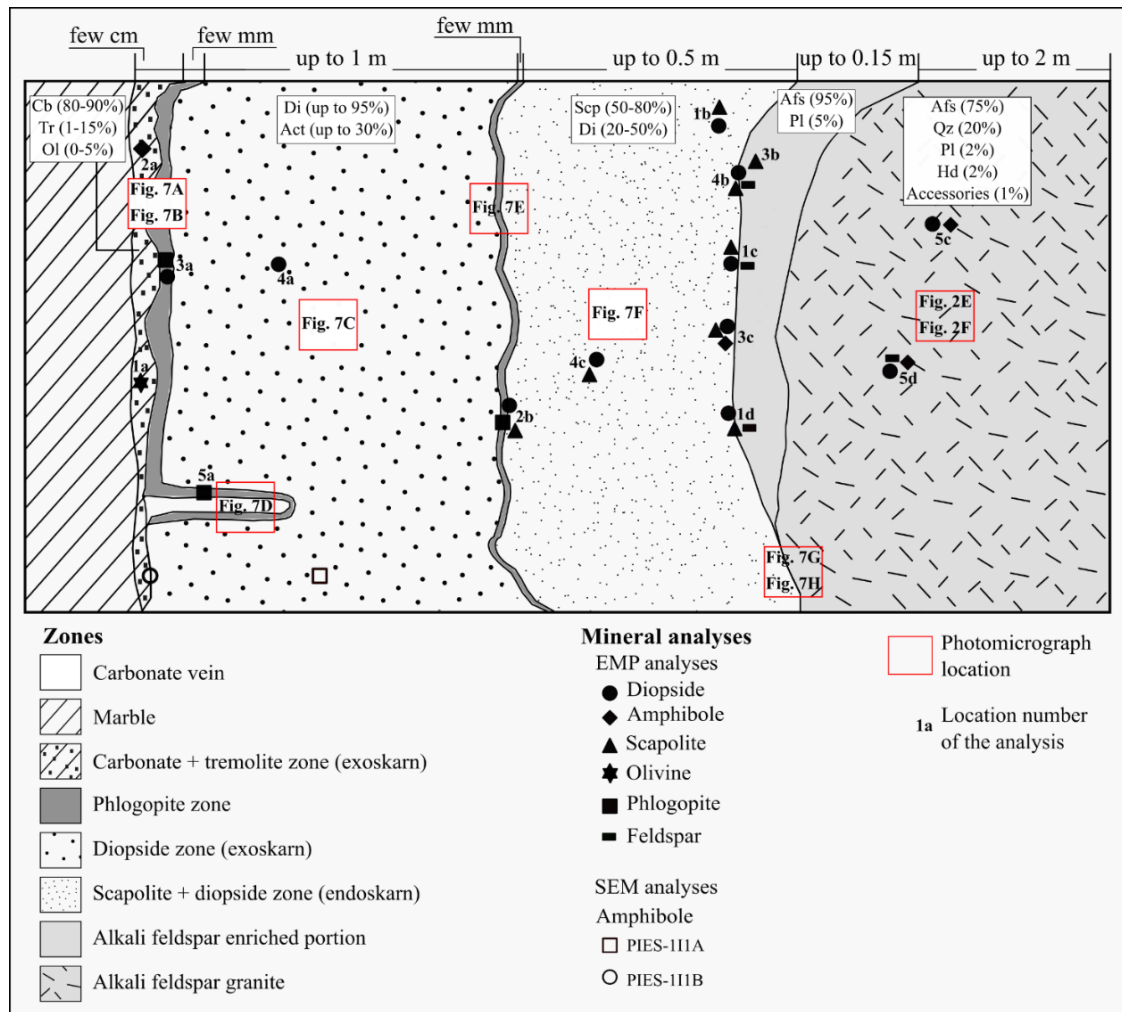
Zone (2) is up to 1 m wide and it is composed of diopside (up to 95% in volume), accompanied by up to 30% of actinolite (see mineral chemistry) and minor quantities of phlogopite, quartz, zoisite/clinozoisite, carbonate and titanite. Diopside (see mineral chemistry) is found as larger prismatic and smaller granoblastic grains that can occur as inclusions in clinoamphibole (Fig. 4.7C). The larger grains may be partially replaced by carbonate. Actinolite is poikiloblastic with inclusions of carbonate and diopside (Fig. 4.7C). Quartz and carbonate occur disseminated among the other minerals (Fig. 4.7C). At the border of carbonate veins found in this zone, a phlogopite-rich seam was formed (Fig. 4.6 and Fig. 4.7D). This band is also observed between zones (2) and (3) (Fig. 4.7E).

Zone (3) is about 0.5 m wide and it is composed of scapolite (50-80vol%) and pyroxene (20-50%), with minor quantity of phlogopite. Zircon, zoisite/clinozoisite and colorless clinoamphibole may also occur. The occurrence of zircon in this zone can indicate that its protolith is the alkali-feldspar granite. Zoisite/clinozoisite is more common near zone (2), and actinolite (see mineral chemistry) occurs at the contact with the granite. The texture is granoblastic, characterized by the granular and decussated grains of scapolite, clinopyroxene and lamellar phlogopite (Fig. 4.7F). Scapolite has inclusions of carbonate, pyroxene and epidote. It commonly shows undulatory

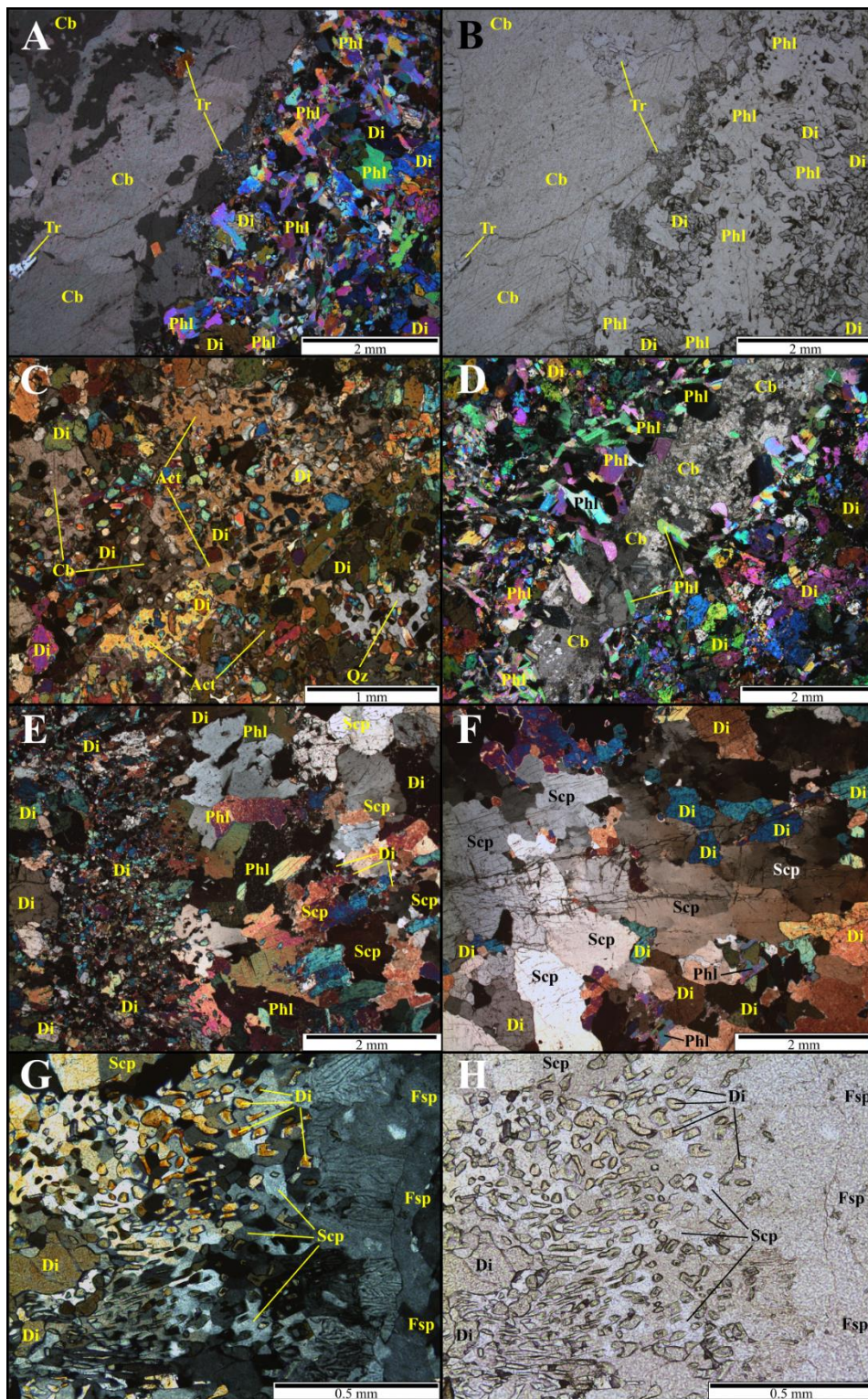


extinction, subgrains and new grains surrounding larger crystals, similar to core-mantle microstructure. Compositional zoning in scapolite is suggested by differences in the birefringence, lower in the core (higher content of sodium) and higher at the border (higher content of calcium). Near the contact with the zone (2) scapolite constitutes elongated porphyroblasts grown perpendicularly to the contact or as radial aggregates. Scapolite grains are intergrown with symplectitic diopside (Figs. 4.7G and 4.7H) which is granoblastic farther away of the contact with the granite. Scapolite, diopside and zoisite/clinozoisite commonly occur partially replaced by carbonate.

The granite close to the skarn presents an up to 15 cm wide zone rich in alkali feldspar, which decreases in quantity farther away of the contact distance due to the increase of quartz and plagioclase. The mafic minerals in the granite such as hedenbergite, hastingsite (see mineral chemistry), and biotite occur in minor quantity.



**Figure 4.6–** Illustrative schematic cross-section (without scale) of the skarn associated with alkali-feldspar granite showing the locations of mineral analyses and photomicrographs. The modal mineralogy is indicated within the rectangles. Carbonate (Cb), tremolite (Tr), olivine (Ol), diopside (Di), actinolite (Act), scapolite (Scp), alkali feldspar (Afs), plagioclase (Pl), quartz (Qz), hedenbergite (Hd). EMP: Electron Microprobe; SEM: Scanning Electron Microscope.



**Figure 4.7**– Photomicrographs of skarns associated with felsic dykes. A and B – phlogopite (Phl) enriched contact between zones (1) and (2) (left: PPL; right XPL) (ESC +); C –zone (2) showing poikiloblastic actinolite (Act) with inclusions of diopside (Di) (XPL) (PIES-1-11A); D – carbonate (Cb) vein bordered by phlogopite seam (XPL) (ESC...); E – phlogopite-rich contact between zones (2) and (3) (XPL) (CAS29D2); F – zone (3) with diopside, phlogopite and fractured scapolite (Scp) (XPL) (PIES-1QC); G and H – contact between zone (3) and granite showing symplectites of diopside intergrown with scapolite (left: PPL; right XPL) (ESC.). PPL: plane polarized light, XPL: crossed polarizes light.

## 4.5 - MINERAL CHEMISTRY

The main minerals of the skarns were analyzed by electron microprobe (EMP) to determinate the formula and to verify the compositional variations. In addition, analyses were performed by scanning electronic microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectrometer (EDS).

Pyroxene, amphibole, scapolite, olivine, phlogopite, spinel, chlorite and feldspars were analyzed. Tables 4.1 to 4.7 show the results of the EMP and SEM analyses and the mineral formulas. Figures 4.8 and 4.9 present the classification diagrams obtained for the SEM analyses. The location of the analyzed minerals in the skarnitic zones are shown in Figures 4.4 and 4.6.

### 4.5.1 - Pyroxene

The clinopyroxene is the most abundant mineral of the skarns and belongs to the diopside-hedenbergite solid solution. In the skarnitic zones it is diopside while in the alkali-feldspar granite the it is hedenbergite (Table 4.1).

Some diopside analyses from the skarnitic zone associated with the amphibolites plotted above of the diopside-hedenbergite series field (Fig. 4.8A), possibly due to calcium derived from carbonate inclusions. In the *diopside + hornblende* zone it tends to have more Fe, with  $X_{Mg}$  values ranging from 0.76 to 0.90, and less rich in Fe in the *carbonate + olivine* zone, where  $X_{Mg}$  ranges from 0.92 to 0.95 (Table 4.1).

The diopside composition also varies over the skarnitic zone associated with the alkali-feldspar granite. For instance, in samples ESC and CAS9Pb diopside is more depleted in Mg in the *scapolite + diopside* zone closer to the granite, ( $X_{Mg}$  0.77 - 0.95), than in the diopside zone closer to the marble ( $X_{Mg}$  0.93 - 0.97, Table 4.1).

Table 4.1 – Chemical composition (weight %) of selected diopside and its cationic distribution. Di: diopside; Hd: hedenbergite.

Pyroxene	Zone	Location	Spot	Mineral	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	TSi	TAI	MIAI	MITI	MIFE <sup>2+</sup>	MIMg	M2Fe <sup>2+</sup>	M2Mn	M2Ca	M2Na	M2K	Cations	*X <sub>Mg</sub>			
ESC... (EMP)	diopside	3a	5		52.27	0.19	1.97	1.69	16.67	0.11	26.24	0.23	0.01	99.40	1.91	0.08	0.00	0.01	0.05	0.91	0.00	0.00	1.03	0.02	0.00	4.00	4.00	0.94		
			6		50.75	0.02	1.57	2.28	16.62	0.06	25.94	0.23	0.00	97.55	1.89	0.07	0.00	0.00	0.00	0.07	0.92	0.00	0.00	1.03	0.02	0.00	4.00	4.00	0.93	
			7		53.48	0.13	1.04	1.25	17.24	0.00	25.98	0.16	0.02	99.29	1.95	0.05	0.00	0.00	0.00	0.04	0.94	0.00	0.00	1.02	0.01	0.00	4.00	4.00	0.96	
		4a	1		54.36	0.00	0.13	0.93	17.91	0.04	26.73	0.09	0.00	100.24	1.96	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.96	0.00	0.00	1.03	0.01	0.00	4.00	4.00	0.97	
			2		54.94	0.12	1.19	1.92	16.57	0.12	24.98	0.20	0.01	100.14	2.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.05	0.90	0.01	0.00	0.97	0.01	0.00	4.00	4.00	0.93	
			3		54.27	0.08	1.82	1.68	16.44	0.06	24.91	0.25	0.02	99.72	1.98	0.02	0.06	0.00	0.00	0.05	0.89	0.01	0.00	0.97	0.02	0.00	4.00	4.00	0.94	
			4		55.01	0.08	1.49	1.59	16.80	0.01	25.34	0.23	0.03	100.62	1.99	0.02	0.00	0.05	0.00	0.05	0.90	0.00	0.00	0.99	0.02	0.00	4.00	4.00	0.95	
		Ese+++ (EMP)	scapolite + diopside	1b	1		54.69	0.05	1.54	1.88	16.85	0.06	25.82	0.26	0.00	101.16	1.96	0.04	0.03	0.00	0.06	0.90	0.00	0.00	0.99	0.02	0.00	4.00	4.00	0.94
					2		54.18	0.09	1.14	2.58	16.39	0.12	26.20	0.37	0.00	101.09	1.95	0.05	0.00	0.00	0.08	0.88	0.00	0.00	1.01	0.03	0.00	4.00	4.00	0.91
					3		53.85	0.08	0.72	2.67	16.38	0.13	26.14	0.26	0.00	100.29	1.96	0.03	0.00	0.00	0.08	0.89	0.00	0.00	1.02	0.02	0.00	4.00	4.00	0.91
				2b	4		53.00	0.00	0.49	6.51	13.69	0.31	24.55	0.30	0.03	98.92	1.99	0.01	0.00	0.00	0.20	0.77	0.00	0.00	0.99	0.02	0.00	4.00	4.00	0.78
5					54.29	0.04	0.33	6.23	14.53	0.20	25.28	0.31	0.00	101.22	1.99	0.01	0.00	0.00	0.19	0.79	0.00	0.00	0.99	0.02	0.00	4.00	4.00	0.80		
6					54.47	0.09	1.11	1.51	17.31	0.00	26.32	0.21	0.00	101.15	1.95	0.05	0.00	0.00	0.05	0.93	0.00	0.00	1.01	0.01	0.00	4.00	4.00	0.95		
7					53.59	0.04	0.76	3.25	15.85	0.23	25.74	0.29	0.01	99.74	1.96	0.03	0.00	0.00	0.10	0.87	0.00	0.00	1.01	0.02	0.00	4.00	4.00	0.89		
3c	4				53.99	0.00	1.14	1.85	17.05	0.07	25.92	0.28	0.01	100.98	1.96	0.04	0.01	0.00	0.05	0.93	0.00	0.00	1.00	0.02	0.00	4.00	4.00	0.95		
	5				54.72	0.00	1.02	1.61	17.28	0.07	26.24	0.22	0.01	102.12	1.97	0.01	0.00	0.00	0.11	0.89	0.00	0.00	1.01	0.02	0.00	4.00	4.00	0.94		
	6				55.03	0.00	0.26	3.61	16.67	0.07	26.24	0.22	0.01	102.12	1.97	0.01	0.00	0.00	0.10	0.89	0.00	0.00	1.01	0.02	0.00	4.00	4.00	0.89		
	7				54.86	0.08	0.26	3.24	16.63	0.14	26.14	0.20	0.01	101.56	1.97	0.01	0.00	0.00	0.10	0.89	0.00	0.00	1.01	0.01	0.00	4.00	4.00	0.90		
CAS29pb (EMP)	scapolite + diopside	4c	5		54.50	0.02	0.24	3.32	16.51	0.09	25.84	0.23	0.01	100.83	1.98	0.01	0.00	0.00	0.10	0.89	0.00	0.00	1.00	0.02	0.00	4.00	4.00	0.90		
			6		53.51	0.00	0.54	4.94	15.08	0.17	24.71	0.37	0.00	99.33	1.98	0.02	0.00	0.00	0.15	0.83	0.00	0.00	0.98	0.03	0.00	4.00	4.00	0.84		
			7		53.75	0.01	0.53	4.81	14.90	0.13	24.69	0.36	0.00	99.20	1.99	0.01	0.02	0.00	0.15	0.82	0.00	0.00	0.98	0.03	0.00	4.00	4.00	0.84		
		5c	8		54.13	0.00	0.58	4.63	15.17	0.10	24.55	0.38	0.02	99.57	2.00	0.00	0.02	0.00	0.14	0.83	0.00	0.00	0.99	0.03	0.00	4.00	4.00	0.85		
			9		54.61	0.00	0.42	6.96	13.63	0.33	25.36	0.33	0.00	101.68	2.00	0.00	0.02	0.00	0.21	0.74	0.00	0.00	0.99	0.02	0.00	4.00	4.00	0.77		
			10		54.22	0.00	0.36	4.89	15.15	0.12	25.54	0.30	0.00	100.60	1.98	0.02	0.00	0.00	0.15	0.83	0.00	0.00	1.00	0.02	0.00	4.00	4.00	0.84		
			11		54.74	0.00	0.35	4.70	15.10	0.10	25.24	0.32	0.01	100.57	2.00	0.00	0.02	0.00	0.14	0.82	0.00	0.00	0.99	0.02	0.00	4.00	4.00	0.85		
		6c	1		55.32	0.05	0.84	2.60	16.19	0.17	26.10	0.23	0.01	101.50	1.99	0.01	0.03	0.00	0.08	0.87	0.00	0.00	0.98	0.02	0.00	4.00	4.00	0.91		
			2		54.27	0.11	1.08	2.63	16.22	0.12	25.14	0.28	0.00	99.86	1.98	0.02	0.03	0.00	0.08	0.88	0.00	0.00	0.98	0.02	0.00	4.00	4.00	0.91		
			3		55.17	0.04	1.32	2.36	16.16	0.21	26.04	0.27	0.00	101.60	1.98	0.02	0.04	0.00	0.07	0.87	0.00	0.00	0.98	0.02	0.00	4.00	4.00	0.92		
		PIES- IB1 (EMP)	scapolite + diopside	5d	1		49.40	0.16	1.22	24.64	2.28	1.18	21.33	0.99	0.00	101.24	1.96	0.04	0.02	0.01	0.82	0.14	0.00	0.04	0.91	0.08	0.00	4.00	4.00	0.14
2					48.32	0.01	1.35	25.52	2.09	1.01	21.23	0.99	0.00	100.52	1.94	0.06	0.00	0.00	0.86	0.12	0.00	0.03	0.91	0.08	0.00	4.00	4.00	0.12		
3					49.34	0.17	1.34	24.41	2.73	1.15	21.46	1.00	0.00	101.62	1.95	0.05	0.01	0.01	0.81	0.16	0.00	0.04	0.91	0.08	0.00	4.00	4.00	0.16		
7d	4				51.70	0.00	0.76	10.86	11.29	0.20	24.61	0.41	0.00	99.85	1.95	0.03	0.00	0.00	0.34	0.64	0.00	0.01	1.00	0.03	0.00	4.00	4.00	0.65		
	5				53.44	0.00	0.58	8.82	14.32	0.16	23.28	0.22	0.03	100.98	1.97	0.03	0.00	0.00	0.21	0.79	0.06	0.01	0.99	0.04	0.00	4.00	4.00	0.74		
	6				51.64	0.12	0.79	11.66	10.71	0.20	24.54	0.38	0.00	100.21	1.95	0.04	0.00	0.00	0.37	0.60	0.00	0.01	0.99	0.04	0.00	4.00	4.00	0.62		
	7				52.76	0.09	0.58	8.24	13.34	0.11	25.24	0.38	0.00	100.79	1.95	0.03	0.00	0.00	0.26	0.74	0.00	0.00	0.99	0.04	0.00	4.00	4.00	0.74		
8d	8				53.21	0.08	0.57	8.30	13.57	0.18	25.12	0.33	0.00	101.51	1.96	0.03	0.00	0.00	0.25	0.74	0.00	0.00	0.99	0.02	0.00	4.00	4.00	0.74		
	9				53.58	0.00	0.31	3.64	16.05	0.00	25.77	0.19	0.01	99.56	1.97	0.01	0.00	0.00	0.11	0.80	0.00	0.00	1.01	0.01	0.00	4.00	4.00	0.81		
	10				53.56	0.11	0.43	3.05	16.51	0.13	26.08	0.25	0.00	100.14	1.95	0.02	0.00	0.00	0.09	0.90	0.00	0.00	1.02	0.02	0.00	4.00	4.00	0.89		
	11				52.64	0.04	0.49	8.33	13.13	0.04	25.21	0.30	0.01	100.23	1.96	0.02	0.00	0.00	0.26	0.73	0.00	0.00	1.01	0.02	0.00	4.00	4.00	0.74		
granite	granite	19	12		53.68	0.03	0.33	4.15	15.82	0.03	25.94	0.17	0.01	100.18	1.96	0.01	0.00	0.00	0.13	0.86	0.00	0.00	1.02	0.01	0.00	4.00	4.00	0.87		
			20		47.68	0.12	1.18	26.75	2.00	1.13	21.40	0.66	0.00	100.96	1.91	0.06	0.00	0.00	0.88	0.12	0.02	0.04	0.92	0.05	0.00	4.00	4.00	0.11		
			21		47.75	0.15	1.07	25.81	2.16	0.75	22.29	0.68	0.00	100.66	1.92	0.05	0.00	0.00	0.87	0.13	0.00	0.03	0.96	0.05	0.00	4.00	4.00	0.13		
		22		47.76	0.11	1.18	25.55	1.97	1.05	21.99	0.66	0.00	100.35	1.93	0.06	0.00	0.00	0.86	0.12	0.00	0.04	0.95	0.05	0.00	4.00	4.00	0.12			
		23		47.08	0.00	1.24	25.14	1.98	0.71	21.85	0.75	0.01	98.81	1.92	0.06	0.00	0.00	0.86	0.12	0.00	0.03	0.96	0.06</							



Table 4.1– Continuation.

Pyroxene	Zone	Location	Spot	Mineral	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	TsI	TAl	MAl	MITi	M1Fe <sup>2+</sup>	M1Mg	M2Fe <sup>2+</sup>	M2Mn	M2Ca	M2Na	M2K	Cations	*X <sub>Mg</sub>				
Skarn related to the mafic dykes	PIES-2F1 (SEM)	diposide + hornblende	ly		18	53.18	0.47	6.48	13.92	0.45	25.22	0.28			100.00	1.97	0.02	0.00	0.20	0.77	0.00	0.01	1.00	0.02			4.00	0.78			
					19	52.35	0.56	7.39	13.99	0.40	24.96	0.34			99.99	1.94	0.02	0.00	0.23	0.77	0.00	0.01	0.99	0.02					4.00	0.76	
					22	53.54		7.32	13.83		25.31				100.00	1.99	0.00	0.00	0.23	0.77	0.00	0.00	1.01	0.00					4.00	0.77	
					24	53.63	2.66	5.89	14.96	0.31	22.05	0.49			99.99	1.97	0.03	0.09	0.09	0.82	0.09	0.01	0.87	0.04					4.00	0.81	
					12	53.39		6.88	14.32		25.41				100.00	1.98	0.00	0.00	0.21	0.79	0.01	0.00	1.01	0.00					4.00	0.79	
					112	54.28	0.55	2.98	17.17	0.24	24.78				100.00	1.98	0.02	0.00	0.07	0.93	0.03	0.01	0.97	0.00					4.00	0.90	
	PIES-5A1 (SEM)	diposide + hornblende + carbonate + olivine	4y			51	54.74	0.46	1.87	17.03		25.89			99.99	1.99	0.01	0.01	0.06	0.92	0.00	0.00	1.01	0.00					4.00	0.94	
						52	54.30	0.40	2.42	16.59		25.93	0.35			99.99	1.98	0.02	0.00	0.07	0.90	0.00	0.00	1.01	0.03					4.00	0.92
						11	54.51	0.61	2.09	17.19		25.44	0.16			100.00	1.98	0.02	0.01	0.06	0.93	0.00	0.00	0.99	0.01					4.00	0.94
						18	54.25	0.67	1.72	17.21		25.85	0.30			100.00	1.97	0.03	0.00	0.05	0.93	0.00	0.00	1.00	0.02					4.00	0.95
						21	53.88	0.97	3.14	15.86	0.20	25.65	0.30			100.00	1.97	0.03	0.01	0.10	0.86	0.00	0.01	1.00	0.02					4.00	0.89
						33	54.02	0.55	3.10	16.09		25.84	0.40			100.00	1.97	0.02	0.00	0.10	0.88	0.00	0.00	1.01	0.03					4.00	0.90
	diposide + hornblende	5k			12	53.23	1.08	4.12	15.64	0.24	25.40	0.28		99.99	1.95	0.05	0.00	0.13	0.85	0.00	0.01	1.00	0.02					4.00	0.87		

\*X<sub>Mg</sub> = Mg/(Mg+Fe+Mn)

#### 4.5.2 - Amphibole

The amphiboles belong to the calcic clinoamphiboles series (Tables 4.2 and 4.3). They occur in the skarns associated with both metamafic and felsic dykes as well as in the granites and amphibolites.

In the skarns associated with the amphibolite there is a compositional variation with increase in Mg and decrease in Fe from the *diopside + hornblende* zone to the *carbonate + olivine* zone. In the *carbonate + olivine* zone tremolite replaces olivine and diopside while in the other zone actinolite occurs as replacement of diopside (Table 4.2 and Fig. 4.8B). These replacements are more likely to be the result of a posterior retrometamorphic process with introduction of aqueous fluid.

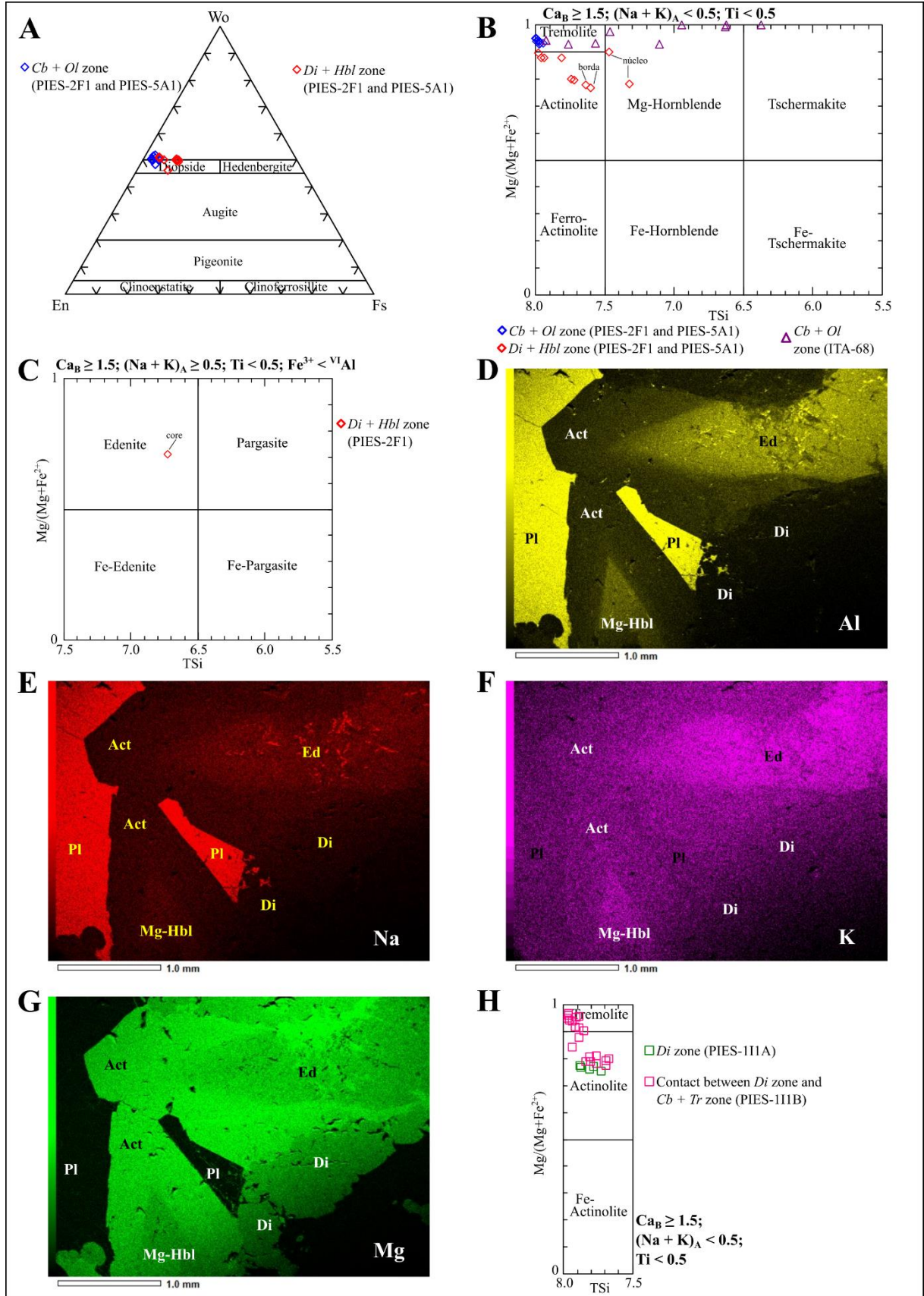
In the *diopside + hornblende* zone amphibole presents compositional zoning, from Mg-hornblende and edenite (core), to actinolite (border) (Fig. 4.8B and 4.8C). These zoned grains present a core more enriched in Al, Na and K (Figs. 4.8D, 4.8E and 4.8F), with stronger pleochroism, and a border more enriched in Mg (Fig. 4.8G), with weaker pleochroism. The amphibole of the amphibolite is pargasite (Table 4.3).

In the skarns associated with the hornblende granofels (sample ITA-68, Fig. 4.8B, Table 4.2) tremolite occurs as replacement of olivine in the portions closer to the marble while Mg-hornblende occurs next to the contact with the metamafic dyke. The main amphibole of the hornblende granofels is pargasite (Table 4.2 and 4.3), but tschermakite also occurs (Fig. 4.8B).

There is a compositional variation in the amphiboles from the mineralogical zones of the skarn associated with the alkali-feldspar granite, with an increase of Mg and decrease of Fe toward the marble. The *carbonate + tremolite* zone, closer to the marble, has Mg-rich tremolite ( $X_{Mg} = 0.99 - 1.00$ , Table 4.3) while the *diopside* zone has actinolite (Fig. 4.8H) with  $X_{Mg} = 0.76 - 0.77$  (Table 4.2), thus more depleted in Mg.

At the contact between the zones *carbonate + tremolite* and *diopside*, amphibole grains can show compositional variation from tremolite to actinolite (Fig. 4.8H) as is indicated by differences in color, from colorless to green. The *scapolite + diopside* zone contains actinolite in the contact with the granite where ranges from 0.80 to 0.85 (Table 4.3).

In the alkali-feldspar granite, the amphibole occurs as a replacement of hedenbergite. The compositions are Fe-actinolite and Fe-hornblende, with  $X_{Mg} = 0.40$ , and hastingsite, with  $X_{Mg} = 0.18 - 0.21$  (Table 4.3).



**Figure 4.8-** A, B and C: pyroxene and amphibole classification of skarns associated with metamafic dykes. D, E, F and G: amphibole compositional maps obtained by SEM of skarns associated with metamafic dykes. H: amphibole classification of skarns associated with felsic dykes.





**Table 4.3**– Chemical composition (weight %) of selected amphibole, obtained by EMP, and its cationic distribution. Prg: pargasite; Tr: tremolite; Act: actinolite; Hst: hastingsite; Fe-Act: Fe-actinolite; Fe-Hbl: Fe-hornblende.

Amphibole	ITA-68A1						PIES-5F1						ESC...			CAS29Pb							PIES-1B1					
Zone	hornblende granofels			contact between skarn and dike			amphibolite						carbonate + tremolite			scapolite + diopside				granite								
Location	1w			4w			1z						2a			3c				5c							5d	
Spot	2	5	6	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	1	4	8	4	5	6	7	1	2				
Mineral	Prg						Prg						Tr			Act				Hst							Fe-Act	Fe-Hbl
SiO <sub>2</sub>	45.02	46.41	45.39	45.17	45.52	44.60	43.93	46.07	45.74	43.96	44.93	43.45	57.07	56.65	57.48	56.63	57.36	55.87	38.58	38.09	36.45	38.72	49.54	47.30				
TiO <sub>2</sub>	0.76	1.15	0.86	1.24	1.34	1.20	1.08	1.26	1.35	1.56	1.10	1.24	0.12	0.00	0.00	0.01	0.05	0.17	0.36	0.20	0.37	0.15	0.04	0.12				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.19	13.85	13.59	14.87	14.38	14.64	14.25	13.62	13.86	15.07	13.81	15.07	0.57	0.69	0.52	1.23	1.06	1.92	11.29	11.64	10.92	11.31	2.65	4.68				
FeO*	3.56	3.30	3.74	3.61	3.48	3.38	7.65	7.48	7.20	7.75	8.04	7.65	0.26	0.33	0.28	6.58	6.32	8.53	29.22	29.74	29.31	29.39	23.30	24.46				
MgO	17.56	17.82	17.82	17.31	17.63	17.60	15.27	15.51	15.35	14.53	15.21	14.45	23.99	24.16	24.14	19.68	19.51	18.36	3.17	2.87	3.24	3.02	8.04	7.51				
MnO	0.01	0.01	0.03	0.07	0.01	0.03	0.10	0.18	0.06	0.13	0.12	0.12	0.00	0.08	0.10	0.04	0.18	0.14	0.86	0.89	0.65	0.72	1.15	1.13				
CaO	13.05	13.31	13.39	13.37	13.38	13.21	12.70	12.87	12.93	13.03	13.05	12.70	13.52	13.45	13.68	13.27	13.50	12.64	11.22	11.46	10.96	11.39	11.75	11.64				
Na <sub>2</sub> O	1.59	1.69	1.55	1.85	1.68	1.72	1.77	1.83	1.90	1.90	1.83	1.98	0.35	0.36	0.26	0.29	0.18	0.49	1.55	1.33	1.42	1.46	0.38	0.50				
K <sub>2</sub> O	1.08	0.81	0.84	0.85	0.95	0.89	1.08	1.09	1.09	1.25	1.11	1.28	0.21	0.24	0.18	0.12	0.11	0.20	2.31	2.56	2.21	2.32	0.17	0.41				
F	0.41	0.61	0.36	0.10	0.62	0.73	0.42	0.66	0.46	0.26	0.25	0.41	0.47	0.93	0.35	0.31	0.15	0.30	0.26	0.01	0.05	0.00	0.28	0.00				
Cl	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.08	0.21	0.17	0.21	0.27	0.19	0.23	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	1.99	2.24	2.03	2.08	0.03	0.07				
<b>Total</b>	<b>97.30</b>	<b>99.01</b>	<b>97.64</b>	<b>98.52</b>	<b>99.06</b>	<b>98.08</b>	<b>98.46</b>	<b>100.72</b>	<b>100.14</b>	<b>99.69</b>	<b>99.64</b>	<b>98.56</b>	<b>96.57</b>	<b>96.88</b>	<b>96.99</b>	<b>98.18</b>	<b>98.44</b>	<b>98.63</b>	<b>100.80</b>	<b>101.04</b>	<b>97.61</b>	<b>100.54</b>	<b>97.33</b>	<b>97.81</b>				
TSi	6.40	6.49	6.42	6.35	6.38	6.31	6.30	6.48	6.47	6.27	6.39	6.27	7.91	7.92	8.00	7.85	6.13	6.06	5.98	6.16	7.59	6.16	7.59	7.22				
TAl	1.60	1.51	1.58	1.66	1.62	1.69	1.70	1.52	1.53	1.73	1.62	1.73	0.09	0.11	0.09	0.08	0.00	1.87	1.94	2.02	1.84	0.42	0.78					
TFe3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
TTi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
<b>Sum T</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.01</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>				
CAI	0.78	0.78	0.69	0.81	0.76	0.75	0.71	0.74	0.78	0.81	0.70	0.84	0.00	0.00	0.00	0.13	0.17	0.17	0.25	0.24	0.09	0.28	0.06	0.06				
CCr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
CFe <sup>3+</sup>	0.04	0.00	0.10	0.00	0.00	0.04	0.12	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.68	0.77	1.01	0.66	0.28	0.58				
CTi	0.08	0.12	0.09	0.13	0.14	0.13	0.12	0.13	0.14	0.17	0.12	0.13	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.04	0.02	0.05	0.02	0.01	0.01				
CMg	3.72	3.72	3.76	3.63	3.69	3.71	3.27	3.25	3.24	3.09	3.22	3.11	4.96	4.99	4.95	4.10	4.06	3.85	0.75	0.68	0.79	0.72	1.83	1.71				
CFe <sup>2+</sup>	0.38	0.38	0.35	0.42	0.41	0.36	0.78	0.86	0.84	0.93	0.95	0.91	0.03	0.00	0.03	0.77	0.74	0.94	3.20	3.18	3.01	3.26	2.71	2.55				
CMn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.07	0.10	0.06	0.07	0.12	0.10				
CCa	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
<b>Sum C</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>				
BMg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
BFe <sup>2+</sup>	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
BMn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.02	0.04	0.03	0.03	0.05				
BCa	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.95	1.94	1.96	1.99	1.99	1.97	2.00	2.00	2.00	1.99	2.00	1.90	1.91	1.95	1.93	1.94	1.93	1.90				
BNa	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.02	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.05	0.05	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.05				
<b>Sum B</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>				
ACa	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
ANa	0.43	0.46	0.43	0.50	0.46	0.47	0.47	0.47	0.50	0.52	0.50	0.54	0.09	0.09	0.07	0.07	0.05	0.08	0.43	0.39	0.41	0.42	0.07	0.10				
AK	0.20	0.14	0.15	0.17	0.16	0.20	0.20	0.20	0.23	0.20	0.24	0.24	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02	0.04	0.47	0.52	0.46	0.47	0.03	0.08				
<b>Sum A</b>	<b>0.63</b>	<b>0.60</b>	<b>0.59</b>	<b>0.66</b>	<b>0.63</b>	<b>0.64</b>	<b>0.66</b>	<b>0.66</b>	<b>0.70</b>	<b>0.75</b>	<b>0.70</b>	<b>0.77</b>	<b>0.13</b>	<b>0.14</b>	<b>0.11</b>	<b>0.09</b>	<b>0.08</b>	<b>0.12</b>	<b>0.90</b>	<b>0.91</b>	<b>0.88</b>	<b>0.89</b>	<b>0.11</b>	<b>0.18</b>				
Cations	15.63	15.60	15.59	15.66	15.63	15.64	15.66	15.70	15.75	15.70	15.77	15.14	15.14	15.11	15.09	15.08	15.12	15.90	15.91	15.88	15.89	15.11	15.18					
CCl	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.04	0.05	0.07	0.05	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.54	0.61	0.57	0.56	0.01	0.02					
CF	0.19	0.27	0.16	0.04	0.27	0.33	0.19	0.29	0.21	0.12	0.11	0.19	0.21	0.41	0.15	0.14	0.07	0.13	0.13	0.00	0.03	0.00	0.14	0.00				
<b>Sum O</b>	<b>23.00</b>	<b>23.06</b>	<b>23.04</b>	<b>23.04</b>	<b>23.03</b>	<b>23.00</b>	<b>23.06</b>	<b>23.11</b>	<b>23.08</b>	<b>23.01</b>	<b>23.06</b>	<b>23.03</b>	<b>22.99</b>	<b>23.01</b>	<b>23.07</b>	<b>23.14</b>	<b>23.07</b>	<b>23.00</b>	<b>23.00</b>	<b>23.00</b>	<b>23.00</b>	<b>23.00</b>	<b>23.00</b>	<b>23.00</b>				
*X <sub>Mg</sub>	0.91	0.91	0.92	0.90	0.90	0.91	0.80	0.79	0.79	0.77	0.77	0.77	0.99	1.00	0.99	0.84	0.85	0.80	0.19	0.18	0.21	0.18	0.40	0.40				

\*X<sub>Mg</sub> = Mg/(Mg+Fe<sup>2+</sup>)

### 4.5.3 - Scapolite

Scapolite was classified as dipyre and mizzonite, intermediary members of the marialite-meionite series.

In the amphibolites, scapolite occurs as a replacement of plagioclase and it is classified as mizzonite with a meionite (Me) component of 66 to 72 mol%.

In the *scapolite + diopside* zone belonging to the skarn associated with the alkali-feldspar granite the composition of scapolite varies from more calcic when closer to the marble (Me = 60 – 65),

to more sodic closer to the granite ( $Me = 27 - 45$ ) (Table 4.4). Compositional zoning occurs with increase of Ca toward the border.

#### 4.5.4 - Olivine

The composition of olivine is essentially Mg-rich ( $FO_{77} - FO_{99}$ ) and it was classified as forsterite and chrysolite (Fig. 4.9A). Forsterite was found mainly in the skarn adjacent to the granitic dyke, while chrysolite, in which the Fe-content is higher ( $Fa_{13} - Fa_{23}$ ), was found in the skarn associated with the metamafic dyke (Table 4.5).

#### 4.5.5 - Phlogopite

The type of mica that occurs in the skarns and in the metamafic dykes is phlogopite (81 to 98% of the phlogopite component) (Table 4.5). The diagram of Fig. 4.9B shows that the phlogopite found in *carbonate + olivine* zone in the skarn associated with the metamafic dyke has higher content of Mg and lower content of Fe and Al than that found in the *diopside + hornblende* zone which is closer to the dyke. More Fe-rich compositions are observed in the skarns associated with the metamafic dykes.

In the skarns associated with the felsic dykes the phlogopite-rich zones (Fig. 4.6) that occur at the boundaries between the zones present a small compositional variation with increase of Mg toward the marble. At the contact between the zones *carbonate + tremolite* and *diopside*, phlogopite has 2% of annite component while at the contact between zones *diopside* and *scapolite + diopside* the content of annite is 5% (Table 4.5). The phlogopite at the border of the carbonate veins found in the *diopside* zone has 3% of annite. The content of Al is a little-lower at the contact of zones *carbonate + tremolite* and *diopside*, ( $Al_{IV} = 2.03 - 2.06$ ), than of zones *diopside* and *scapolite + diopside* ( $Al_{IV} = 2.13 - 2.19$ ).

#### 4.5.6 - Spinel

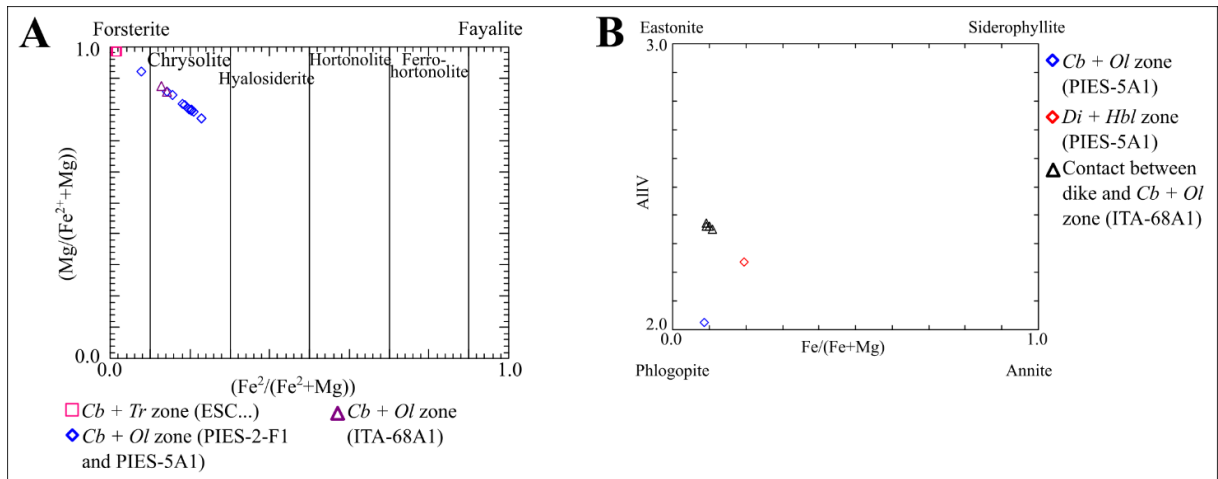
The spinel from the hornblende granofels and the skarn associated with this rock is Al-rich and belongs to the solid solution in which the end-member are spinel s.s. and hercynite. Spinel is classified as pleonaste in which the hercynite component varies between 29 and 31% (Table 4.6).

#### 4.5.7 - Chlorite

Chlorite is essentially Mg-rich with  $X_{Mg} = 0.92 - 0.93$  (Table 4.6). This chlorite occurs as replacement of pleonaste in the skarn associated with the hornblende granofels.

#### 4.5.8 - Feldspar

The feldspar from the amphibolite dykes was classified as anorthite ( $An = 91-96$ ) and bytownite ( $An_{72}$ ). In the alkali-feldspar granite, the plagioclase was classified as oligoclase ( $An = 14-19$ ) and the alkali feldspar as orthoclase ( $Or = 93-96$ ) (Table 4.7).



**Figure 4.9-** Classification of olivine (A) and biotite (B) of skarn associated with metamafic dykes.

Table 4.4 – Chemical composition (weight %) of selected scapolite, obtained by EMP, and its cationic distribution.

Scapolite	Zone	Location	Spot	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	Cl	F	S	Si	Al	Ti	Fe <sup>2+</sup>	Cr	Mn	Mg	Ca	Na	K	Cátions	Me*		
CAS29Pb	Contact between granite and scapolite + diopside zone	1c	1	54.58	0.05	23.72	0.00	0.02	0.06	9.90	7.57	0.65	98.29	2.20	0.06	0.00	7.72	3.95	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	1.50	2.08	0.12	15.39	42		
			2	54.34	0.07	23.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.76	7.43	0.63	97.68	2.29	0.23	0.01	7.74	3.95	0.01	0.00	0.00	0.00	1.49	2.05	0.12	15.35	42	
			3	53.52	0.00	24.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.45	7.20	0.64	97.58	2.07	0.15	0.01	7.64	4.04	0.00	0.00	0.00	0.00	1.60	1.99	0.12	15.39	45
	3c	9	56.15	0.00	23.39	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	8.13	0.67	99.57	2.47	0.11	0.03	7.85	3.85	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	1.36	2.20	0.12	15.39	38		
		10	55.30	0.00	23.22	0.03	0.00	0.04	8.79	8.03	0.73	98.09	2.38	0.10	0.02	7.84	3.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	1.34	2.21	0.13	15.39	38		
		11	56.25	0.00	23.07	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	8.64	8.37	0.67	99.07	2.53	0.00	0.01	7.89	3.81	0.00	0.01	0.00	0.00	1.30	2.28	0.12	15.40	36		
		4	48.84	0.09	26.45	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	14.91	4.67	0.50	96.55	1.21	0.13	0.02	7.09	4.52	0.01	0.00	0.00	0.00	2.32	1.32	0.09	15.34	64		
	scapolite + diopside	4c	5	49.50	0.00	26.72	0.00	0.00	0.00	0.00	15.30	4.60	0.49	97.72	1.26	0.15	0.02	7.10	4.51	0.00	0.00	0.00	0.00	2.35	1.28	0.09	15.33	65		
			6	49.32	0.03	26.61	0.01	0.00	0.00	0.00	15.24	4.49	0.50	97.10	1.17	0.00	0.00	7.10	4.51	0.00	0.00	0.00	0.00	2.35	1.25	0.09	15.31	65		
			7	49.53	0.03	26.50	0.01	0.00	0.00	0.00	15.00	4.77	0.49	97.29	1.22	0.00	0.00	7.12	4.49	0.00	0.00	0.00	0.00	2.31	1.33	0.09	15.34	63		
			5 (border)	53.14	0.07	25.41	0.00	0.00	0.00	0.01	11.14	7.15	0.64	99.26	2.13	0.02	0.01	7.48	4.21	0.01	0.00	0.00	0.00	1.68	1.95	0.12	15.44	46		
	Esc +++	scapolite + diopside	1b	6 (border)	53.47	0.00	25.07	0.00	0.00	0.02	10.90	7.38	0.66	99.31	2.13	0.18	0.02	7.53	4.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.64	2.01	0.12	15.46	45	
				7 (core)	55.33	0.08	24.78	0.04	0.02	0.02	9.48	8.29	0.67	100.44	2.20	0.00	0.02	7.66	4.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	1.41	2.23	0.12	15.47	39	
8 (core)				54.99	0.00	23.84	0.05	0.01	0.07	8.99	8.25	0.63	98.86	2.61	0.00	0.01	7.75	3.96	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	1.36	2.26	0.11	15.45	38		
9 (border)				53.91	0.00	24.46	0.03	0.01	0.00	10.24	7.37	0.01	97.77	2.21	0.00	0.01	7.65	4.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.56	2.03	0.00	15.32	43		
10 (core)				53.91	0.10	24.29	0.04	0.00	0.00	9.25	7.93	0.65	98.07	2.44	0.00	0.01	7.66	4.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	1.41	2.18	0.12	15.45	39		
11 (border)				53.27	0.11	24.70	0.05	0.00	0.00	10.44	7.31	0.59	98.18	2.19	0.00	0.01	7.56	4.13	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	1.59	2.01	0.11	15.42	44		
12 (core)				53.52	0.00	24.78	0.07	0.00	0.00	10.37	7.47	0.59	98.52	2.20	0.00	0.01	7.57	4.13	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	1.57	2.05	0.11	15.44	43	
7				48.58	0.00	26.41	0.05	0.00	0.00	14.50	5.18	0.51	96.35	1.36	0.00	0.03	7.08	4.53	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	2.26	1.46	0.10	15.43	61	
8				48.61	0.00	26.50	0.02	0.00	0.03	14.92	4.98	0.51	96.70	1.31	0.06	0.03	7.06	4.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.32	1.40	0.10	15.42	62	
10				49.19	0.00	26.39	0.01	0.00	0.00	14.51	5.42	0.50	97.23	1.41	0.03	0.04	7.10	4.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.25	1.52	0.09	15.45	60	
11				49.07	0.00	26.02	0.00	0.00	0.01	14.23	5.28	0.50	96.38	1.50	0.04	0.03	7.15	4.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.22	1.49	0.09	15.41	60	
PIES-IBI				Contact between granite and scapolite + diopside zone	3b	1	56.26	0.03	23.17	0.02	0.00	0.00	7.54	9.09	0.84	99.21	2.85	0.09	0.00	7.90	3.83	0.00	0.00	0.00	0.00	1.13	2.47	0.15	15.49	31
						2	55.75	0.00	23.29	0.06	0.00	0.04	7.65	9.12	0.64	98.83	2.84	0.07	0.02	7.86	3.87	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	1.16	2.49	0.12	15.51
	3	56.51	0.00			23.71	0.03	0.00	0.01	8.03	8.79	0.74	100.14	2.80	0.17	0.03	7.86	3.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.20	2.37	0.13	15.44	34		
	4	55.20	0.00			23.04	0.01	0.01	0.02	7.83	8.66	0.80	97.74	2.78	0.00	0.01	7.86	3.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.20	2.39	0.15	15.47	33		
	1	56.60	0.12			22.91	0.00	0.00	0.02	7.58	8.98	0.93	99.39	2.76	0.15	0.01	7.93	3.78	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	1.14	2.44	0.17	15.47	32		
	2	57.33	0.00			22.24	0.03	0.00	0.05	6.47	9.61	0.96	99.07	3.07	0.00	0.00	8.05	3.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.97	2.62	0.17	15.50	27	
	3	55.47	0.00			23.47	0.09	0.01	0.00	8.11	8.84	0.67	98.92	2.80	0.13	0.01	7.82	3.90	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	1.23	2.42	0.12	15.49	34	
	12	53.43	0.05			23.38	0.01	0.00	0.04	9.08	8.23	0.67	96.81	2.45	0.00	0.01	7.70	3.97	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	1.40	2.30	0.12	15.51	38	
	13	52.97	0.10			23.34	0.05	0.05	0.00	8.88	8.16	0.67	96.19	2.54	0.00	0.00	7.69	3.99	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	1.38	2.30	0.12	15.51	38	
	14	53.43	0.03			23.32	0.08	0.00	0.00	9.20	8.09	0.74	96.87	2.47	0.11	0.00	7.71	3.96	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	1.42	2.26	0.14	15.50	39	
	15	53.42	0.01			23.63	0.10	0.00	0.00	9.55	7.67	0.69	96.88	2.32	0.00	0.00	7.69	4.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	1.47	2.14	0.13	15.44	41	
	16	54.16	0.03			23.42	0.04	0.00	0.00	8.96	8.05	0.62	97.12	2.36	0.00	0.01	7.76	3.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.38	2.23	0.11	15.43	38	
	17	53.30	0.00			23.47	0.04	0.00	0.00	8.75	8.05	0.73	96.32	2.56	0.01	0.00	7.72	4.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.36	2.26	0.14	15.47	38	
18	53.87	0.01	23.29	0.04	0.00	0.03	8.62	8.08	0.74	96.67	2.58	0.00	0.00	7.76	3.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.33	2.26	0.14	15.45	37				
PIES-5F1	amphibole	1	10	48.73	0.00	27.88	0.10	0.00	0.00	17.11	4.22	0.07	98.88	0.82	0.19	0.01	6.91	4.65	0.00	0.01	0.00	0.00	2.60	1.16	0.01	15.34	69			
			11	48.38	0.00	28.21	0.06	0.03	0.04	17.24	3.78	0.32	98.73	0.83	0.04	0.00	6.87	4.71	0.00	0.01	0.00	0.00	2.62	1.04	0.06	15.32	72			
			13	49.36	0.00	26.93	0.37	0.75	0.00	15.56	4.43	0.12	98.24	0.92	0.00	0.00	7.02	4.51	0.00	0.04	0.00	0.00	2.37	1.22	0.02	15.34	66			

\* Me = (Cr/Ca+Na)\*100



**Table 4.6**– Chemical composition (weight %) of selected spinel and chlorite, obtained by EMP and SEM, and its cationic distribution.

Spinel	ITA-68A1						Chlorite	ITA-68A1			ITA-68A (SEM)			
	homblenda granofels			carbonate + olivine				Zone	carbonate + olivine			carbonate + olivine		
Location	1w			2w			Location	2w			4x		2x	
Spot	1	3	4	1	2	3	Spot	4	5	6	11	16	12	18
SiO <sub>2</sub>	0.01	0.03	0.06	0.07	0.03	0.03	SiO <sub>2</sub>	28.21	29.56	29.29	35.40	37.42	35.28	35.52
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.02	0.09	0.04	0.01	0.00	TiO <sub>2</sub>	0.03	0.10	0.05				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68.55	68.11	67.88	67.94	68.09	68.41	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.91	22.78	22.60	22.23	21.58	22.50	22.52
FeOt*	13.88	14.46	13.64	13.15	13.70	13.80	FeOt*	4.38	4.47	4.12	5.96	5.50	6.70	6.47
MgO	17.58	17.67	17.50	18.43	18.88	18.50	MgO	28.71	30.03	29.51	35.84	35.51	35.53	35.38
MnO	0.05	0.06	0.03	0.11	0.04	0.11	MnO	0.00	0.04	0.04				0.06
CaO	0.00	0.01	0.04	0.03	0.00	0.05	CaO	0.11	0.05	0.05	0.07			
Na <sub>2</sub> O	0.04	0.00	0.00	0.03	0.02	0.03	Na <sub>2</sub> O	0.08	0.03	0.06	0.50			
K <sub>2</sub> O	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	K <sub>2</sub> O	0.04	0.02	0.03				0.05
Total	100.18	100.40	99.37	99.85	100.82	101.08	Total	83.531	87.195	85.942	100	100.01	100.01	100
Al	16.23	16.14	16.21	16.11	16.02	16.08	Si	3.98	3.99	4.01	4.19	4.39	4.18	4.20
Fe <sup>2+</sup>	2.33	2.43	2.31	2.21	2.29	2.30	AlIV	3.64	3.62	3.64	3.10	2.98	3.14	3.14
Mg	5.27	5.30	5.29	5.53	5.62	5.51	Sum T	7.61	7.61	7.65	7.28	7.37	7.31	7.34
Cations	23.87	23.90	23.85	23.91	23.96	23.94	AlVI	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe/(Fe+Mg)	30.70	31.45	30.42	28.59	28.93	29.50	Ti	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
							Fe <sup>2+</sup>	0.52	0.50	0.47	0.59	0.54	0.66	0.64
							Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
							Mg	6.03	6.04	6.02	6.32	6.21	6.27	6.24
							Ca	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
							Na	0.02	0.01	0.02	0.12	0.00	0.00	0.00
							K	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
							Cations	14.21	14.19	14.17	14.32	14.12	14.25	14.23
							Fe/(Fe+Mg)	0.08	0.08	0.07	0.09	0.08	0.10	0.09
							Mg/(Fe+Mg)	0.92	0.92	0.93	0.91	0.92	0.90	0.91

**Table 4.7–** Chemical composition (weight %) of selected feldspar, obtained by EMP, and its cationic distribution. Ab: albite; Na: anorthite; Or: orthoclase.

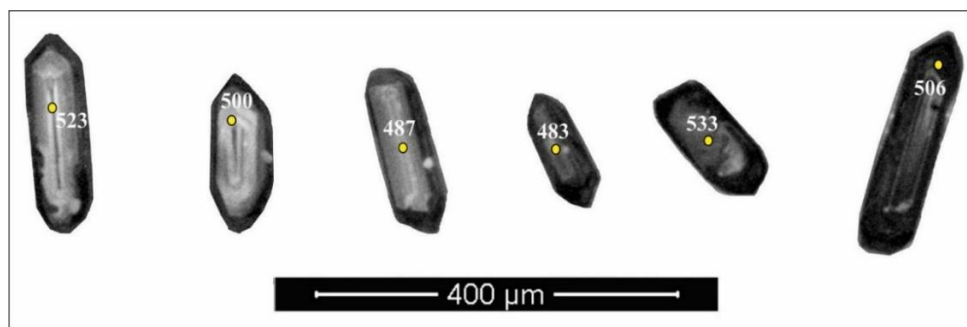
Feldspar	Zone	Location	Spot	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>#</sup>	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	Si	Al	Ti	Fe <sup>2+</sup>	Mn	Mg	Ca	Na	K	Cations	Ab	An	Or		
PIES-5F1	amphibolite	1z	12	46.18	0.00	36.10	0.03	0.00	0.01	19.53	0.73	0.01	102.72	8.31	7.65	0.00	0.01	0.00	0.00	3.76	0.25	0.00	19.98	6.30	93.60	0.00		
			7	46.86	0.04	36.21	0.07	0.04	0.01	0.01	18.94	0.99	0.06	103.22	8.37	7.61	0.01	0.01	0.00	0.01	3.62	0.34	0.01	19.99	8.60	91.00	0.40	
			8	44.37	1.22	14.23	7.72	15.13	0.09	12.84	1.96	1.20	99.15	8.81	3.33	0.18	1.28	0.02	4.48	2.73	0.76	0.30	21.88	20.00	72.10	8.00		
		2z	9	46.37	0.01	36.26	0.09	0.00	0.07	19.20	0.76	0.02	102.78	8.32	7.66	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	3.69	0.27	0.00	19.97	6.70	93.20	0.10	
			1	45.47	0.00	36.05	0.04	0.00	0.03	19.61	0.65	0.01	101.85	8.25	7.70	0.00	0.01	0.00	0.00	3.81	0.23	0.00	20.00	5.60	94.30	0.10		
			2	46.39	0.09	36.01	0.08	0.00	0.00	19.56	0.81	0.01	102.99	8.32	7.61	0.01	0.01	0.00	0.00	3.76	0.28	0.00	19.99	6.90	93.00	0.00		
		CAS29Pb		1c	3	45.51	0.00	36.53	0.01	0.00	0.03	19.96	0.51	0.01	102.61	8.20	7.75	0.00	0.00	0.00	0.00	3.86	0.18	0.00	20.00	4.50	95.50	0.10
					7	65.35	0.08	21.63	0.04	0.01	0.02	2.93	9.22	0.12	99.47	11.54	4.50	0.01	0.01	0.00	0.00	0.55	3.15	0.03	19.79	84.40	14.80	0.70
					8	65.93	0.03	18.42	0.05	0.01	0.00	0.02	0.42	16.18	0.12	101.15	12.04	3.96	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.15	3.77	19.93	3.80	0.10
Esc+++		4b	7	64.38	0.00	18.92	0.07	0.01	0.02	0.01	0.59	16.11	100.12	11.90	4.12	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	3.80	20.04	5.20	0.00	94.70	
			8	64.54	0.00	18.99	0.01	0.01	0.00	0.02	0.76	15.59	99.97	11.91	4.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	3.67	19.99	6.90	0.10	93.00		
			9	64.44	0.00	18.86	0.06	0.00	0.06	0.01	0.51	15.81	99.79	11.93	4.11	0.00	0.01	0.00	0.00	0.18	3.73	19.97	4.70	0.00	95.30			
PIES-1B1	granite	1d	23	62.99	0.01	23.05	0.16	0.01	0.05	3.92	8.86	0.16	99.24	11.21	4.83	0.00	0.02	0.01	0.00	0.75	3.06	0.04	19.92	79.60	19.40	1.00		
			24	62.00	0.00	22.31	0.02	0.00	0.02	3.48	8.60	0.12	96.65	11.30	4.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.68	3.04	0.03	19.84	81.10	18.20	0.70		
		5	63.94	0.00	18.40	0.00	0.00	0.00	0.04	0.75	15.77	98.98	11.95	4.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.27	3.76	20.04	6.70	0.20	93.10			
5d	6	62.73	0.01	18.52	0.03	0.01	0.00	0.03	0.62	14.68	96.77	11.93	4.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.23	3.56	19.88	6.00	0.20	93.80			
	7	59.85	0.05	18.12	2.05	1.89	0.03	0.02	0.53	14.18	96.75	11.54	4.12	0.01	0.33	0.00	0.54	0.00	0.20	3.49	20.23	5.40	0.10	94.50				
			8	61.90	0.04	22.75	0.09	0.02	0.02	2.61	8.57	0.05	96.05	11.30	4.89	0.01	0.01	0.00	0.01	0.51	3.03	0.01	19.77	85.30	14.30	0.30		

## 4.6 - GEOCHRONOLOGY

The selected zircon grains from the sample PIES-1-C are well-formed, elongated, bipyramidal-prismatic and colorless to yellowish, often transparent. The length/width ratio varies from 2:1 to 4:1. They may be fractured and broken and the cathodoluminescence images show zoning interpreted as of magmatic origin (Fig. 4.10). The analyses were performed on 60 spots on 51 zircon grains. The values of Th/U ratio are typically magmatic, higher than 0.1 (Table 4.8).

The six most concordant analyses were plotted on Figure 4.11A providing an age of  $534 \pm 14$  Ma for the superior intercept. Two grains show a concordant age of  $528.3 \pm 4.9$  Ma that can be interpreted as the age of magmatic crystallization (Fig. 4.11B). This age corresponds to the post-collisional stage of the Araçuaí orogen that generated the G4 Suite approximately 530 Ma ago and the G5 Suite in the interval between 520 and 490 Ma (Söllner et al. 1991, Noce et al. 1999 *in* Pedrosa-Soares & Wiedemann-Leonardos 2000).

Since the skarns associated with the granites were formed concomitantly to the crystallization of these rocks, the obtained age of  $528.3 \pm 4.9$  Ma can evidence the timing of skarnitization.



**Figure 4.10**– Cathodoluminescence images of zircon grains from sample PIES-1C and  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ages in million years.

**Table 4.8**- LA-ICP-MS zircon U-Pb dating results from 6 spots applied on the diagrams.

Spot number	Ratios				Age (Ma)				% Disc.	Th ppm	U ppm	Pb ppm	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$					
	$^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$	Rho	$^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$											
034-Z10	0.641461	0.0100	0.078520	0.0007	0.54	0.059250	0.0011	487	4	503	6	576	39	3	86760	154790	25288	0.62
040-Z14	0.633898	0.0052	0.077799	0.0005	0.78	0.059094	0.0007	483	3	499	3	571	25	3	101083	778722	125771	0.31
092-Z43	0.662095	0.0054	0.081680	0.0005	0.77	0.058790	0.0007	506	3	516	3	559	25	2	363480	1312570	190890	0.28
020-Z02	0.653281	0.0143	0.080620	0.0008	0.48	0.058770	0.0014	500	5	510	9	559	52	2	110980	218303	33339	0.63
019-Z01	0.683413	0.0086	0.084540	0.0006	0.59	0.058630	0.0009	523	4	529	5	553	33	1	121670	298603	43882	0.39
073-Z33	0.687889	0.0067	0.086208	0.0006	0.66	0.057872	0.0008	533	3	532	4	525	28	0	162041	415984	66477	0.46

\* Analyses used for the Concordia Age

1. Sample and standard are corrected after Pb and Hg blanks

2.  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  are corrected after common Pb presence. Common Pb assuming  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$   $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  concordant age

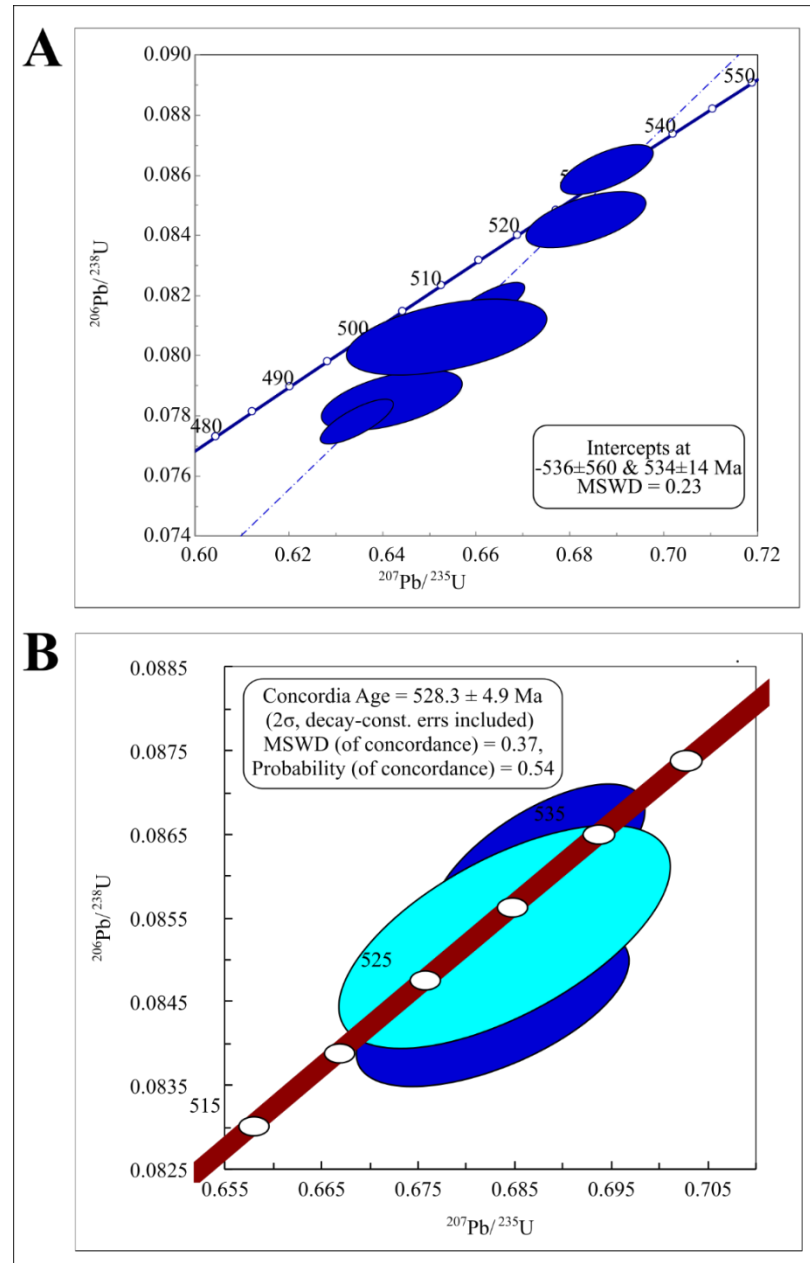
3.  $^{235}\text{U} = 1/137.88 * \text{U}_{\text{total}}$

4. Standard M127

5.  $\text{Th}/\text{U} = 232\text{Th}/238\text{U} * 0.992743$

6. All errors in the table are calculated 1 sigma (% for isotope ratios, absolute for ages)





**Figure 4.11**– U-Pb diagrams of LA-ICP-MS analyses from zircon grains of the alkali-feldspar granite, sample PIES-1C. A: Discordia diagram. B: Concordia diagram.

#### 4.7 - DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The skarns of the study area can be divided into two main types: skarns related to metamafic dykes and skarns related to felsic dykes. The rocks of the metamafic dykes are amphibolite and hornblende granofels. They were intensely deformed, folded, disrupted and metamorphosed. The rocks of the felsic dykes are alkali-feldspar granite, monzogranite and syenogranite. The first two do not show evidence of deformation and metamorphism, the last one presents deformation but still preserves relicts of the igneous minerals and texture.

Associated with the metamafic dykes two main skarn zones were identified from marble toward the dyke (Fig. 4.4): *carbonate + olivine* and *diopside + hornblende*. In the skarns related to the felsic dykes three well-defined mineralogical zones were identified from marble toward the granite (Fig. 4.6): *carbonate + tremolite*; *diopside*; and *scapolite + diopside*.

Concerning the skarns related to the metamafic dykes, the skarn zones are probably generated at the costs of the marble due to the metassomatic infiltration of elements originated from the intrusion and, thus, are exoskarns. Mesquita (2016) discuss that the substantial decrease of elements of low mobility such as Al and Ti from the dyke to the adjacent skarn is an evidence for it to be an exoskarn. However, it is also possible that the metamorphic event that affected the metamafic dykes, skarns and marbles may have promoted an additional exchange of elements between the rock types.

In the skarns related to the granite dyke two zones were identified that have the marble as their protoliths (*carbonate + tremolite* and *diopside*), so they are exoskarns. The other zone (*scapolite + diopside*) is an endoskarn formed at the costs of the alkali-feldspar granite. This interpretation was made possible by field-based observations that show a gradual transition between the granite and the endoskarn and an abrupt contact between the endoskarn and the exoskarn. The occurrence of zircon in the *scapolite + diopside* zone is also an evidence that it is in fact an endoskarn since this mineral is not found in the studied marbles.

Other arguments concerning the classification of the studied zones as endo or exoskarns are based on their chemical composition in terms of major, trace and REE elements as discussed by Mesquita (2016) who consider that the abrupt decrease of Al and Ti as well as of most of trace elements from the *scapolite + diopside* zone to the *diopside* show that the first zone is an endoskarn and the second one is an exoskarn.

Mineral chemistry data show that in all skarns diopside, amphibole and phlogopite are more enriched in Mg in the zones closer to the marble. This suggests contribution of this element from the dolomite. In the skarns related to the amphibolite (Fig. 4.4) the higher content of Fe in the amphibole from the *diopside + hornblende* zone suggests contribution of this element from the dyke, rich in mafic minerals.

Regarding olivine, it was found that the contribution of Fe from the metamafic dyke provides the formation of less magnesian compositions (chrysolite) than in the olivine related to the granitic dykes (forsterite). Moreover, its occurrence in the skarn portions closer to the marble is due to the lower content of Si in this rock. The migration of this element is hampered by the distance since its supply is derived from the dykes that generate minerals increasingly more depleted in Si toward the marble.

Phlogopite is also more enriched in Fe in the skarns related to the metamafic dykes (Phl<sub>81-91</sub>) than in the skarns related to the felsic dykes (Phl<sub>95-98</sub>), which supports the idea of contribution of Fe from the metamafic dyke.

In the skarns related to the felsic dykes, in contrast, the migration of Si and of aqueous fluids achieved a higher distance as shown by the larger skarn zones and by the occurrence of amphiboles such as actinolite and tremolite closer to the marble (Fig. 4.6), since amphiboles require the presence of H<sub>2</sub>O and a higher Si-content than olivine.

The formation of skarns is promoted by the chemical potential gradients between marble and dykes. Since there is substantial contrast in the chemical compositions of the granite and marble in comparison with amphibolite and marble, the generation of skarns associated with granites is more effective. The migration of elements is also facilitated by fluids which are more abundant in felsic magmas than in mafic magmas.

Another element that had some mobility was Al derived from the dykes, responsible for the generation of phlogopite-rich seams at the contact between the zones (Fig. 4.6). The smaller quantity of Al in the phlogopite closer to the marble reveals the decrease of mobility.

Regarding the scapolite there is an increase of the calcic component (meionite) and a decrease of the sodic component (marialite) from granite toward the marble indicating an input of calcium from the marble while the granite would be the source of the sodium. The compositional zoning detected in some scapolites that show increase of the meionite-content toward the border indicates that the supply of calcium was higher than the supply of sodium during the formation of the skarn. In the amphibolites scapolite occurs as a replacement of plagioclase. Since this plagioclase is rich in anorthite component, more calcic scapolites were formed with up to 72% of the meionite component. Probably, the anion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> was derived from the marble.

Medeiros Júnior (2016) obtained temperatures of 690 to 790°C for the metamorphism of the marbles and the calc-silicate rocks from the Paraíba do Sul Complex in the study region. Similar metamorphic conditions are corroborated by the occurrence of pargasite and spinel and the features of deformation in the metamafic dykes and in the related skarns. Therefore, the skarns related to the metamafic dykes were metamorphosed simultaneously to the event that metamorphosed the rocks of the Paraíba do Sul Complex during the sin-collisional stage of the Araçuaí orogen dated at 580 and 560 Ma by Pedrosa-Soares et al. (2001, 2007). Retrometamorphic processes provided the formation of tremolite from olivine and diopside, Mg-hornblende and actinolite from diopside, Mg-chlorite from pleonaste, and the formation of compositional zoning in amphiboles with cores composed of Mg-hornblende to edenite and border of actinolite.

The dating of the alkali-feldspar granite resulted in an age of ca. 530 Ma, interpreted as the age of magmatic crystallization and thus the approximate age of skarn generation. According to this result and because of the absence of deformation in these rocks, the skarns related to the alkali-feldspar granite and the monzogranite are younger than those related to the metamafic dykes and must have been formed in the post-collisional stage of the Araçuaí orogen.

#### **4.8 – ACKNOWLEDGEMENTS<sup>2</sup>**

---

<sup>2</sup> The authors thanks FAPEMIG (CRA-APQ-02206-11) for financial support. R. B. Mesquita thanks CNPq for the MSc scholarship, and gratefully acknowledges CPRM (Geological Survey of Brazil) for the comprehension about the MSc's activities.

## CAPÍTULO 5

# GEOCHEMISTRY AND MASS BALANCE OF SKARNS RELATED TO METAMAFIC AND FELSIC DYKES FROM THE PARAÍBA DO SUL COMPLEX, SOUTHERN ESPÍRITO SANTO STATE, BRAZIL<sup>1</sup>

---

**Abstract:** This paper concerns the study of geochemistry and mass balance of skarns formed at the contact of amphibolite and hornblende granofels dykes and of an alkali-feldspar granite dyke with marbles from the Paraíba do Sul Complex, southern Espírito Santo State in Cachoeiro de Itapemirim, Vargem Alta and Castelo municipalities. The metamafic dykes, the marbles and their skarns were deformed and metamorphosed under conditions of granulite facies. These skarns can present two zones: carbonate + olivine zone, and diopside + hornblende zone. The felsic dyke is undeformed and presents three mineralogical zones: carbonate + tremolite zone, diopside zone, and scapolite + diopside zone. The study shows that Si, Mg and Ca-mobility was higher in the skarns related to the granite probably due to the presence of H<sub>2</sub>O and to the higher chemical potential gradient between the rocks involved. Unexpected distribution trends for some trace elements in the skarns associated with the metamafic dykes could possibly be due to chemical homogenization during the later metamorphic process. The similar REE fractionation patterns of the skarns associated with metamafic dykes and the marbles, besides their low contents of low mobility elements such as Al and Ti, suggest that these skarns were generated by metasomatism of the marble, so they are exoskarns. In the zones related to the granite, the identification of exo- and endoskarn was based on the similar trace element contents of dyke and scapolite + diopside zone (endoskarn) as well as of marble and diopside zone (exoskarn), moreover on the abrupt change of Al, Ti and Na-contents from endoskarn towards exoskarn.

**Keywords:** GEOCHEMISTRY, MASS BALANCE; SKARN, PARAÍBA DO SUL COMPLEX.

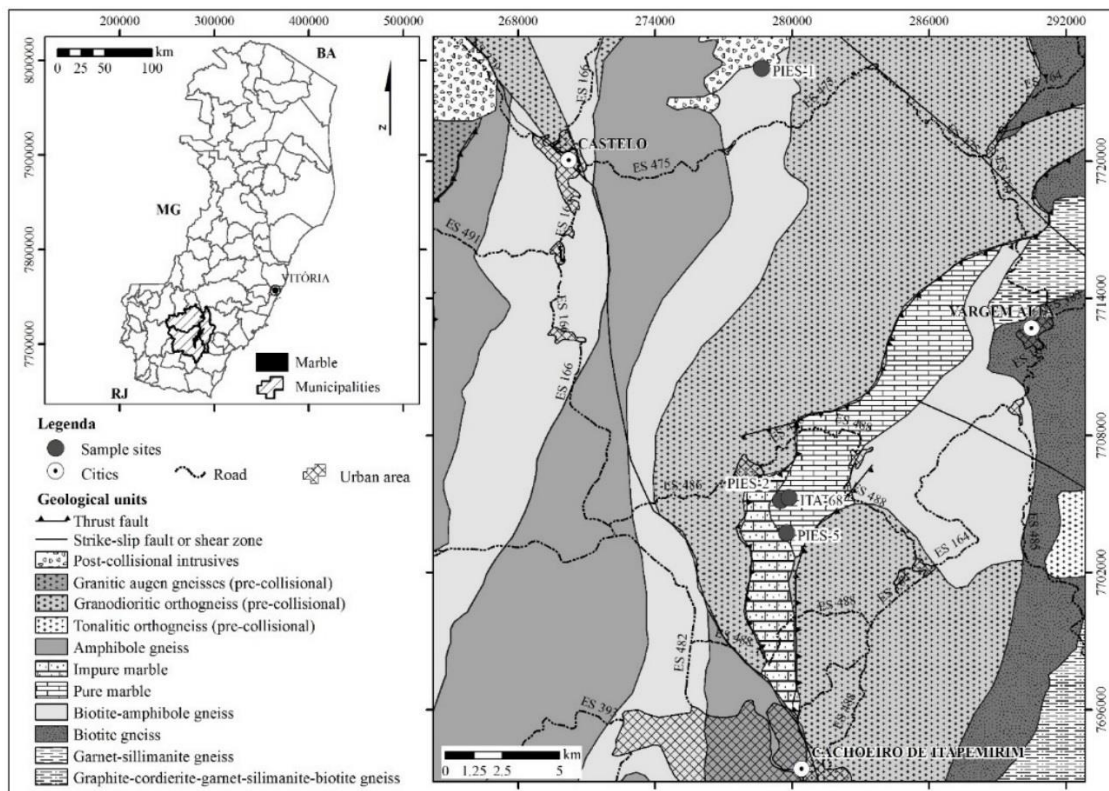
### 5.1 - INTRODUCTION

Skarns associated with granitic and metamafic dykes were formed at the contact with marble in Cachoeiro de Itapemirim, Vargem Alta and Castelo municipalities, southern region of Espírito Santo State (Figure 5.1). Jordt-Evangelista & Viana (2000), Oliveira (2012) and Mesquita (2016) described these skarns and identified different mineralogical zones formed at the contact between the marble and the dykes. The zones result from the migration of chemical elements through the contact due to the contrasting compositions of the lithotypes.

---

<sup>1</sup> Artigo submetido em 14/07/2016 na Revista Escola de Minas. Autores: Raissa Beloti de Mesquita, Hanna Jordt-Evangelista, Gláucia Nascimento Queiroga, Edgar Batista de Medeiros Júnior.

This paper presents the results of the geochemical characterization and mass balance study of skarns formed at the contact between the marbles and granitic and metamafic dykes. Detailed mass balance calculations provide information on the mass and volume changes and the possible sources of various elements during the formation of the skarns.



**Figure 5.1-** Geographic location and geological map of the Cachoeiro de Itapemirim, Vargem Alta and Castelo region, with the location of the studied outcrops (modified from Vieira 1997).

## 5.2 - GEOLOGICAL SETTING

The Araçuáí orogen is formed by the Araçuáí fold belt and the high-grade crystalline core. Its western boundary is the São Francisco Craton (Almeida 1977), and to the east it is limited by the Atlantic coast. The studied marbles and skarns belong to the high-grade crystalline core which, in the study area, is characterized by rocks belonging to the Paraíba do Sul Complex, and by the pre-collisional and post-collisional intrusive rocks (Figure 5.1). Vieira (1977) described the Paraíba do Sul Complex as being composed of a basal metasedimentary sequence overlain by a metavolcano-sedimentary sequence. These sequences are subdivided into nine units of gneisses with intercalations of calc-silicate rocks, quartzites, amphibolites and marbles (Vieira 1977), deposited in a back-arc basin with a maximum depositional age of 619 Ma (Medeiros Junior 2016). The metamorphism that affected

these rocks is contemporary with the syn-collisional stage (580 to 560 Ma) of the Araçuaí orogen (Pedrosa-Soares et al. 2001, 2007). The pre-collisional intrusive rocks comprise amphibolite facies orthogneisses with calc-alkaline granitic to tonalitic composition. They belong to the 630-580 Ma G1 Suite defined by Pedrosa-Soares et al. (2007). The post-collisional intrusive rocks correspond to the G5 Suite formed between 520 and 490 Ma (Söllner et al. 1991, Noce et al. 1999 in Pedrosa-Soares & Wiedemann-Leonardos 2000)-comprising mainly granitic rocks (Vieira 1997).

The studies were concentrated in a ca. 25 km long and 4 km wide lens-shaped body of marble that extends in northeast–southwest direction in the municipality of Cachoeiro de Itapemirim (Figure 5.1). A smaller occurrence is located in the municipality of Castelo (Figure 5.1).

Intensely deformed and stretched granulite facies mafic dykes, and undeformed felsic dykes, both intruded the marbles generating skarns at their contacts. The metamafic dykes vary from few centimeters up to 1.5 m in width and the skarns generated in their contacts are a few centimeters to decimeters wide. The felsic dykes reach up to 2 m in width and their skarns are millimeters up to 1.5 m wide. Because of the presence of spinel Jordt-Evangelista & Viana (2000) concluded that the skarns associated with the metamafic dykes were formed in the syn-collisional stage of Araçuaí orogen between 580 and 560 Ma, simultaneously to the event that metamorphosed the Paraíba do Sul Complex. On other hand, the skarns associated with the felsic dykes dated at ca. 530 Ma by Mesquita (2016) are younger and were generated concomitantly to the magmatic crystallization of the dyke during the post-collisional stage of Araçuaí orogen.

### **5.3 - MATERIALS AND METHODS**

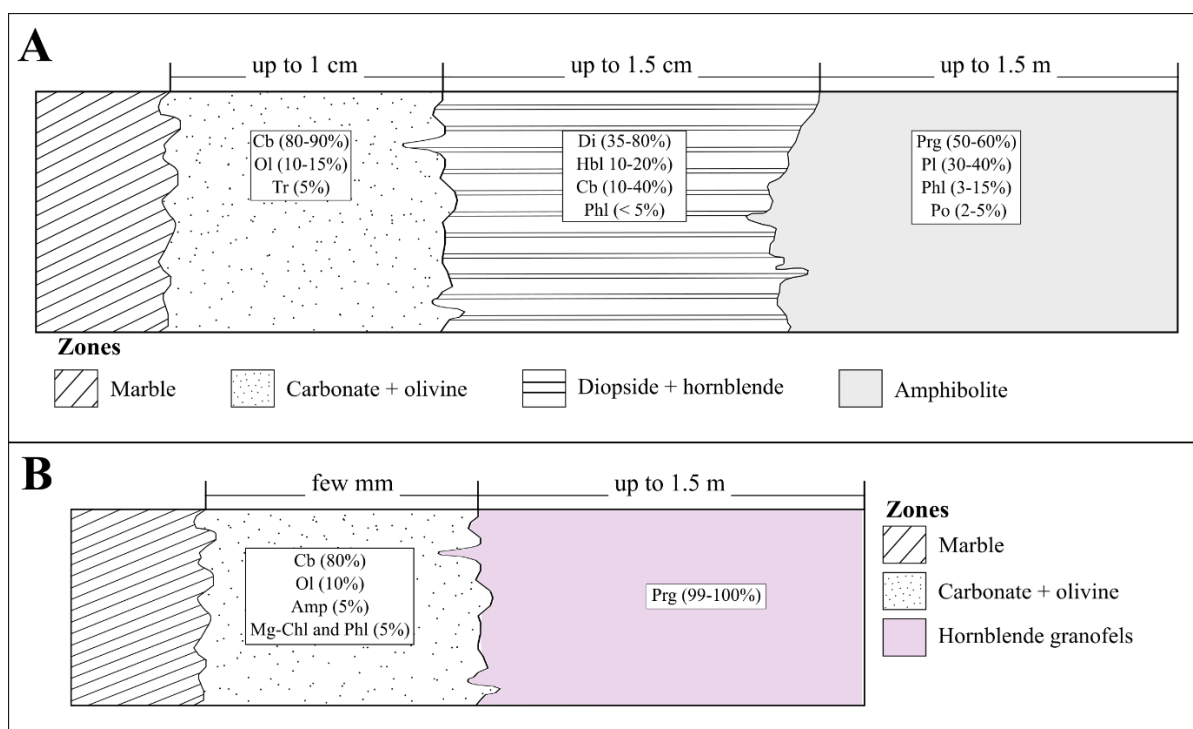
Representative samples from traverses across the dyke – skarn contacts were collected in three outcrops (PIES-1, PIES-2, PIES-5, see Figure 5.1) for chemical analysis of the different skarn zones and wall rocks. Samples from the outcrop ITA-68 were collected by Medeiros-Junior (2016).

Four skarnitic zones were selected for chemical analysis. The different mineralogical zones were separated, crushed and milled. The analyses were performed at Acme Analytical Laboratories S.A., Canada, via X-Ray Fluorescence (XRF) for major elements, and via Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for trace and rare earth elements. Total carbon was determined by the method of Leco. Loss of ignition (LOI) was established by weight difference after calcination at 1000 °C. The detection limits are presented in Table 5.2.

### 5.4 - MINERALOGY OF SKARNS AND DYKES

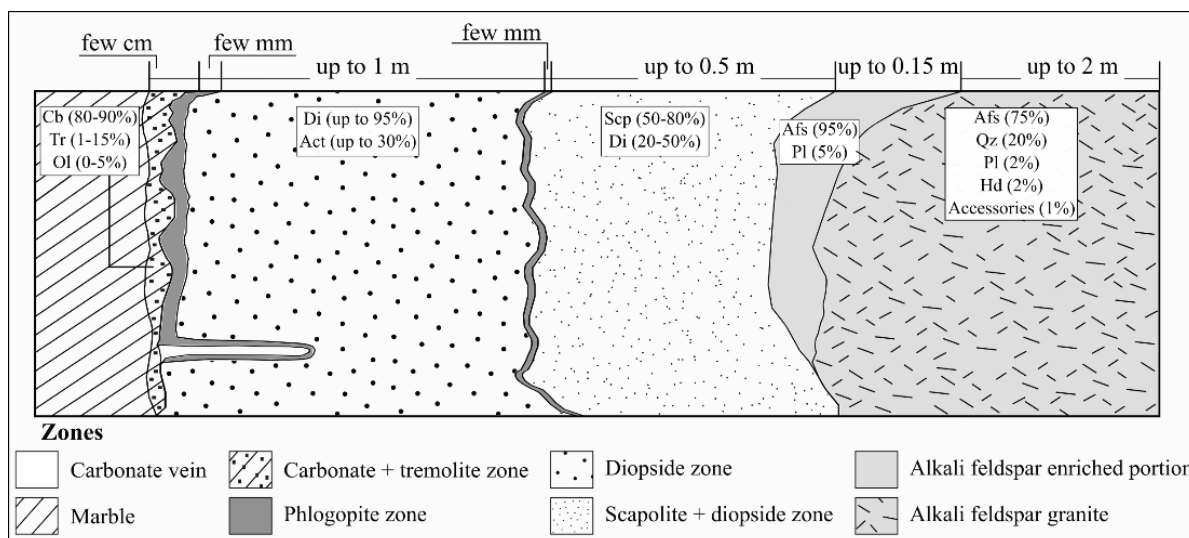
The skarns described by Mesquita (2016) can be divided into two main types, one associated with the metamafic dykes and the other one associated with the granitic dykes.

The metamafic dykes are represented by amphibolites and hornblende granofels while the granitic dykes consist of alkali-feldspar granite, monzogranite and syenogranite. Two skarn zones associated with amphibolite (PIES-2 e PIES-5), one with hornblende granofels (ITA-68A) and one with alkali-feldspar granite (PIES-1) were characterized from the geochemical point of view in this study. The mineralogy of the dykes and their skarns are concisely represented in the Figures 5.2 and 5.3 and Table 5.1 and was described in detail by Mesquita (2016).



**Figure 5.2**– Illustrative schematic cross-sections (without scale) of the skarns related to the metamafic dykes. The modal mineralogy is indicated within the rectangles. A: skarn associated with the amphibolite; B: skarn associated with the hornblende granofels. A: skarn associated with the amphibolite; B: skarn associated with the hornblende granofels. Modified from Mesquita (2016). Carbonate (Cb), olivine (Ol), tremolite (Tr), diopside (Di), hornblende (Hbl), phlogopite (Phl), pargasite (Prg), plagioclase (Pl), pyrrhotite (Po), amphibole (Amp), Mg-chlorite (Mg-Chl).





**Figure 5.3**– Illustrative schematic cross-section (without scale) of the skarn related to the alkali-feldspar granite. The modal mineralogy is indicated within the rectangles. Modified from Mesquita (2016). Carbonate (Cb), tremolite (Tr), olivine (Ol), diopside (Di), actinolite (Act), scapolite (Scp), alkali-feldspar (Afs), plagioclase (Pl), quartz (Qz), hedenbergite (Hd).

## 5.5 - GEOCHEMISTRY

### 5.5.1 - Metamafic dykes

The geochemical data of three samples (PIES-2F2, PIES-5F and ITA68A1) of metamafic rocks are presented in Table 5.2. According to the content of  $\text{SiO}_2$ , these samples are ultrabasic (41.01 to 42.14wt%, Figure 5.4A). The contents of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO and MgO vary, respectively, between 13.9 and 18.78%, 12.76 and 14.35%, and 9.62 and 17.87%. Sample ITA-68A1 (hornblende granofels), that is composed essentially of hornblende (pargasite) and thus is ultramafic, has the highest amount of CaO (14.35%) and MgO (17.9%). The highest contents of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  belong to the samples with plagioclase and phlogopite. FeOt varies between 3.85 and 9.50%.

According to the total alkalis *versus* silica diagram of Le Bas et al. (1986), the samples can be correlated to microbasalts (Figure 5.4A). In the ternary diagrams of Irvine & Baragar (1971) and Jensen (1976) (Figures 5.4B and 5.4C), samples PIES-2F2 and PIES-5F present correlation with the high-Mg tholeiitic series. In the diagram of Jensen (1976) sample ITA-68A1 plots in the komatiitic basalt field (Figure 5.4C).

The pattern of the rare earth elements (REE) displays an enrichment of light over heavy-REE with slightly positive slopes from La to Lu (Figure 5.4D), which is confirmed by the fractionation patterns with low  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  ratios ranging between 3.7 and 5.95 (Table 5.2). These fractionation patterns are comparable to those of E-type mid-ocean ridge basalt (E-MORB) (Winter 2010). The samples PIES-2F2 and ITA-68A1 have small negative Eu anomalies ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.68$  and 0.87).

Moreover, sample ITA-68A1 presents higher fractionation pattern and negative anomalies of La and Ce. The total content of rare earth elements ( $\sum$  ETR) is low in all samples, with values between 81.61 and 90.45ppm.

Regarding the trace elements, the high contents of Ba (199 to 1578ppm), V (258 to 352ppm), Sr (130 to 198ppm), Zr (78 to 103ppm), Cu (172.3ppm), Ni (127.9ppm) and W (48.4 to 90.8ppm) of sample PIES-5F (Table 5.2) stand out. The multi-element spidergrams of Figure 5.4E show an enrichment pattern of large ion lithophile (LIL) elements, mainly Ba and K, over high field strength (HSF) elements. Sample PIES-2F2 is more enriched in LILE-elements than the other samples. Positive anomalies occur for Ce, P and Sm and negative anomalies for Sr, Ta and Nb.

**Table 5.1-** Summary of the mineralogy of the metamafic and felsic dykes and related skarns (compiled from Mesquita 2016). An: anorthite; Phl: phlogopite; Fo: forsterite; Hc: hercynite; Or: orthoclase; Me: meionite.

Skarn/Dyke	Zone	Abundant	Minor	Rare
Amphibolite		Pargasite (*X <sub>Mg</sub> 0.77-0.80) Plagioclase (An <sub>72</sub> , An <sub>91-96</sub> )	Phlogopite (Phl <sub>83-84</sub> ) Pyrrhotite	Titanite Apatite Zircon Clinopyroxene
Skarn associated with amphibolite	diopside + hornblende	Diopside Mg-hornblende (core) Edenite (core) Actinolite (border) Carbonate	Phlogopite (Phl <sub>81</sub> ) Actinolite (diopside substitution)	Apatite Titanite Plagioclase
	carbonate + olivine	Carbonate Olivine (Fo <sub>77-92</sub> )	Tremolite (olivine substitution)	Phlogopite (Phl <sub>91</sub> ) Clinohumite
Hornblende granofels		Pargasite (*X <sub>Mg</sub> 0.90-0.92)		Phlogopite (Phl <sub>91-92</sub> ) Pyrrhotite Spinel (Hc <sub>30-31</sub> )
Skarn associated with hornblende granofels	carbonate + olivine	Carbonate Olivine (Fo <sub>86-87</sub> )	Tremolite (olivine substitution) Mg-hornblende Phlogopite (Phl <sub>90-91</sub> ) Mg-chlorite	Spinel (Hc <sub>29-30</sub> )
Alkali-feldspar granite		Alkali-feldspar (Or <sub>93-96</sub> ) Quartz	Plagioclase (An <sub>14-19</sub> ) Clinopyroxene	Titanite Biotite Opaque minerals Allanite Apatite Zircon
Skarn associated with alkali-feldspar granite	scapolite + diopside	Scapolite (Me <sub>27-65</sub> ) Diopside	Phlogopite (Phl <sub>95</sub> )	Zircon Zoisite/Clinozoisite Actinolite
	diopside	Diopside	Actinolite	Phlogopite (Phl <sub>98</sub> ) Quartz Zoisite/Clinozoisite Carbonate Titanite
	carbonate + tremolite	Carbonate Tremolite	Olivine (Fo <sub>98-99</sub> )	Phlogopite

\*X<sub>Mg</sub> = Mg/(Mg+Fe<sup>2+</sup>)

### 5.5.2 - Felsic dyke

The chemical composition of the alkali-feldspar granite (PIES-1-C) is presented in Table 5.2. This rock is acid with 72.07 wt% of SiO<sub>2</sub>. The content of K<sub>2</sub>O is high, with 7.31%, which is reflected in the large quantity of alkali-feldspar. According to the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) ratio the alkali-feldspar granite is metaluminous (Shand 1943) and correlates to the I-type granites of Chapell & White (1974) (Figure 5.4F).

The REE diagram (Figure 5.4D) shows an enrichment pattern of light over heavy-REE with a steep slope from La to Sm and a sub-horizontal slope from Gd to Lu. It presents a pronounced negative Eu anomaly (Eu/Eu\* = 0.33). The sample is characterized by a high content of REE ( $\Sigma$  ETR= 615.88ppm) and by a fractionation pattern (La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub>) of 25.17 (Table 5.2).

Zr (304ppm) and W (250ppm) stand out because of their high contents (Table 5.2). The multi-element spidergrams (Figure 5.4E) exhibit enrichment in incompatible elements, such as K, Rb and Th. In general, the LIL elements display enrichment, except Sr and Ba that show a negative anomaly. The negative anomalies of Ba, Nb, P and Ti, suggest fractionation of plagioclase, apatite and titanite.

### 5.5.3 - Marble

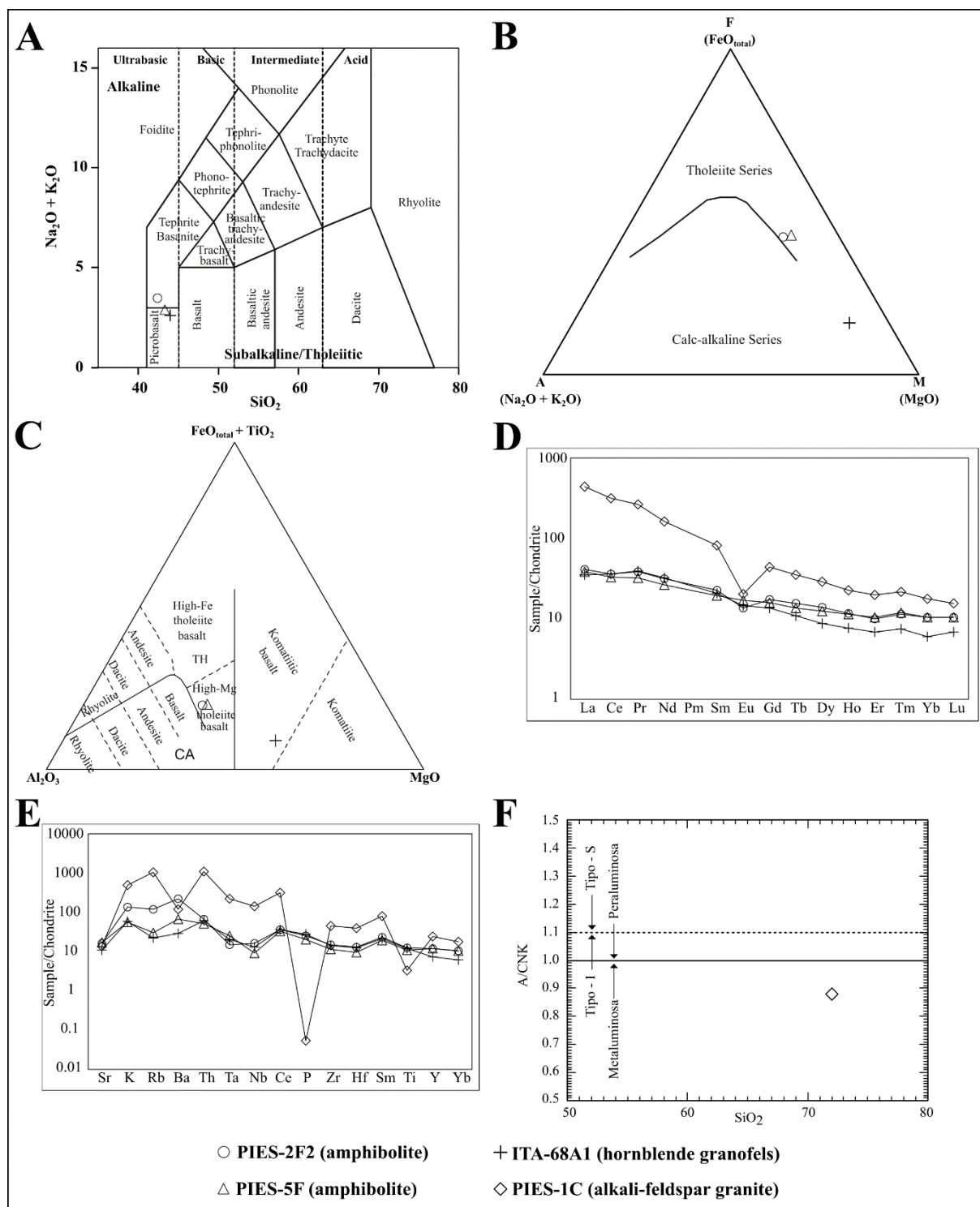
Major, trace and rare earth element concentrations are presented in Table 5.2. The samples have low SiO<sub>2</sub> contents, between 0.21 and 1.91wt%. The contents of MgO vary between 7.77 and 19.68%, CaO between 33.44 and 46.93%, and CO<sub>2</sub> from 44.98 to 47.14%. FeO<sub>t</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents are low ranging, respectively, from 0.09 to 1.61%, and from 0.02 to 0.14%.

According to the diagram of Bucher & Frey (2002) (Figure 5.5), the marbles can be classified as dolomitic. Sample PIES-2F3, in contrast, must have higher quantity of calcite in its mineral assemblage since it has the highest CaO content (46.93%) and the lowest MgO content (7.77%). All samples have very low SiO<sub>2</sub> amounts which is an evidence of the marble purity. The presence of olivine and diopside justify the relatively higher SiO<sub>2</sub> content of sample PIES-1S.

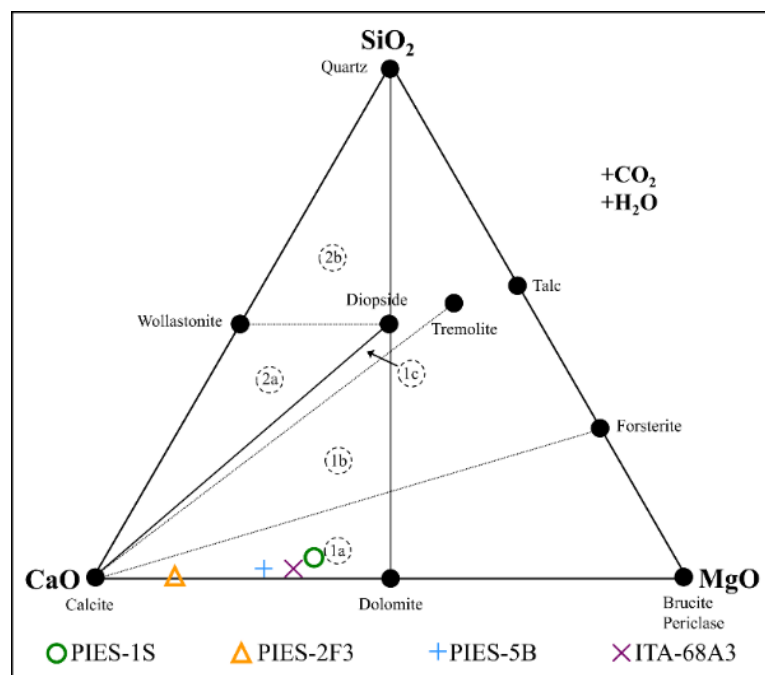
The REE amounts are low between 3.57 and 24.35ppm; Ce (1.3 to 11.4ppm) and La (1 e 7.7ppm) display the highest contents (Table 5.2). Concerning the trace elements, Sr stands out with quantities between 86.4 and 178ppm (Table 5.2).

Table 5.2- Whole rock major (wt %) and trace element (ppm) composition and density of selected samples of granitic and mafic dykes and related skarns.

Sample	PIES-1C	PIES-1Q	PIES-1I2	PIES-1S	PIES-2F2	PIES-2F1A	PIES-2F1B	PIES-2F3	PIES-5F	PIES-5A1	PIES-5A2	PIES-5B	ITA-68A1	ITA-68A2	ITA-68A3	D.L.
Skarn zone	alkali-feldspar granite	scapolite + diopside	diopside	marble	amphibolite	diopside + hornblende	carbonate + olivine	marble	amphibolite	diopside + hornblende	carbonate + olivine	marble	hornblende granoféls	carbonate + olivine	marble	
SiO <sub>2</sub>	72.07	52.15	51.50	1.91	41.01	46.28	19.36	0.21	41.55	44.32	12.75	0.75	42.14	13.71	0.67	0.01
ThO <sub>2</sub>	0.34	0.08	0.03	<D.L.	1.27	0.09	0.03	<D.L.	1.12	0.05	<D.L.	<D.L.	1.24	0.05	<D.L.	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.37	20.08	0.36	0.02	18.78	1.11	0.20	0.13	17.71	0.77	0.13	0.08	13.85	0.95	0.14	0.01
FeO*	1.77	0.67	6.58	0.09	9.50	4.61	2.66	0.14	9.21	2.71	1.82	0.33	3.85	3.72	1.61	0.01
MgO	0.37	3.19	13.83	19.68	9.62	13.75	12.55	7.77	9.75	14.48	13.95	15.20	17.87	19.99	17.87	0.01
MnO	0.05	0.03	0.19	0.01	0.11	0.18	0.15	0.01	0.08	0.13	0.11	0.03	0.02	0.05	0.05	0.01
CaO	1.34	13.85	23.14	33.44	12.76	27.04	37.35	46.93	13.59	29.01	38.15	38.29	14.35	30.40	34.71	0.01
Na <sub>2</sub> O	2.89	5.55	0.14	<D.L.	1.37	0.23	<D.L.	<D.L.	1.89	0.11	<D.L.	<D.L.	1.60	0.05	<D.L.	0.01
K <sub>2</sub> O	7.31	0.69	0.02	0.02	1.99	0.03	0.04	<D.L.	0.82	0.09	0.05	0.02	0.87	0.05	<D.L.	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.04	<D.L.	0.02	0.27	0.03	0.03	0.02	0.21	0.05	<D.L.	0.01	0.29	0.02	0.02	0.01
LOI*	0.25	0.89	4.31	44.48	1.53	6.93	27.90	44.36	1.80	8.73	33.49	45.19	3.08	31.30	45.52	-5.11
Total	100.16	97.28	100.84	99.67	99.44	100.78	100.56	99.46	98.85	100.76	100.65	99.92	99.69	100.68	100.69	
CO <sub>2</sub>	0.15	2.31	4.18	44.98	0.55	6.71	28.52	47.14	0.95	8.91	36.15	45.02	2.75	30.28	45.24	0.02
La	148	39.7	4.7	7.7	13.5	2.8	9	1	12.7	3.9	7.5	3.2	11.7	7	5.4	0.1
Ce	281	68.9	11.9	11.4	31	4.4	12.7	1.3	28.2	6.1	11	3.3	30.8	12.3	8.1	0.1
Pr	30.1	6.6	1.93	0.97	4.35	0.46	1.31	0.1	3.61	0.58	1.05	0.23	4.4	1.36	0.82	0.02
Nd	104	20.5	8.9	3.1	19.8	1.7	5	0.6	16.5	2.2	3.9	0.7	20.1	5.1	2.7	0.3
Sm	16.5	3.44	2.01	0.35	4.6	0.43	0.72	0.07	3.93	0.53	0.68	0.1	4.21	0.78	0.45	0.05
Eu	1.54	0.45	0.21	0.06	1.04	0.2	0.39	0.14	1.31	0.22	0.32	0.07	1.12	0.21	0.17	0.02
Gd	12.2	3.15	1.6	0.24	4.78	0.49	0.82	0.13	4.37	0.51	0.63	0.11	3.71	0.75	0.48	0.05
Tb	1.64	0.47	0.22	0.03	0.72	0.06	0.12	0.02	0.64	0.07	0.08	0.01	0.51	0.12	0.08	0.01
Dy	9.87	2.95	1.33	0.2	4.68	0.41	0.85	0.14	4.24	0.45	0.52	0.08	2.97	0.72	0.4	0.05
Ho	1.57	0.54	0.23	0.05	0.81	0.09	0.16	0.02	0.79	0.1	0.09	<D.L.	0.53	0.15	0.1	0.02
Er	4.39	1.48	0.72	0.09	2.23	0.28	0.54	0.06	2.33	0.25	0.3	<D.L.	1.5	0.43	0.27	0.03
Tm	0.64	0.23	0.12	0.02	0.34	0.05	0.09	0.01	0.35	0.05	0.05	<D.L.	0.22	0.06	0.04	0.01
Yb	3.91	1.56	1.14	0.12	2.25	0.37	0.6	0.08	2.29	0.3	0.3	<D.L.	1.31	0.39	0.22	0.05
Lu	0.52	0.24	0.29	0.02	0.25	0.07	0.11	<D.L.	0.35	0.05	0.06	<D.L.	0.23	0.07	0.04	0.01
ΣREE	615.02	150.21	35.30	24.35	90.45	11.81	32.41	3.58	81.61	15.31	26.48	7.92	83.31	29.44	19.27	
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	25.17	16.97	2.75	42.78	4.00	5.05	10.00	8.33	3.70	8.67	16.67	42.67	5.95	11.97	16.36	
Eu/Eu*	0.33	0.42	0.36	0.64	0.68	1.34	1.56	1.29	0.97	1.30	1.50	2.05	0.87	0.84	1.12	
Ba	818	68	3	7	1578	27	44	60	457	95	82	52	199	16	3	1
Be	<D.L.	14	1	<D.L.	2	<D.L.	<D.L.	<D.L.	1	<D.L.	<D.L.	<D.L.	2	<D.L.	<D.L.	1
Co	30.1	21.6	16	1.1	38.9	20.8	6.1	0.7	61.2	8.7	7.3	2.3	19.1	11.1	2.3	0.2
Cs	1.4	2.1	0.1	0.3	6.7	<D.L.	0.2	<D.L.	0.5	<D.L.	0.3	<D.L.	1.9	0.1	<D.L.	0.1
Ga	16.9	37.3	5.1	<D.L.	19.8	2	<D.L.	<D.L.	15.9	1.3	<D.L.	<D.L.	11.4	1.3	<D.L.	0.5
Hf	8	4.7	0.3	<D.L.	2.6	0.2	<D.L.	<D.L.	1.9	<D.L.	<D.L.	<D.L.	2.5	0.2	<D.L.	0.1
Nb	49.7	34.3	0.2	0.5	5.7	0.1	<D.L.	<D.L.	3.2	<D.L.	<D.L.	<D.L.	4.5	0.2	0.4	0.1
Rb	371	16.8	0.1	3.9	42.1	<D.L.	0.7	0.7	10.6	3.7	5	0.2	7.6	0.2	0.4	0.1
Sr	6	2	1	<D.L.	3	<D.L.	<D.L.	<D.L.	3	<D.L.	<D.L.	<D.L.	2	<D.L.	<D.L.	1
Sr	163	269	20.4	86.4	195	57.6	186	149	198	71.4	182	160	130	154	178	0.5
Ta	4.6	5.4	0.1	<D.L.	0.3	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.5	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.4	<D.L.	0.1	0.1
Th	46.8	75.3	0.3	<D.L.	2.8	<D.L.	<D.L.	<D.L.	2.2	<D.L.	<D.L.	<D.L.	2.6	0.2	<D.L.	0.2
U	3	19.1	<D.L.	<D.L.	1.1	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.6	<D.L.	<D.L.	<D.L.	1.7	0.1	<D.L.	0.1
V	15	<D.L.	27	<D.L.	306	68	9	<D.L.	352	41	<D.L.	<D.L.	258	38	17	8
W	250	171	72.4	8	48.4	78.6	0.9	6	77.1	27.3	38.6	11.3	90.8	5.7	<D.L.	0.5
Y	49.2	16.7	7.5	1.9	23.6	3.1	6.1	1.2	23.7	3	3.8	0.5	14.5	4.7	3	0.1
Zr	304	96.2	3.9	2	103	6.1	2.1	0.9	78	2.5	0.9	1.8	95	6.5	1.6	0.1
Cu	2.5	0.6	0.2	<D.L.	19	0.3	0.5	0.1	172.3	0.4	0.5	0.1	0.8	0.4	<D.L.	0.1
Mo	0.4	1.2	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	1.2	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.1
Ni	1.2	0.4	0.5	2.2	11.1	0.4	0.2	<D.L.	127.9	0.5	1.4	1.7	11.3	26.5	3.3	0.1
Pb	19	16.8	1.6	1.2	3.6	2.6	3.3	<D.L.	7	1.8	1.3	6.3	2.8	0.5	0.5	0.1
Zn	14	24	9	9	30	5	22	4	15	1	16	5	2	5	2	1
d*	2.64	2.76	3.18	2.86	3.08	3.16	2.88	2.67	3.05	3.05	2.87	2.82	3.06	2.91	2.85	



**Figure 5.4**– Geochemical diagrams for the metamafic and felsic dykes: (A) total alkalis versus silica (TAS) (Le Bas et al. 1986); (B) AFM diagram after Irvine & Baragar (1971); (C) classification of volcanic rocks after Jensen (1976); (D) Variation of the Aluminium Saturation Index ( $A/CNK = \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ ) (Shand 1943) versus  $\text{SiO}_2$  and I/S-type granitoid boundary from Chappell & White (1974); (E) Chondrite (Nakamura 1974) normalized REE patterns; (F) Chondrite (Thompson 1982) normalized multi-element spidergram.



**Figure 5.5**– Classification of the marbles in the SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO diagram after Bucher & Frey (2002) with the boundaries for dolomitic to calcic-dolomitic marble (1a, 1b and 1c) and calcic-silicate rocks (2a and 2b).

#### 5.5.4 - Skarns

##### *Skarns associated with the metamafic dykes*

Skarns associated with amphibolite from two outcrops PIES-2 and PIES-5 (Figure 5.1) were selected for chemical analysis, each one being composed of two mineralogical zones (Table 5.2). The zones from amphibolite towards marble are: PIES-2F2 and PIES-5F (amphibolites); PIES-2F1A and PIES-5A1 (diopside + hornblende zones); PIES-2F1A and PIES-5A2 (carbonate + olivine zones); and PIES-2F3 and PIES-5B (marbles). Figures 6A and 6B, 7A and 7B present the chemical profiles showing the overall geochemical variation in the skarns. Figures 8A and 8B show the REE diagrams.

The skarn zones represented by the PIES-2 and PIES-5 sequences of the samples are very similar in terms of mineralogy and chemistry. Significant variations occur in the contents of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, and smaller variations in CaO and MgO from the dyke towards the marble (Figures 6A and 6B). The decrease of SiO<sub>2</sub> toward the marble is related to the increasing of less Si-rich minerals through the zone. The abrupt reduction of Al (which is commonly an element of low mobility) from the dyke to the diopside + hornblende zone is an evidence that this zone is an exoskarn, in other words, it was generated by metasomatism of the marble due to the infiltration of elements derived from the metamafic dyke. Similar behavior is also verified for Ti, another element considered of low mobility. The contents of CaO and MgO show only slight variation because amphibolite and marble have similar amounts of these oxides. The iron that migrated from the amphibolite towards the

skarnitic zone closer to the marble entered in hornblende, diopside and olivine in increasingly smaller contents as closer to the marble.

Although without much regularity, the amounts of most trace elements tend to decrease from the dyke towards the marble, suggesting that they must have been derived from the dykes (Figures 7A and 7B). Concerning the REE-patterns (Figures 8A and 8B) the skarn samples present a fractionation trend with enrichment of light-REE that is more similar to the marble than to the dykes. This can be another indication that the zones are exoskarns. In addition, in the case of zone PIES-5, positive Eu anomalies ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* > 1$ ) are observed in skarns as well as in marbles, which do not occur in the dyke.

In the skarn associated with the hornblende granofels (Figures 6C and 7C), the variation pattern is similar to the pattern of the same mineralogical zone related to the amphibolites. The contents of MgO show little variation due to the similarity of the amounts in hornblende granofels and marble. The olivine chrysolite has some iron (Mesquita 2016) that must be responsible for the higher FeO content of the skarn. As expected because of the progressively higher amounts of carbonates,  $\text{CO}_2$  increases toward the marble. A small quantity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is found in amphibole, Mg-chlorite and phlogopite. The abrupt drop in the  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amounts from the dyke to the skarn can be an evidence that the marble, which is depleted in these oxides, is the protolith of the skarn.

The majority of the trace elements (Table 5.2 and Figure 5.7C) decrease from the hornblende granofels to the skarn and from the skarn to the marble, in particular Ba, Cs, Hf, Nb, Th, U, W and Zr. An increase is observed for Sr, Ni and Zn.

Table 5.2 shows that the REE-contents of both skarn and marble are low. The REE-diagram (Figure 5.7C) reveals that the skarn fractionation pattern is considerably similar to the marble, with a strong enrichment in light-REE (Figure 5.8C). However, it is also noticeable that the skarn has a slight negative Eu-anomaly ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.84$ ) similar to the dyke that can indicate the tendency for chemical homogenization due to the metamorphic process of granulite facies that affected these rocks.

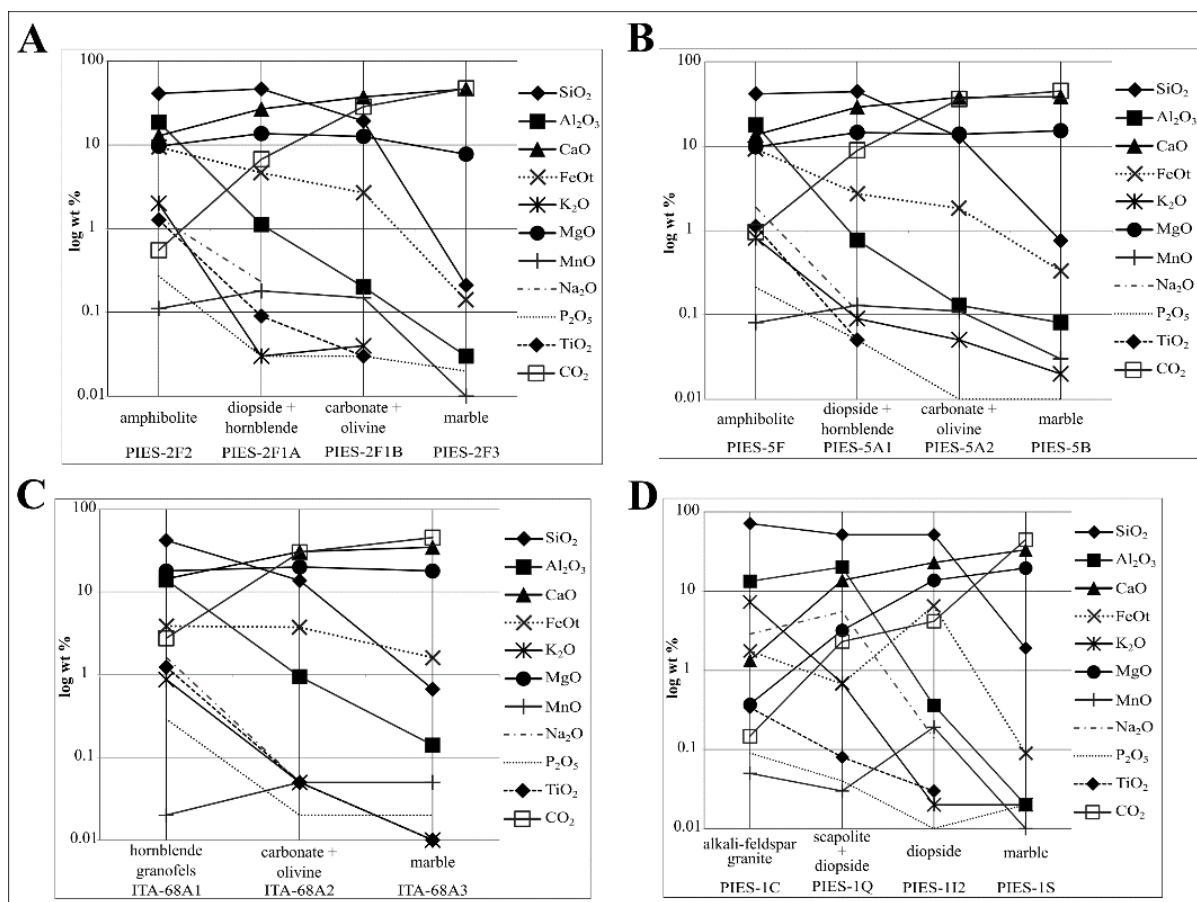
### ***Skarn associated with the alkali-feldspar granite***

The largest of the studied skarns was selected for chemical analysis of the different mineralogical zones collected along traverses across the granite - marble contact. The results are presented in Table 5.2. The zones from the alkali-feldspar granite towards the marble are: PIES-1C (alkali-feldspar granite); PIES-1Q (scapolite + diopside zone); PIES-1I2 (diopside zone); and PIES-1S (marble). Figures 6D and 7D present the geochemical profiles of the skarn zones in contact with the granitic dyke and Figure 5.8D shows the REE diagrams.

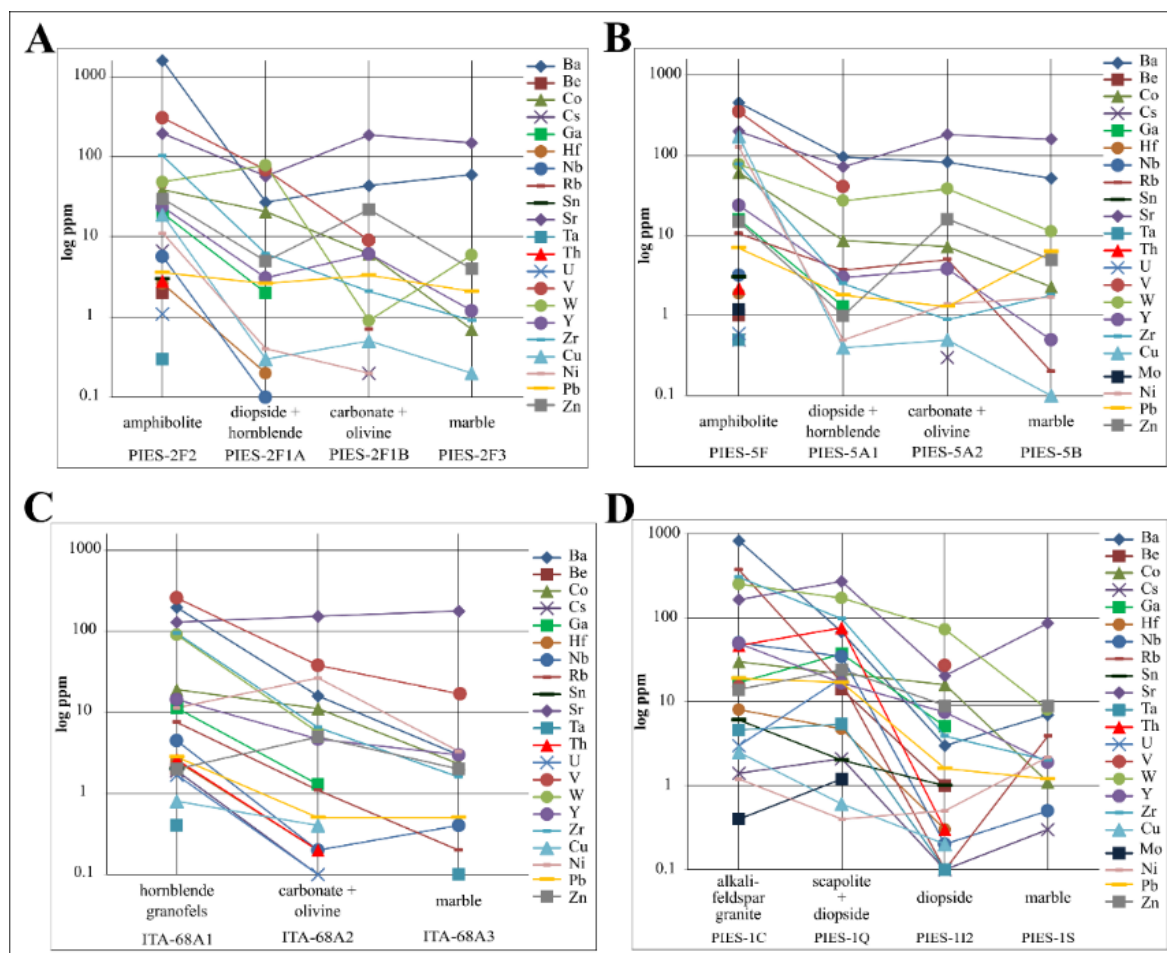


During infiltrative skarn formation, numerous chemical changes are evident. The observed variations in the contents of oxides such as  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $CO_2$  and  $FeOt$  along the profiles (Figure 5.6D) are likely due to the metassomatic process. In the scapolite + diopside zone, there is an abrupt decrease in  $K_2O$  due to disappearance of alkali-feldspar.  $Na_2O$  entered in scapolite and the increase of this oxide in this zone, accompanied by an incipient increase in the  $Al_2O_3$  content, reflects the appearance of this mineral in the skarnitic zone adjacent to the granite. From the scapolite + diopside zone to the diopside zone, there is an abrupt decrease in  $Al_2O_3$  as well as in  $TiO_2$ . Since these elements are commonly of low mobility in metasomatic processes, this discrepancy is a strong argument that the scapolite + diopside zone is an endoskarn, in other words, it was formed by metasomatism of the granite, and the diopside zone is an exoskarn, so it was generated by metasomatism of the marble. The increase of  $MgO$ ,  $FeOt$  and  $CaO$  reflects the appearance of diopside and calcic scapolites. In the diopside zone adjacent to the marble, in which scapolite does not occur, there is a reduction in the  $Al_2O_3$  and  $Na_2O$  contents. The increase of  $FeOt$ ,  $MgO$  and  $CaO$  must be caused by the prevalence of diopside besides smaller amounts of actinolite.

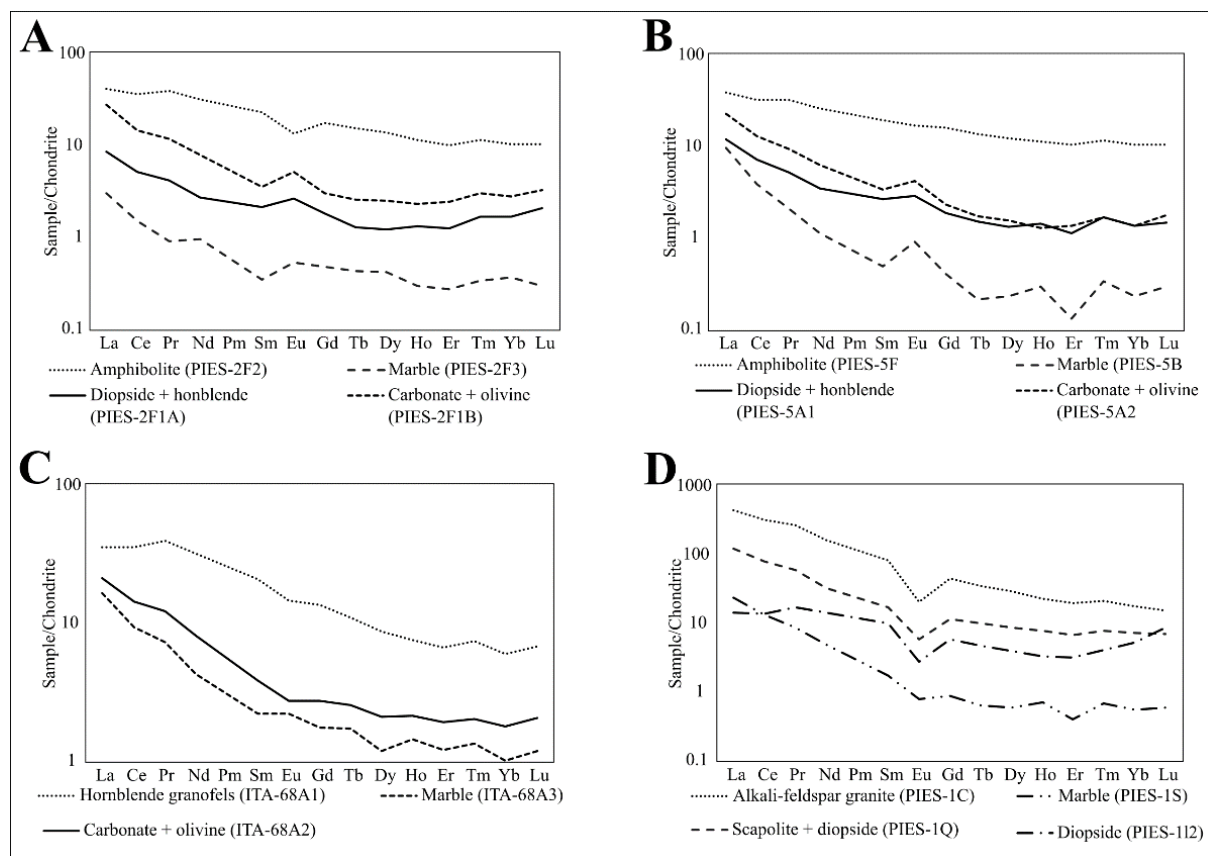
Most trace elements (Tab. 2 and Figure 5.7D) present only small variation from the alkali-feldspar granite towards the scapolite + diopside zone. This might be an additional evidence that this zone is an endoskarn since in the diopside zone, interpreted as being an exoskarn, there is an abrupt decrease in the amount of the trace elements. This interpretation is also corroborated by the REE-contents (Tab. 2 and Figure 5.8D). Although the total REE-content in the endoskarn PIES-1Q ( $\sum REE = 150 ppm$ ) is lower than in the granite ( $\sum REE = 615 ppm$ ), it is still much higher than in the exoskarn PIES-112 ( $\sum REE = 35 ppm$ ), which is more similar to the marble ( $\sum REE = 24 ppm$ ). The REE fractionation patterns of Figure 5.8D show negative Eu anomalies in both skarns as well as in marble and in granite.



**Figure 5.6**– Geochemical profile of oxides (log wt%) of skarn zones in contact with metamafic and granitic dykes. A: associated with amphibolite (PIES-2); B: associated with amphibolite (PIES-5); C: associated with hornblende granofels (ITA-68A); D: associated with alkali-feldspar granite (PIES-1C).



**Figure 5.7**– Geochemical profile of trace elements (log ppm) of skarn zones in contact with metamafic and granitic dykes. A: associated with amphibolite (PIES-2); B: associated with amphibolite (PIES-5); C: associated with hornblende granofels (ITA-68A); D: associated with alkali-feldspar granite (PIES-1C).



**Figure 5.8**– Chondrite (Nakamura 1974)-normalized REE patterns. A: zone related to amphibolite (PIES-2); B: zone related to amphibolite (PIES-5); C: zone related to hornblende granofels (ITA-68); D: zone related to alkali-feldspar granite (PIES-1).

### 5.6 - MASS BALANCE

Mass balance calculations were based on the method of Grant (1986) adapted from Gresens (1967). According to Grant (1986), the method is based on the construction of a diagram where the components of the protolith and the altered rock plot on the x and y-axes respectively. A reference line (an isocon) corresponding to a zero concentration variation is determined graphically by a straight line through the origin that best fits to the data for elements that remained immobile during the alteration process. In addition, isocons relative to constant volume or mass can be plotted on the diagram based on the equations as proposed by Grant (1986). Components that plot above the isocon were gained while those that plot below were metasomatic lost.

The difficulty of selecting immobile elements for the construction of the isocon is related to the different geochemical behavior of the elements in different geological environments. Grant (2005) suggests to select an element from the  $C_i^A/C_i^O$  ratio, where  $C_i^A$  is the concentration of element (i) in the

altered (A) rock and  $C_i^O$  is the concentration of the same element (i) in the original (O) rock. The elements with ratio values closer to 1 are treated as immobile.

Pairs of samples were selected from the two main skarns of the study area for mass balance calculation. The premise of the method was followed by choosing a protolith that represents the original rock and a sample of the skarn zone that represents the altered rock. The endoskarn was compared with the dyke rock and the exoskarns were compared with the marble.

The pairs used for the calculations are presented on Table 5.3. The skarnitic zone PIES-5 was selected for the calculations of the skarns associated with the metamafic dykes and zone PIES-1 for the skarns related to the felsic dykes. The values of the gain and losses are presented in Table 5.4 and the graphics in Figure 5.9. The isocons were selected for immobile element and constant mass and volume.

**Table 5.3-** Pairs of samples used for mass balance calculation.

Skarn		protolith ( $C^O$ )	skarn zone ( $C^A$ )
Related to the metamafic dykes	A	marble	diopside + hornblende (exoskarn)
	B	marble	carbonate + olivine (exoskarn)
Related to the alkali-feldspar granite	C	alkali-feldspar granite	scapolite + diopside (endoskarn)
	D	marble	diopside (exoskarn)

### 5.6.1 - Skarn associated with the metamafic dykes

Comparing the marble with the diopside + hornblende zone, MgO presents  $C_i^A/C_i^O = 0.94$  (Table 5.4), so it was used to generate the isocon (Figure 5.9A). Between the marble and the carbonate + olivine zone, the ratio closer to 1 is of the CaO, which was considered as being the immobile oxide. The proximity of the isocons for constant volume, constant mass and constant oxide shown in Figure 5.9B and the similar densities of both rocks suggest that there were no significant volume changes in the carbonate + olivine zone. Concerning the diopside + hornblende zone (Figure 5.9A) the constant volume isocon is placed below the other two so there was loss of volume.

The skarns associated with the metamafic dykes are characterized by a significant gain of  $SiO_2$ , about 60%, mainly in the diopside + hornblende zone closer to the dyke (Table 5.4 and Figure 5.9A). In the carbonate + olivine zone, the gain was smaller, around 15% (Figure 5.9B). Although Al is commonly of low mobility, it presented gains of 8 to 9% in the zone closer to the dyke (Tab. 4 and Figure 5.9A), and gains of about 0.5% in the carbonate + olivine zone (Tab. 4 and Figure 5.9B).

Other elements that displayed gains are Fe, Mn, K, P, Ba, Co, Rb, W, La, and Ce, (Figure 5.9A and 5.9B). Except for Rb, W, La and Ce, the gains were higher in the zone closer to the dyke (diopside + hornblende) (Tab. 4).

Small quantities of Ca were lost in both zones (Figure 5.9A and 5.9B). CO<sub>2</sub> shows greater losses in the diopside + hornblende zone probably because it is released from dolomite and calcite during the reactions of silicate formation. In the dyke, the infiltration of CO<sub>2</sub> provided the formation of scapolite from plagioclase.

**Table 5.4-** Results of mass balance calculations of oxides (wt%), trace and rare-earth elements (ppm) after the method of Grant (1986), for skarn associated with metamafic dyke.

PIES-5												
Marble (PIES-5B) versus diopside + hornblende (PIES-5A1)							Marble (PIES-5B) versus carbonate + olivine zone (PIES-5A1)					
Element	C <sup>O</sup>	C <sup>A</sup>	C <sub>i</sub> <sup>A</sup> /C <sub>i</sub> <sup>O</sup>	Gains or losses			C <sup>O</sup>	C <sup>A</sup>	C <sub>i</sub> <sup>A</sup> /C <sub>i</sub> <sup>O</sup>	Gains or losses		
				cst mass	cst volume	cst MgO				cst mass	cst volume	cst CaO
SiO <sub>2</sub>	0.75	44.04	58.57	57.57	62.31	61.03	0.75	12.37	16.44	15.44	15.68	16.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.77	9.54	8.54	9.31	9.10	0.08	0.13	1.57	0.57	0.59	0.63
FeOt	0.33	2.69	8.06	7.06	7.72	7.54	0.33	1.76	5.28	4.28	4.36	4.48
MnO	0.03	0.13	4.29	3.29	3.64	3.55	0.03	0.11	3.55	2.55	2.60	2.68
MgO	15.24	14.39	<b>0.94</b>	-0.06	0.02	0.00	15.24	13.53	0.89	-0.11	-0.10	-0.08
CaO	38.39	28.83	0.75	-0.25	-0.19	-0.20	38.39	37.00	<b>0.96</b>	-0.04	-0.02	0.00
K <sub>2</sub> O	0.02	0.09	4.46	3.46	3.82	3.72	0.02	0.05	2.42	1.42	1.45	1.51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.05	4.96	3.96	4.36	4.25	0.01					
CO <sub>2</sub>	45.14	8.85	0.20	-0.80	-0.79	-0.79	45.14	35.06	0.78	-0.22	-0.21	-0.19
Ba	52.00	95.00	1.83	0.83	0.97	0.93	52.00	82.00	1.58	0.58	0.60	0.64
Co	2.30	8.70	3.78	2.78	3.09	3.01	2.30	7.30	3.17	2.17	2.22	2.29
Rb	0.20	3.70	18.50	17.50	19.00	18.59	0.20	5.00	25.00	24.00	24.36	24.94
Sr	160.00	71.40	0.45	-0.55	-0.52	-0.53	160.00	182.00	1.14	0.14	0.15	0.18
W	11.30	27.30	2.42	1.42	1.61	1.56	11.30	38.60	3.42	2.42	2.47	2.54
Pb	6.30	1.80	0.29	-0.71	-0.69	-0.70	6.30	1.30	0.21	-0.79	-0.79	-0.79
Zn	5.00	1.00	0.20	-0.80	-0.78	-0.79	5.00	16.00	3.20	2.20	2.25	2.32
La	3.20	3.90	1.22	0.22	0.32	0.29	3.20	7.50	2.34	1.34	1.38	1.43
Ce	3.30	6.10	1.85	0.85	1.00	0.96	3.30	11.00	3.33	2.33	2.38	2.46

C: component; cst: constant.

### 5.6.2 - Skarns associated with the felsic dykes

In the comparison of the original granite with the endoskarn, Pb presented  $C_i^A/C_i^O = 0.88$  as the ratio closest to 1, so it was selected for the definition of the immobile element isocon (Table 5.5

and Figure 5.9C). Pb, however, showed loss in relation to the other isocons. The volume isocon is placed below the mass isocon, suggesting loss of volume.

In the endoskarn there were gains of MgO, CO<sub>2</sub> and CaO (65%, 15% and 10%) due to the contribution of the marble (Table 5.5 and Figure 5.9C). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O displayed gains that represent accumulations caused by the other element losses that migrated to generate the exoskarn. These accumulated oxides enabled the formation of scapolite. The majority of the trace elements (Table 5.5 and Figure 5.9C) were lost. Ga, Sr, Th, U and Zn presented gains.

The losses of MnO, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SiO<sub>2</sub> accompanied the change in mineralogy to scapolite + diopside. K<sub>2</sub>O that was not used to form scapolite may have generated the phlogopite found in the phlogopite-rich bands at the contacts between the skarnitic zones (Figure 5.3). SiO<sub>2</sub> was mobilized to farther portions away from granite to generate the silicates that formed the zones closer to the marble.

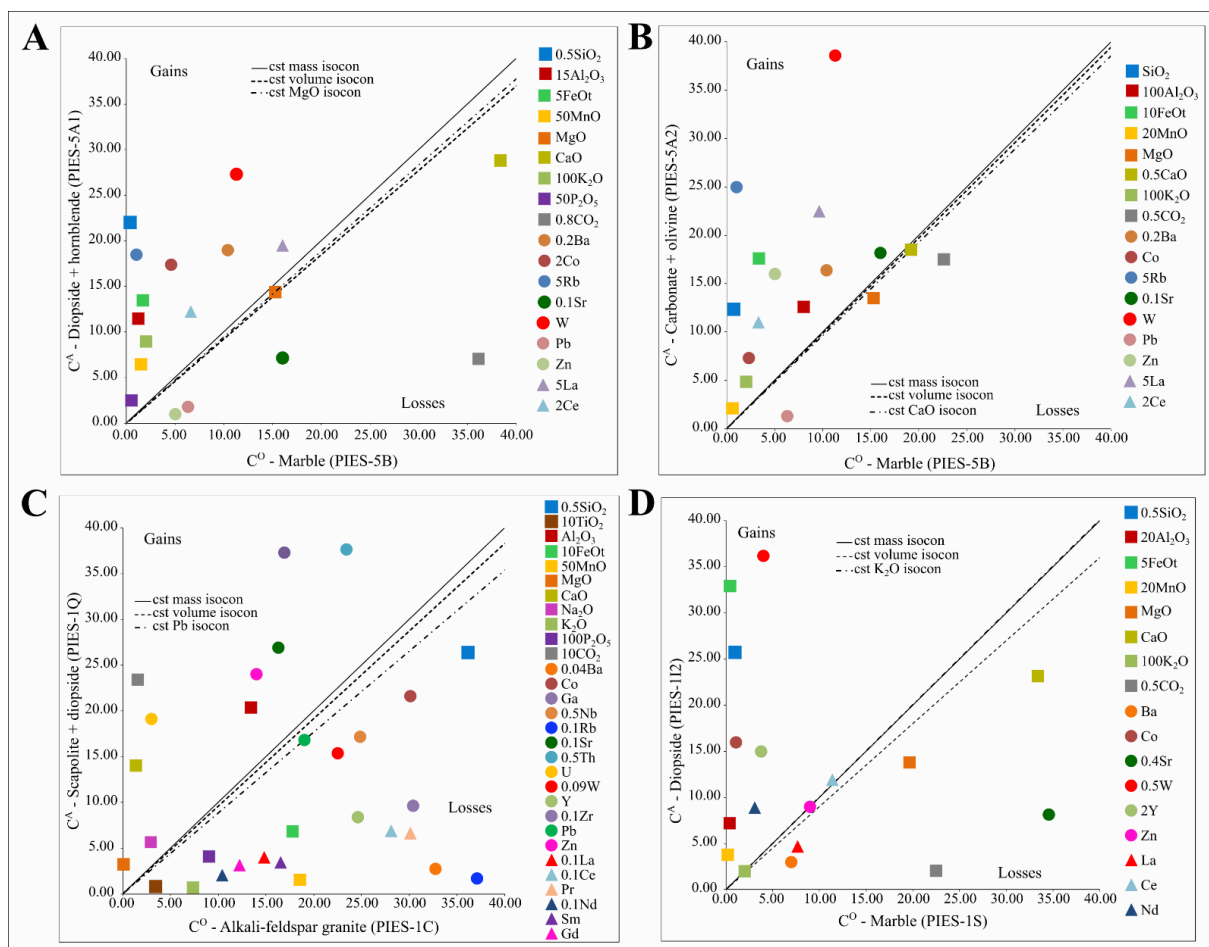
The comparison of the marble with the exoskarn (diopside zone) shows that Zn, Ce and K<sub>2</sub>O displayed  $C_i^A/C_i^O$  ratios equal or very close to 1, therefore either one of these elements can represent an immobile element isocon. K<sub>2</sub>O was selected for the isocon because it presents the higher content. The constant mass and the K<sub>2</sub>O isocons overlap while the volume isocon is placed below the others indicating volume loss. The formation of this zone required the contribution of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derived from the granite (Table 5.5 and Figure 5.9D). Significant gains of FeO<sub>t</sub> and MnO, that were probably originated from the granite, also occur. CO<sub>2</sub>, CaO and MgO were leached to generate the scapolite + diopside zone. Among the trace and rare earth elements, Co, W, Y, Zn, Ce, Nd display gains, and Ba, Sr, La show losses.

**Table 5.5-** Results of mass balance calculations of oxides (wt%), trace and rare-earth elements (ppm) after the method of Grant (1986), for skarn associated with the felsic dyke.

PIES-1												
Alkali-feldspar granite (PIES-1C) versus scapolite + diopside zone (PIES-1Q)							Marble (PIES-1S) versus diopside zone (PIES-1I2)					
Element	C <sup>O</sup>	C <sup>A</sup>	C <sub>i</sub> <sup>A</sup> /C <sub>i</sub> <sup>O</sup>	Gains or losses			C <sup>O</sup>	C <sup>A</sup>	C <sub>i</sub> <sup>A</sup> /C <sub>i</sub> <sup>O</sup>	Gains or losses		
				cst mass	cst volume	cst Pb				cst mass	cst volume	cst K <sub>2</sub> O
SiO <sub>2</sub>	72.25	52.87	0.73	-0.27	-0.24	-0.17	1.91	51.52	27.02	26.02	29.02	25.96
TiO <sub>2</sub>	0.34	0.08	0.24	-0.76	-0.75	-0.73		0.03				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.40	20.36	1.52	0.52	0.59	0.72	0.02	0.36	18.04	17.04	19.04	17.00
FeO <sub>t</sub>	1.78	0.68	0.38	-0.62	-0.60	-0.56	0.09	6.58	73.25	72.25	80.40	72.10
MnO	0.37	0.03	0.08	-0.92	-0.91	-0.91	0.01	0.19	19.04	18.04	20.16	18.00
MgO	0.05	3.23	64.52	63.52	66.40	71.97	19.65	13.83	0.70	-0.30	-0.22	-0.30
CaO	1.34	14.04	10.45	9.45	9.92	10.82	33.38	23.15	0.69	-0.31	-0.23	-0.31
Na <sub>2</sub> O	2.90	5.63	1.94	0.94	1.03	1.20		0.14				
K <sub>2</sub> O	7.33	0.70	0.10	-0.90	-0.90	-0.89	0.02	0.02	<b>1.00</b>	0.00	0.11	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.04	0.45	-0.55	-0.53	-0.49	0.02					
CO <sub>2</sub>	0.15	2.34	15.57	14.57	15.27	16.61	44.90	4.18	0.09	-0.91	-0.90	-0.91
Ba	818.00	68.00	0.08	-0.92	-0.91	-0.91	7.00	3.00	0.43	-0.57	-0.52	-0.57
Co	30.10	21.60	0.72	-0.28	-0.25	-0.19	1.10	16.00	14.55	13.55	15.16	13.52
Ga	16.90	37.30	2.21	1.21	1.31	1.50						
Nb	49.70	34.30	0.69	-0.31	-0.28	-0.22						
Rb	371.00	16.80	0.05	-0.95	-0.95	-0.95						
Sr	163.00	269.00	1.65	0.65	0.72	0.87	86.40	20.40	0.24	-0.76	-0.74	-0.76
Th	46.80	75.30	1.61	0.61	0.68	0.82						
U	3.00	19.10	6.37	5.37	5.65	6.20						
W	250.00	171.00	0.68	-0.32	-0.29	-0.23	8.00	72.40	9.05	8.05	9.05725	8.032
Y	49.20	16.70	0.34	-0.66	-0.65	-0.62	1.90	7.50	3.95	2.95	3.39	2.94
Zr	304.00	96.20	0.32	-0.68	-0.67	-0.64						
Pb	19.00	16.80	<b>0.88</b>	-0.12	-0.08	0.00						
Zn	14.00	24.00	1.71	0.71	0.79	0.94	9.00	9.00	<b>1.00</b>	0.00	0.11	0.00
La	148.00	39.70	0.27	-0.73	-0.72	-0.70	7.70	4.70	0.61	-0.39	-0.32	-0.39
Ce	281.00	68.90	0.25	-0.75	-0.74	-0.72	11.40	11.90	<b>1.04</b>	0.04	0.16	0.04
Pr	30.10	6.60	0.22	-0.78	-0.77	-0.75						
Nd	104.00	20.50	0.20	-0.80	-0.79	-0.78	3.10	8.90	2.87	1.87	2.19	1.87
Sm	16.50	3.44	0.21	-0.79	-0.78	-0.76						
Gd	12.20	3.15	0.26	-0.74	-0.73	-0.71						

C: component; cst: constant.





**Figure 5.9**– Isocon diagrams of skarns associated with the metamafic and felsic dykes according to the method of Grant (1986). A: marble (PIES-5B) versus diopside + hornblende zone (PIES-5A1); B: marble (PIES-5B) versus carbonate + olivine zone (PIES-5A2); C: alkali-feldspar granite (PIES-1-C) versus scapolite + diopside zone (PIES-1-Q); D: marble (PIES-1-S) versus diopside zone (PIES-1-I2), with overlapping of constant K<sub>2</sub>O and mass isocons.

## 5.7 - DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The rocks involved in the formation of the studied skarns are marbles in contact with metamafic dykes composed of amphibolite and hornblende granofels and with felsic dykes composed of granite.

The amphibolites and hornblende granofels are ultrabasic ( $\text{SiO}_2 < 45\text{wt}\%$ ), the first one can be chemically correlated to the high-Mg tholeiitic series. They have low contents of rare earth elements (REE), and a low fractionation pattern with enrichment of light over heavy-REE. The felsic dyke is composed of an acid, metaluminous, I-type alkali-feldspar granite with high REE-content, and high fractionation pattern with enrichment of light over heavy REE. The marbles can be classified as dolomitic with low contents of  $\text{SiO}_2$ , trace and rare earth elements.

The composition variations (Figures 6 to 8) and the mass balance calculations (Tables 5.4 and 5.5 and Figure 5.9) through the zones that compose the skarns and their wall rocks provide the identification of elements of high and low mobility, besides presenting evidences that support the determination of the skarn protoliths.

In the skarns associated with the metamafic dykes, minerals increasingly depleted in Si and Fe were formed from the dyke towards the marble as discussed by Mesquita (2016).  $\text{SiO}_2$  was intensely mobilized from the dyke towards the exoskarn. Olivine is the silicate that was formed farther away from the dyke. FeO, MnO,  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  were also mobilized and added to the skarns. The diopside + hornblende zone presents higher gains due to its proximity to the dyke, indicating that the mobility of these elements is reduced by the distance. Oxides such as CaO and MgO remained almost constant since their contents are quite similar in the marble and the metamafic rocks.  $\text{CO}_2$ , in contrast, was considerably mobile because it was released from dolomite and calcite during the reactions of silicate formation.

The behavior of many elements such as Zn, Sr and REE showing gains and losses not coherent with the location of the skarn-zone in relation to the dyke or marble, is likely to indicate that a certain degree of chemical migration may have happened during the posterior granulite facies metamorphic process to which these rocks were submitted.

In the skarn associated with the felsic dyke,  $\text{SiO}_2$  displays loss from the granite to the scapolite + diopside zone (endoskarn), and gain in the diopside zone (exoskarn).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_2\text{O}$ , that certainly were not added from the marble to the skarn, were residually concentrated due to silica loss in the endoskarn. MgO and CaO were mobilized from marble to the endoskarn (scapolite + diopside zone) to constitute diopside and CaO to also compose scapolite. This oxide probably also composed the  $\text{CO}_3^{2-}$ -anion in the more calcic scapolites. The diopside zone (exoskarn) received contributions of  $\text{SiO}_2$  from the granite to form diopside, amphibole and phlogopite, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to form amphibole and phlogopite. FeO and MnO showed similar behavior, with increase from the scapolite + diopside zone to the diopside zone. These elements must have migrated from the granite to the diopside zone and then were accumulated due to the large loss of  $\text{CO}_2$  and smaller losses of CaO and MgO.

The classification as exoskarns of the mineralogical zones at the contact with the metamafic dykes is supported by the behavior of low mobility elements such as Al and Ti that present much lower contents in the skarn than in the metamafic dykes. An additional evidence is the REE fractionation patterns of the exoskarns that show accentuated similarity with the patterns of the marbles when compared with the metamafic dykes.

The similar amounts of trace elements in the alkali-feldspar granite and in the scapolite + diopside zone and the lower contents in the diopside zone validate the interpretation that the first zone is an endoskarn and the second, an exoskarn, as also reported by Mesquita (2016) on hand on mineralogical and field-based observations. The abrupt change in Al-, Ti- and Na-contents (Figure 5.6 to 5.8) from the scapolite + diopside zone (endoskarn) towards the diopside zone (exoskarn) also reinforces this understanding.

Similar negative Eu anomalies occur in the exoskarn as well as in the granite (Figure 5.8D). It is possible that either the protolith (the marble) had originally such a REE-pattern or there was a contribution of REE derived from the granite to the skarn.

Considering the REE-patterns of the marbles and skarns associated with the metamafic dykes, however, it is verified that the marbles related to these skarns in fact commonly present positive and not negative Eu-anomalies (Figure 5.8A and 5.8B). Therefore, in the case of the skarn associated with the granite it is most likely that there was a contribution of REE from the granite.

Resuming it is possible to state that the skarns generated at the contact between the felsic dyke and the marble were formed due to major mobility of  $\text{SiO}_2$  because more Si-rich minerals, such as diopside and amphibole, were formed in the zones closer to the marble. In addition, the skarns are wider than that associated with the metamafic dykes possibly due to a higher chemical potential gradient between the Si- and Al-rich felsic dyke and the Ca- and Mg-rich marble. The higher mobility of chemical constituents associated with the formation of the skarns related to the felsic dyke is the possible presence of  $\text{H}_2\text{O}$  derived from the crystallization of the granitic magma, that may have contributed for the element exchange during the metasomatic process. In the skarns associated with the metamafic dykes the chemical potential gradient between the dyke and the marble was likely to be lower but it was still sufficient to mobilize many elements. Furthermore, the metamorphic process under conditions of the granulite facies that affected these rocks may have promoted a certain degree homogenization of the elements.

## 5.8 – ACKNOWLEDGEMENTS<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup> For financial support, the authors thanks FAPEMIG (CRA-APQ-02206-11). R. B. Mesquita thanks CNPq for the MSc scholarship, and gratefully acknowledges CPRM (Geological Survey of Brazil) for the comprehension about the MSc's activities.



## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

---

Os escarnitos estudados podem ser divididos em dois tipos principais: escarnitos associados a diques metamáficos e escarnitos associados a diques félsicos. Os diques metamáficos estão intensamente deformados, dobrados, rompidos e metamorfizados e são compostos por anfíbolitos e hornblenda granofels. Os diques félsicos, em geral, não possuem evidências de deformação e metamorfismo e são constituídos de álcali-feldspato granito, monzogranito e sienogranito. Este último apresenta deformação, mas preserva relictos de textura e minerais ígneos.

As rochas metamáficas são ultrabásicas, possuem baixo teor de elementos terras raras (ETR) e baixo padrão de fracionamento, com enriquecimento de ETR leves. Os anfíbolitos são correlacionáveis às rochas da série toleítica de alto-Mg. O álcali-feldspato granito tem caráter ácido, é metaluminoso do tipo I e possui alto conteúdo de ETR com alto padrão de fracionamento e enriquecimento de ETR leves. Já os mármores são dolomíticos e possuem baixo teor de sílica e de ETR.

Em associação com os diques metamáficos foram identificadas duas zonas (Fig. 4.4), do mármore ao dique: *carbonato + olivina e diopsídio + hornblenda*. Já nos escarnitos associados aos diques félsicos foram identificadas três zonas bem definidas (Fig. 4.6), do mármore ao granito: *carbonato + tremolita; diopsídio; e escapolita + diopsídio*.

As zonas dos escarnitos associados aos diques máficos foram provavelmente formadas a partir do mármore devido a infiltração de elementos provenientes da intrusão, portanto, são exoescarnitos. Evidência disso é a substancial redução de elementos de baixa mobilidade como Al e Ti do dique para o escarnito, além dos padrões de fracionamento de ETR semelhantes entre o escarnito e o mármore. Contudo, há evidências de que o evento metamórfico tenha afetado os diques máficos, os escarnitos e o mármore e promovido uma troca adicional de elementos entre os litotipos.

Dentre as zonas dos escarnitos associados ao dique granítico, duas provavelmente tem o mármore como protólito (*carbonato + tremolita e diopsídio*), logo são exoescarnitos. A zona *escapolita + diopsídio* foi formada a partir do álcali-feldspato granito, portanto, é um endoescarnito. Essa interpretação baseou-se em observações de campo que mostraram uma transição gradual entre o granito e o endoescarnito e um contato abrupto entre o endoescarnito e o exoescarnito. Além disso, a ocorrência de zircão na zona *escapolita + diopsídio* indica que essa zona é de fato um endoescarnito, uma vez que esse mineral não foi encontrado nos mármores estudados. Outra evidência é a redução significativa de Al e Ti e de grande parte dos elementos traços do endoescarnito para o exoescarnito.

Com relação ao padrão de ETR, anomalias negativas de Eu semelhantes foram observadas tanto no exoescarnito quanto no granito e podem indicar que houve contribuição de ETR do granito para o escarnito.

Estudos de química mineral mostraram variações composicionais em diopsídio, anfibólio e flogopita em ambos os tipos de escarnitos, que sugerem contribuição de Mg do mármore. Olivina, anfibólio e flogopita mais ricos em Fe ocorrem nos escarnitos associados aos diques metamáficos, ou mesmo em zonas mais próximas do dique no caso do anfibólio, o que indica contribuição desse elemento do dique.

Variações composicionais em escapolita, que se torna mais cálcica quanto mais próxima do mármore, sugere a contribuição de Ca deste e de Na do granito. A ocorrência de zonamento composicional, com aumento de Ca para a borda, sugere que a disponibilidade desse elemento era maior do que a disponibilidade de Na.

Os estudos de variação de composição química ao longo das zonas e os cálculos de balanço de massa mostraram que  $\text{SiO}_2$  foi intensamente mobilizado dos diques para os exoescarnitos. A formação de minerais cada vez mais pobres em Si em direção ao mármore, porém, sugere redução de mobilidade. O mesmo ocorre com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que foi pouco mobilizado e gerou flogopita cada vez mais pobre em Al em direção ao mármore no caso dos escarnitos associados aos diques félsicos.

Nas zonas escarníticas associadas aos diques metamáficos, FeO, MnO,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  foram mobilizados para o escarnito. CaO e MgO permaneceram quase imóveis uma vez que seus teores são bastante similares no mármore e nas rochas máficas.  $\text{CO}_2$ , por outro lado, foi mobilizado por ter sido liberado nas reações de formação dos silicatos a partir de dolomita e calcita.

Nos escarnitos associados aos diques félsicos, houve acúmulo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  no endoescarnito. No exoescarnito, FeO e MnO, que devem ter migrado do granito, se acumularam no exoescarnito devido à saída, principalmente, de  $\text{CO}_2$ . MgO e CaO foram mobilizados do mármore para o endoescarnito para constituir diopsídio e, no caso do CaO, escapolitas cálcicas.  $\text{CO}_2$  provavelmente também compôs o ânion  $\text{CO}_3^{2-}$  nas escapolitas mais cálcicas. O exoescarnito recebeu contribuição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do granito para formar anfibólio e flogopita.

Nos escarnitos associados aos diques félsicos a migração de Si e de fluidos aquosos alcançou maiores distâncias como observado no escarnito mais extenso da área, no qual anfibólios, como actinolita e tremolita, ocorrem mais próximos do mármore (Fig. 4.6). Tais anfibólios requerem a presença de  $\text{H}_2\text{O}$  e maior teor de Si para se formar do que olivina. Além da presença dos fluidos, provavelmente provenientes da cristalização do magma granítico e que contribuiriam para a troca de elementos entre os litotipos, o elevado gradiente de potencial químico entre o granito, rico em Si e Al, e o mármore, rico em Ca e Mg, também contribuiu para o acentuado intercâmbio de elementos durante

o processo metassomático. Nos escarnitos associados aos diques metamáficos, por outro lado, o gradiente de potencial químico entre o dique e o mármore foi mais baixo, mas ainda suficiente para mobilizar muitos elementos. Adicionalmente, o processo metamórfico de fácies granulito ao qual essas rochas foram submetidas provavelmente possibilitou certo grau de homogeneização dos elementos.

Medeiros Júnior (2016) obteve temperaturas de 690 a 790°C, na região de estudo, para o metamorfismo que afetou os mármore e as rochas cálciossilicáticas do Complexo Paraíba do Sul. A presença de pargasita e espinélio e as feições de deformação observadas nos diques metamáficos e em seus escarnitos corroboraram tais condições metamórficas. Portanto, os escarnitos associados aos diques metamáficos foram metamorfizados durante o estágio sin-colisional do orógeno Araçuaí, datado entre 580 e 560 Ma por Pedrosa-Soares et al. (2001, 2007). Processos retrometamórficos promoveram a formação de tremolita a partir de olivina e diopsídio, Mg-hornblenda e actinolita de diopsídio, Mg-clorita de pleonasto e o zoneamento composicional de anfibólios, com núcleos compostos por Mg-hornblenda a edenita e borda de actinolita.

A datação do álcali-feldspato granito resultou em uma idade de *ca.* 530 Ma, interpretada como de cristalização magmática e, portanto, uma idade aproximada de geração dos escarnitos. De acordo com esse resultado e devido à falta de evidências de deformação nessas rochas, os escarnitos associados ao álcali-feldspato granito e ao monzogranito são mais jovens do que os escarnitos associados aos diques metamáficos e devem ter sido formados no estágio pós-colisional do orógeno Araçuaí.





## Referências Bibliográficas

---

- Alkmim F.F., Marshak S., Pedrosa-Soares A.C., Cruz S.C.P., Peres G.G., Whittington A.G. 2003. Tectônica Quebra-Nozes e a Gênese do Orógeno Araçuaí-Congo Ocidental. *In: Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos*, 9, Búzios. *Resumos*: 40-43.
- Alkmim F.F., Marshak S., Pedrosa-Soares A.C., Peres G.G., Cruz S.C.P., Whittington A. 2006. Kinematic evolution of the Araçuaí–West Congo orogen in Brazil and Africa: Nutcracker tectonics during the Neoproterozoic assembly of Gondwana. *Precambrian Research*, **149**: 43-63.
- Alkmim F.F., Pedrosa-Soares A.C., Noce C.M., Cruz S.C.P. 2007. Sobre a Evolução Tectônica do Orógeno Araçuaí-Congo Ocidental. *Geonomos*, **15**(1): 25-43.
- Almeida F.F.M. 1977. O Cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, **7**: 285-295.
- Almeida F.F.M., Hasui Y., Brito-Neves B.B., Fuck R.A. 1981. Brazilian Structural Provinces: an introduction. *Earth Sciences Reviews*, **17**: 1-29.
- Alvarenga C.A.T., Jardim H.A., Sampaio L., Miranda R.F., Queiroz S.V., Zuqui A.R., Compassi F., Potratz G.L., Herzog I.B., Filho R.B.R., Batista A.S., Mendes F.A., Temporim F.A., Moraes F.N. Freitas M.H.G., Pessoa A., Rocha D.S., Silva D.R., Victor R., Barbosa R.R., Baptistella B.R., Campos G.R., Aquino K.V., Bronze R.J.M., Rossi A.V.A., Viatchesky P.P., Mendanha R.C. Saturnino T.J.C., Nunes V.R.N., Guadagnin F., Medeiros Júnior. 2013. *Nota explicativa do Projeto Rio Itapemirim (PRI): Mapeamento Geológico 1:25.000 de parte da Folha Cachoeiro de Itapemirim SF.24-V-A-V-4*. Alegre, UFES, 153 p.
- Babinski M., Gradim R.J., Pedrosa-Soares A.C., Alkmim F.F., Noce C.M., Liu D. 2005. Geocronologia U–Pb (SHRIMP) e Sm–Nd de xistos verdes basálticos do Orógeno Araçuaí: Implicações para a idade do Grupo Macaúbas. *Revista Brasileira de Geociências*, **35**(4-suplemento): 77-81.
- Barbosa A.L.M., Grossi-Sad J.H., Torres N. 1964. Geologia das quadrículas de Barra do Cuieté e Conselheiro Pena, Minas Gerais. Belo Horizonte, DNPM-GEOSOL, 285 p.
- Basílio M.S., Dussin I.A., Pedrosa-Soares A.C., Jordt-Evangelista H., Macambira M., Voll E., Pimenta V.B. 1998. Gênese dos depósitos de alexandrita de Malacacheta, Minas Gerais: evidências geológicas e geocronológicas. *In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia*, 40, Belo Horizonte, *Anais*, p. 281.
- Brito-Neves B.B. & Cordani U.G. 1991. Tectonic evolution of South America during the Late Proterozoic. *Precambrian Research*, **53**: 23-40.
- Bucher K. & Frey M. 2002. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. 7th edition, Springer-Verlag, Berlin, 341 p.
- Burt D.M. 1982. Skarn deposits – Historical bibliography through 1970. *Economic Geology*, **77**: 755-763.
- Chappell B.W. & White A.J.R. 1974. Two contrasting granite types. *Pacific Geology*, **8**: 173-174.
- Costa Junior A.A., Sathler L.A.S., Galvão M.S., Silva M.F., Cabral R.S., Malverdi V.E., Ribon L., Games L.F.M., Nicchio M.A., Silva A.F., Vale D., Machado M.E.S., Miranda D.A., Filho N.L.M., Mesquita R.B., Goetze D.T., Pinto R.T.R., Robertti T.O., Campos R.S., Guadagnin F. 2011. *Nota explicativa do Projeto Itaoca: Mapeamento Geológico 1:25.000 de parte das folhas Cachoeiro de Itapemirim SF.24-V-A-V-4 e Castelo SF.24-V-A-V-2*. Alegre, UFES, 71 p.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Harlow, England, Prentice Hall, 712 pp.
- Dewey J.F. 1988. Extensional collapse of orogens. *Tectonics*, **7**: 1123-1139.
- Einaudi M.T. & Burt D.M. 1982. Introduction – terminology, classification, and composition of skarn deposits. *Economic Geology*, **77**(4): 745-754.
- Einaudi M.T., Meinert L.D., Newberry. 1981. Skarn deposits. *Economic Geology*, **75**: 317-391.
- England P.C. & Houseman G.A. 1989. Extension during continental convergence, with application to the Tibetan Plateau. *Journal of Geophysical Research*, **94**: 17561-17579.
- Frisch C.J. & Helgeson H.C. 1984. Metasomatic phase relations in dolomites of the Adamello Alps. *American Journal of Science*, **284**: 121–185.

- Goldschmidt V.M. 1922. On the metasomatic processes in silicate rocks. *Economic Geology*, **17**: 105-123.
- Gradim R.J., Alkmim F.F., Pedrosa-Soares A.C., Babinski M., Noce C.M. 2005. Xistos Verdes do Alto Araçuaí, Minas Gerais: Vulcanismo Básico do Rifte Neoproterozóico Macaúbas. *Revista Brasileira de Geociências*, **35**(4-suplemento): 59-69.
- Grant J.A. 1986. The Isocon Diagram – A simple solution to Gresens' equation for metassomatic alteration. *Economic Geology*, **81**: 1976-1982.
- Gresens R.L. 1967. Composition-volume relationship of metassomatism. *Chemical Geology*, **2**: 47-65.
- Hess F.L. 1919. Tactite, the product of Contact Metamorphism. *The American Journal of Science*, **2**:377-378.
- Irvine T.N. & Baragar W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **8**(5): 523-548.
- Janousek V., Farrow C., Erban V., Moya J.-F. 2015. A program for recalculation of geochemical data from igneous and metamorphic rocks, GCDkit: Geochemical Data Toolkit in R, version 4.0 for Windows.
- Jensen L.S. 1976. A new cation plot for classifying subalkalic volcanic rocks. Ontario Division of Mines. *Miscellaneous Paper*, **66**:1-22.
- Jordt-Evangelista H., Viana D.J. 2000. Mármore da região de Itaoca (ES) e escarnitos no contato com diques máficos e félsicos: mineralogia e petrogênese. *Geonomos*, **8**(2): 61-67.
- Kerrick, D.M. 1977. The genesis of zoned skarns in the Sierra Nevada, California. *Journal of Petrology*, **18**: 144–181.
- Korzhinskii D.S. 1959. Physico-chemical basis of analysis of the paragenesis of minerals. New York, Consultants Bureau, 142pp.
- Korzhinskii D.S. 1968. Theory of Metasomatic Zoning. *Mineral Deposita (Berl.)*, **3**:222-231.
- Kwak T.A.P. 1986. Fluid inclusions in skarns (carbonate replacement deposits). *Journal of Metamorphic Geology*, **4**: 363–384.
- Le Bas M.J., Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zanettin B. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, **27**(3): 745-750.
- Lindgren W. 1925. Metasomatism. *Bulletin of the Geological Society of America*, **68**:477-493.
- Liou, J. G. 1973. Synthesis and stability relations of epidote,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ . *Journal of Petrology*, **14**: 381-413.
- Ludwig K. R. 2012. Isoplot/Ex Version 3.75: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, Berkeley, CA, Special Publication, **5**, 72p.
- Machado N., Schrank A., Abreu F.R., Knauer L.G., Almeida-Abreu P.A. 1989. Resultados preliminares da geocronologia UPb na Serra do Espinhaço Meridional. *Boletim do Núcleo Minas Gerais-Sociedade Brasileira de Geologia*, **10**: 171-174.
- Malavieille J. 1993. Late orogenic extension in mountain belts: insights from the Basin and Range and the late Paleozoic Variscan Belt. *Tectonics*, **12**: 1115-1130
- Medeiros Júnior, E. B. 2016. *Evolução petrogenética de terrenos granulíticos nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo*. Ouro Preto. Tese de Doutorado, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, 271 p.
- Meinert L.D. 1992. Skarns and skarn deposits. *Geoscience Canada*, **19**(4):145-162.
- Meinert L.D., Dipple G.M. Nicolescu S. 2005. World skarn deposits. *Economic Geology*, **100**: 299-336.
- Mesquita R. B. 2016. *Petrogênese, geoquímica, balanço de massa e idade de escarnitos associados a diques félsicos e metamáficos do Complexo Paraíba do Sul, sul do Espírito Santo*. Ouro Preto. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, 123p.
- Nakamura N. 1974. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**: 757-775.

- Nalini Jr H.A., Machado R., Bilal E. 2005. Geoquímica e petrogênese da Suíte Galiléia: exemplo de magmatismo tipo-I metaluminoso pré-colisional neoproterozóico da região do médio vale Rio Doce (MG). *Revista Brasileira de Geociências*, **35**(4-suplemento): 23-34.
- Nasdala L., Hofmeister W., Norberg N., Mattinson J.M., Corfu F., Dörr W., Kamo S.L., Kennedy A.K., Kronz A., Reiners P.W., Frei D., Košler J., Wan Y., Götze J., Häger T., Kröner A., Valley J.W. 2008b. Zircon M257 – a homogeneous natural reference material for the ion microprobe U-Pb analysis of zircon. *Geostandard and Geoanalytical Research*, **32**: 247–265.
- Noce C. M., Pedrosa-Soares A. C., Piuzana D., Armstrong R., Laux J H ; Campos C., Medeiros S. R. 2004. Ages of sedimentation of the kinzigitic complex and of a late orogenic thermal episode in the Araçuaí orogen, Northern Espírito Santo state, Brazil: Zircon and monazite U-Pb SHRIMP and ID-TIMS data. *Revista Brasileira de Geociências*, **34**: 587-592.
- Norton D.L. 1988. Metasomatism and permeability. *American Journal of Science*, **288**: 604-618.
- Oliveira J. P., Mendes R. S., Faria T. G., Fernandes V. M. T., Moura D. F. A., Fontana E. A., Santos G. A., Gomes I. R., Nascimento F. J. S., Barbosa K. V., Freitas L. G. B. G., Kumaira S., Torres L. F., Alves M. I., Gasparini S. P., Pereira V. V., Silva H. V., Medeiros J. D. C., Macedo R. S., Ribeiro T. B. V., Candotti C. S., Martins M. E., Davel R. F., Silva V. B., Guadagnin F., Campos R. S., Medeiros Júnior E. B. 2012. *Nota explicativa do Projeto Vargem Alta: Mapeamento Geológico 1:25.000 de parte das folhas Cachoeiro de Itapemirim SF.24-V-A-V-4 e Castelo SF.24-V-A-V-2*. Alegre, UFES, Departamento de Geologia, 55 p.
- Oliveira L.J.R. 2012. *Petrogênese de escarnitos do Complexo Paraíba do Sul, Espírito Santo*. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Monografia, 52p.
- Pedrosa-Soares A. C., Castañeda C., Queiroga G., Gradim C., Belém J., Roncato J., Novo T., Dias P., Gradim D., Medeiros S., Jacobhson T., Babinski M., Vieira, V. 2006. Magmatismo e Tectônica do Orógeno Araçuaí no Extremo Leste de Minas Gerais e Norte do Espírito Santo. *Geonomos*, **14**(2): 97-111.
- Pedrosa-Soares A. C., Monteiro R.L.B.P., Noce C. M., Freitas-Silva F.H., Oliveira M.J.R., Schettino A. 1990. Caracterização de uma seqüência vulcano-sedimentar distal na Faixa Araçuaí, MG: bacia oceânica restrita? In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 36, Natal, *Boletim de Resumos*, p. 308.
- Pedrosa-Soares A. C., Noce C. M., Vidal P., Monteiro R., Leonardos O. H. 1992. Toward a new tectonic model for the Late Proterozoic Araçuaí (SE Brazil) - West Congolian (SW Africa) Belt. *Journal of South American Earth Sciences*, **6**: 33-47.
- Pedrosa-Soares A.C. & Noce C.M. 1998. Where is the suture zone of the Neoproterozoic Araçuaí-West-Congo orogen? In: UFOP, Conference on Basement Tectonics, 14, Ouro Preto, *Extended Abstracts*, p. 35.
- Pedrosa-Soares A.C. & Wiedemann-Leonardos C.M. 2000. Evolution of the Araçuaí Belt and its connection to the Ribeira Belt, Eastern Brazil. In: U. Cordani, E. Milani, A. Thomaz-Filho, D. A. Campos (Eds.) *Tectonic Evolution of South America*. São Paulo, Sociedade Brasileira de Geologia, p.: 265-285.
- Pedrosa-Soares A.C., Alkmim F. F., Tack L., Noce C.M., Babinski M., Silva L.C., Martins-Neto M.A. 2008. Similarities and differences between the Brazilian and African counterparts of Neoproterozoic Araçuaí-West Congo Orogen. In: R. Pankhrust, R. Trouw, B.B. Brito-Neves, M. de Wit (eds.) *The Gondwana Palecontinent in the South Atlantic Region*. Special Publication, 294, Geological Society of London, p.: 153-172.
- Pedrosa-Soares A.C., Noce C.M., Alkmim F. F., Silva L.C., Babinski M., Cordani U., Castañeda C. 2007. Orógeno Araçuaí: síntese do conhecimento 30 anos após Almeida 1977. *Geonomos*, **15**(1):1-16.
- Pedrosa-Soares A.C., Noce C.M., Wiedemann C.M., Pinto C.P. 2001. The Araçuaí–West Congo orogen in Brazil: An overview of a confined orogen formed during Gondwanland assembly. *Precambrian Research*, **110**: 307-323.
- Pedrosa-Soares A.C., Vidal P., Leonardos O.H., Brito-Neves B.B. 1998. Neoproterozoic oceanic remnants in eastern Brazil: Further evidence and refutation of an exclusively ensialic evolution for the Araçuaí-West Congo orogen. *Geology*, **26**: 519-522.
- Porada H. 1989. Pan-African rifting and orogenesis in southern to equatorial Africa and Eastern Brazil. *Precambrian Research*, **44**: 103-136.

- Queiroga G.N., Pedrosa-Soares A.C., Noce C.M., Alkmim F.F., Pimentel M.M., Dantas E., Martins M., Castañeda C., Saita M.T.F., Prichard H. 2007. Age of the Ribeirão da Folha ophiolite, Araçuaí Orogen: The U-Pb Zircon (la-icpms) dating of a plagiogranite. *Geonomos*, **15**(1): 61-65.
- Richard L. R. 1995. Mineralogical and petrological data processing system. Minpet for Windows, version 2.02. MinPet Geological Software, Canadá.
- Romano R., Lana, C., Alkmim F.F., Stevens G., Armstrong R. 2013. Stabilization of the southern portion of the Sao Francisco craton, SE Brazil, through a long-lived period of potassic magmatism. *Precambrian Research*, **224**: 143-159.
- Seer H.J., Brod J.A., Fuck R.A., Pimentel M.M., Boaventura G.R., Dardenne M.A. 2001. Grupo Araxá em sua área tipo: Um fragmento de crosta oceânica neoproterozóica na Faixa de Dobramentos Brasília. *Revista Brasileira de Geociências*, **31**: 396-924.
- Shand S.J. 1943. *Eruptive Rocks*. D. Van Nostrand Company, New York, 360p.
- Shimazaki H. 1980. Characteristics of skarn deposits and related acid magmatism in Japan. *Economic Geology*, **75**: 173-183.
- Signorelli N. 1993. *Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil, Afonso Cláudio, Folha SF.24-V-A-II. Escala 1:100.000*. Brasília, DNPM/CPRM, 153p.
- Silva J.N. 1993. *Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil, Cachoeiro do Itapemirim, Folha SF.24-V-A-V. Escala 1:100.000*. Brasília, DNPM/CPRM 163p.
- Silva L.C., Armstrong R, Noce C.M., Carneiro M., Pimentel M., Pedrosa-Soares A. C., Leite C., Vieira V. S., Silva M., Paes V., Cardoso-Filho J. 2002. Reavaliação da evolução geológica em terrenos pré-cambrianos brasileiros com base em novos dados U-Pb SHRIMP, parte II: Orógeno Araçuaí, Cinturão Móvel Mineiro e Cráton São Francisco Meridional. *Revista Brasileira de Geociências*, **32**: 513-528.
- Silva L.C., McNaughton N.J., Armstrong R., Hartmann L., Fletcher I. 2005. The Neoproterozoic Mantiqueira Province and its African connections. *Precambrian Research*, **136**: 203-240.
- Silva L.C., Pedrosa-Soares A.C., Teixeira L.R. 2007. Tonian rift-related, A-type continental plutonism in the Araçuaí orogen, Eastern Brazil: new evidences for the breakup stage of the São Francisco-Congo Palecontinent. *Gondwana Research*, **13**(4): 527-537.
- Strieder A.J. 1992. Serpentinização e metassomatismo em rochas ultramáficas: discussão das características e recomendações para o tratamento geoquímico. *Revista Brasileira de Geociências*, **22**(3):329-337.
- Takenaka L., Lana C., Scholz R., Nalini H., Tropia A. 2015 Optimization of the in-situ U-Pb age dating method via LA-Quadrupole-ICP-MS with applications to the timing of U-Zr-Mo mineralization in the Poços de Caldas Alkaline Complex, SE Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **62**: 70-79.
- Thompson R.N. 1982. Magmatism of the British Tertiary Volcanic Province. *Scottish Journal of Geology*, **18**: 49-107.
- Valeriano C.M., Machado N., Simonetti A., Valladares C.S., Seer H.J., Simões L.S.A., 2004. U-Pb geochronology of the southern Brasília belt (SE-Brazil): Sedimentary Provenance, Neoproterozoic orogeny and assembly of West-Gondwana. *Precambrian Research*, **130**(1/4): 27-55.
- van Achterbergh E., Ryan C. G., Jackson S. E., Griffin W. L. 2001. Data reduction software for LA-ICP-MS: appendix. In: Canada, Association Canada (MAC), 239p. (Short Course Series 29).
- van Bemmelen R.W. 1954. Mountain building. Martinus Nijhoff, The Hague, 177 pp.
- Vernon R.H. & Clarke G.L. (Eds.) 2008. *Principles of metamorphic petrology*. Cambridge, Cambridge University, 478pp.
- Vidale R. 1969. Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc-silicate bands. *American Journal of Science*, **267**: 857-874.
- Vieira V.S. 1993. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: Projeto Cachoeiro de Itapemirim. Carta Geológica Geológico, Carta Metalogenética/Previsional, Folha Baixo Guandu - SE.24-Y-C-V, Escala 1:100.000. Estado de Minas Gerais/Espírito Santo, DNPM/CPRM, 175 p.

- Vieira V.S. 1997. *Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil, Cachoeiro do Itapemirim, Folha SF.24-V-A. Escala 1:250.000*. Brasília, DNPM/CPRM, 99p.
- Vieira V.S. 2007. *Significado do Grupo Rio Doce no Contexto do Orógeno Araçuaí*. Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Tese de Doutorado, 129p.
- Wallmach T. & Hatton C.J. 1989. Extreme facies of contact metamorphism developed in calc-silicate xenoliths in the eastern Bushveld Complex. *Canadian Mineralogist*, **27**: 509–523.
- Whittington A.G., Connelly J., Pedrosa-Soares A.C., Marshak S., Alkmim F.F. 2001. Collapse and melting in a confined orogenic belt: Preliminary results from the Neoproterozoic Araçuaí belt of eastern Brazil. *In: American Geophysical Union Meeting, San Francisco. Abstract*, **82**: 1181-1182.
- Winter J.D. 2010. *Principles of igneous and metamorphic petrology*. New York, Prentice Hall, 702 pp.
- Zharikov V.A. 1970. Skarns. *International Geology Review*, **12**: 541-559.
- Zharikov V.A., Pertsev N.N., Rusinov V.L., Callegari E., Fettes D.J. 2007. Metasomatism and metasomatic rocks. *In: D. Fettes & J. Desmons (eds.) Metamorphic Rocks: A Classification and Glossary of Terms*. Cambridge, Cambridge University Press, 58-68.



## **Anexos**

---





## Anexo I

### DADOS DE QUÍMICA MINERAL OBTIDOS POR MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA E CÁTIONS CALCULADOS

<b>Escarnito associado aos diques máficos</b>																			
<b>Piroxênio</b>	<b>PIES-2F1</b>											<b>PIES-5A1</b>							
<b>Campo-Análise-Ponto</b>	1-1-8	1-1-9	1-2-1	1-2-2	1-2-4	3-1-2	3-1-7	4-1-2	4-5-1	4-5-2	4-5-3	2-1-1	2-1-4	3-1-3	3-1-8	4-2-1	4-3-1	4-3-3	5-1-2
<b>Banda</b>	diopsídio + homblenda						carbonato + olivina					carbonato + olivina				diopsídio + homblenda			
<b>SiO<sub>2</sub></b>	53.18	52.35	53.36	53.54	53.63	53.39	53.46	54.28	54.74	54.30	54.13	54.51	54.60	54.39	54.25	53.88	53.47	54.02	53.23
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.47	0.56	0.59	-	2.66	-	-	0.55	0.46	0.40	0.55	0.61	0.45	0.58	0.67	0.97	0.91	0.55	1.08
<b>FeOt*</b>	6.48	7.39	6.87	7.32	5.89	6.88	7.12	2.98	1.87	2.42	3.46	2.09	2.00	1.84	1.72	3.14	3.14	3.10	4.12
<b>MgO</b>	13.92	13.99	13.85	13.83	14.96	14.32	14.18	17.17	17.03	16.59	16.33	17.19	16.43	16.63	17.21	15.86	16.11	16.09	15.64
<b>MnO</b>	0.45	0.40	0.29	-	0.31	-	-	0.24	-	-	-	-	-	-	-	0.20	-	-	0.24
<b>CaO</b>	25.22	24.96	24.60	25.31	22.05	25.41	25.23	24.78	25.89	25.93	25.53	25.44	26.51	26.20	25.85	25.65	25.98	25.84	25.40
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.28	0.34	0.44	-	0.49	-	-	-	-	0.35	-	0.16	-	0.37	0.30	0.30	0.39	0.40	0.28
<b>Total</b>	100.00	99.99	100.00	100.00	99.99	100.00	99.99	100.00	99.99	99.99	100.00	100.00	99.99	100.01	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99
<b>TSi</b>	1.97	1.94	1.98	1.99	1.97	1.98	1.99	1.98	1.99	1.98	1.98	1.98	1.99	1.97	1.97	1.97	1.95	1.97	1.95
<b>TAI</b>	0.02	0.02	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.05
<b>MIAI</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
<b>M1Fe<sup>2+</sup></b>	0.20	0.23	0.21	0.23	0.09	0.21	0.21	0.07	0.06	0.07	0.11	0.06	0.06	0.06	0.05	0.10	0.10	0.10	0.13
<b>M1Mg</b>	0.77	0.77	0.77	0.77	0.82	0.79	0.79	0.93	0.92	0.90	0.89	0.93	0.89	0.90	0.93	0.86	0.88	0.88	0.85
<b>M2Fe<sup>2+</sup></b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.01	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>M2Mn</b>	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
<b>M2Ca</b>	1.00	0.99	0.98	1.01	0.87	1.01	1.01	0.97	1.01	1.01	1.00	0.99	1.04	1.02	1.00	1.00	1.01	1.01	1.00
<b>M2Na</b>	0.02	0.02	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
<b>Cátions</b>	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
<b>*X<sub>Mg</sub></b>	0.78	0.76	0.78	0.77	0.81	0.79	0.78	0.90	0.94	0.92	0.89	0.94	0.94	0.94	0.95	0.89	0.90	0.90	0.87

Escarnitos associados aos diques félsicos																					
Piroxênio	Campo-Análise-Ponto	Banda	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeOt*	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	Total	TSi	TAI	MIAl	MIFe <sup>2+</sup>	MIMg	M2Fe <sup>2+</sup>	M2Mn	M2Ca	M2Na	Cátions	*X <sub>Mg</sub>
PIES-IQC	1-1-1	escapolita + diopsídio	54.09	0.57	4.02	15.50	0.26	25.24	0.33	100.01	1.98	0.02	0.01	0.12	0.85	0.00	0.01	0.99	0.02	4.00	0.87
	1-1-2		54.19	0.97	3.79	15.55	0.16	24.84	0.51	100.01	1.98	0.02	0.02	0.12	0.85	0.00	0.01	0.97	0.04	4.00	0.88
	1-1-3		53.72	1.31	3.81	15.72	0.13	24.75	0.55	99.99	1.96	0.04	0.02	0.12	0.86	0.00	0.00	0.97	0.04	4.00	0.88
	1-2-2		54.12	1.13	4.02	15.14	0.20	24.77	0.61	99.99	1.98	0.02	0.03	0.12	0.83	0.00	0.01	0.97	0.04	4.00	0.86
	1-2-6		55.30	0.00	4.06	15.38	0.00	25.25	0.00	100.00	2.04	0.00	0.00	0.13	0.84	0.00	0.00	1.00	0.00	4.00	0.87
	1-2-9		54.64	3.03	3.15	14.62	0.43	22.76	1.37	100.00	1.99	0.01	0.12	0.09	0.79	0.00	0.01	0.89	0.10	4.00	0.88
	1-2-10		54.01	1.14	2.87	15.73	0.33	25.14	0.77	99.99	1.97	0.03	0.01	0.09	0.85	0.00	0.01	0.98	0.05	4.00	0.90
ESC....	1-1-1	escapolita + diopsídio	54.07	1.09	2.39	16.33	0.18	25.37	0.57	100.00	1.96	0.04	0.01	0.07	0.88	0.00	0.01	0.99	0.04	4.00	0.92
	1-1-2		54.03	0.94	3.95	15.58	0.09	24.96	0.45	100.00	1.98	0.02	0.02	0.12	0.85	0.00	0.00	0.98	0.03	4.00	0.87
	1-1-3		54.72	1.19	2.60	15.18	0.08	25.61	0.62	100.00	2.00	0.00	0.05	0.08	0.83	0.00	0.00	1.00	0.04	4.00	0.91
	1-1-4		54.35	1.66	2.07	16.14	0.17	25.08	0.53	100.00	1.97	0.03	0.05	0.06	0.87	0.00	0.01	0.98	0.04	4.00	0.93
	1-2-2		54.84	1.04	3.17	15.43	0.17	24.83	0.52	100.00	2.00	0.00	0.05	0.10	0.84	0.00	0.01	0.97	0.04	4.00	0.89
	1-2-3		54.31	1.47	1.84	16.24	0.16	25.62	0.35	99.99	1.97	0.03	0.04	0.06	0.88	0.00	0.01	1.00	0.03	4.00	0.94
	1-2-4		54.37	2.90	1.68	15.62	0.09	24.44	0.90	100.00	1.97	0.03	0.09	0.05	0.84	0.00	0.00	0.95	0.06	4.00	0.94
	1-2-5		54.18	1.78	2.45	15.51	0.19	25.50	0.40	100.01	1.98	0.03	0.05	0.08	0.84	0.00	0.01	1.00	0.03	4.00	0.91
	1-2-6		53.68	1.76	2.05	16.40	-	25.71	0.40	100.00	1.95	0.05	0.02	0.06	0.89	0.00	0.00	1.00	0.03	4.00	0.93
	1-2-7		54.31	1.58	2.07	16.22	0.27	24.93	0.62	100.00	1.97	0.03	0.04	0.06	0.88	0.00	0.01	0.97	0.04	4.00	0.93
	2-1-1		47.98	1.59	23.96	3.98	1.13	20.45	0.91	100.00	1.91	0.08	0.00	0.76	0.24	0.03	0.04	0.87	0.07	4.00	0.22
	2-1-2		46.63	1.40	26.81	2.88	1.16	19.97	1.14	99.99	1.87	0.07	0.00	0.83	0.17	0.07	0.04	0.86	0.09	4.00	0.15
	3-1-1		48.39	1.18	24.43	4.09	1.16	19.91	0.84	100.00	1.93	0.06	0.00	0.76	0.24	0.06	0.04	0.85	0.07	4.00	0.22
	3-1-3		47.83	1.32	24.21	4.41	1.14	20.25	0.84	100.00	1.90	0.06	0.00	0.74	0.26	0.07	0.04	0.86	0.07	4.00	0.24
3-1-7	47.41	1.18	24.61	3.79	1.34	20.57	1.09	99.99	1.89	0.06	0.00	0.78	0.23	0.05	0.05	0.88	0.08	4.00	0.21		
PIES-III A	4-1-2	diopsídio	53.30	0.61	7.39	13.69	0.27	24.24	0.49	99.99	1.98	0.02	0.01	0.23	0.76	0.00	0.01	0.96	0.04	4.00	0.76
	4-1-3		53.62	0.00	8.02	13.61	0.00	24.75	0.00	100.00	2.00	0.00	0.00	0.24	0.76	0.01	0.00	0.99	0.00	4.00	0.75
	4-1-4		53.23	0.39	8.26	13.38	0.15	24.28	0.32	100.01	1.98	0.02	0.00	0.26	0.74	0.00	0.01	0.97	0.02	4.00	0.74
	4-1-5		53.13	0.60	8.10	13.20	0.29	24.21	0.47	100.00	1.98	0.02	0.01	0.25	0.73	0.00	0.01	0.97	0.03	4.00	0.74
	4-1-6		53.03	0.68	8.38	13.02	0.38	23.93	0.58	100.00	1.98	0.02	0.01	0.26	0.72	0.00	0.01	0.96	0.04	4.00	0.73
	1-1-2		53.54	0.55	7.25	13.74	0.26	24.18	0.49	100.01	1.99	0.01	0.01	0.23	0.76	0.00	0.01	0.96	0.04	4.00	0.77
	1-1-3		54.56	0.56	6.73	14.42	0.33	22.90	0.49	99.99	2.02	0.00	0.02	0.18	0.80	0.03	0.01	0.91	0.04	4.00	0.78
	1-1-4		55.51	0.71	5.98	15.13	0.26	21.87	0.54	100.00	2.05	0.00	0.03	0.14	0.83	0.05	0.01	0.86	0.04	4.00	0.81
	1-1-5		53.66	0.47	-	13.82	0.32	24.15	0.49	100.01	1.99	0.01	0.01	0.22	0.76	0.00	0.01	0.96	0.04	4.00	0.77
	1-1-8		52.83	0.66	7.63	13.72	0.36	24.32	0.49	100.01	1.96	0.03	0.00	0.24	0.76	0.00	0.01	0.97	0.04	4.00	0.75
	2-1-1		53.10	0.50	7.63	13.79	0.33	24.15	0.49	99.99	1.97	0.02	0.00	0.24	0.76	0.00	0.01	0.96	0.04	4.00	0.76
	2-1-2		53.09	0.49	7.63	13.66	0.27	24.38	0.47	99.99	1.97	0.02	0.00	0.24	0.76	0.00	0.01	0.97	0.03	4.00	0.76
	2-1-6		52.99	0.51	7.78	13.51	0.18	24.66	0.37	100.00	1.97	0.02	0.00	0.24	0.75	0.00	0.01	0.98	0.03	4.00	0.75
	2-1-7		52.66	0.60	9.36	12.59	0.35	23.98	0.46	100.00	1.97	0.03	0.00	0.29	0.70	0.00	0.01	0.96	0.03	4.00	0.70
	2-1-8		53.20	0.68	7.67	13.27	0.32	24.34	0.53	100.01	1.98	0.02	0.01	0.24	0.74	0.00	0.01	0.97	0.04	4.00	0.75
	2-2-1		53.15	0.57	7.68	13.45	0.29	24.35	0.51	100.00	1.98	0.03	0.00	0.24	0.75	0.00	0.01	0.97	0.04	4.00	0.75
	2-2-2		53.14	0.55	8.04	13.20	0.33	24.21	0.53	100.00	1.98	0.02	0.00	0.25	0.73	0.00	0.01	0.97	0.04	4.00	0.74
	2-2-6		53.18	0.48	7.46	13.85	0.31	24.34	0.38	100.00	1.98	0.02	0.00	0.23	0.77	0.00	0.01	0.97	0.03	4.00	0.76
2-2-7	53.19	0.46	7.59	13.77	0.21	24.28	0.50	100.00	1.97	0.02	0.00	0.24	0.76	0.00	0.01	0.97	0.04	4.00	0.76		
3-2-3	52.99	0.56	7.52	13.85	0.30	24.22	0.56	100.00	1.97	0.02	0.00	0.23	0.77	0.00	0.01	0.96	0.04	4.00	0.76		
3-2-7	52.84	0.67	8.39	13.04	0.28	24.27	0.52	100.01	1.97	0.03	0.00	0.26	0.72	0.00	0.01	0.97	0.04	4.00	0.73		
3-2-8	53.19	0.68	7.84	13.31	0.30	24.09	0.59	100.00	1.98	0.02	0.01	0.24	0.74	0.00	0.01	0.96	0.04	4.00	0.74		
3-2-9	53.13	0.62	7.73	13.65	0.15	24.35	0.37	100.00	1.98	0.03	0.00	0.24	0.76	0.00	0.01	0.97	0.03	4.00	0.76		
3-2-10	53.35	0.66	7.25	13.75	0.22	24.24	0.53	100.00	1.98	0.02	0.01	0.23	0.76	0.00	0.01	0.96	0.04	4.00	0.77		
3-3-3	52.33	0.79	10.36	11.64	0.33	24.07	0.48	100.00	1.97	0.03	0.01	0.33	0.65	0.00	0.01	0.97	0.04	4.00	0.66		
3-3-4	53.13	0.65	7.50	13.74	0.33	24.29	0.37	100.01	1.97	0.03	0.00	0.23	0.76	0.00	0.01	0.97	0.03	4.00	0.76		
PIES-III B	5-2-8	Contato entre diopsídio e carbonato + tremolita	53.39	0.64	7.98	12.83	0.39	24.32	0.45	100.00	1.99	0.01	0.02	0.25	0.71	0.00	0.01	0.97	0.03	4.00	0.73
	5-2-9		53.09	0.66	7.62	13.14	0.40	24.59	0.52	100.02	1.98	0.03	0.00	0.24	0.73	0.00	0.01	0.98	0.04	4.00	0.74
	1-1-2		52.89	0.59	7.95	13.25	0.36	24.50	0.47	100.01	1.97	0.03	0.00	0.25	0.74	0.00	0.01	0.98	0.03	4.00	0.74
	1-1-3		53.39	0.56	8.10	12.94	-	24.54	0.47	100.00	1.99	0.01	0.02	0.25	0.72	0.00	0.00	0.98	0.03	4.00	0.74
	2-1-2		53.40	0.73	8.09	14.83	0.23	22.17	0.55	100.00	1.98	0.03	0.01	0.18	0.82	0.08	0.01	0.88	0.04	4.00	0.76
	2-1-3		52.65	0.66	7.90	13.36	0.45	24.53	0.46	100.01	1.96	0.03	0.00	0.25	0.74	0.00	0.01	0.98	0.03	4.00	0.74

Anfibrilho	Escarnilhos associados aos diques máficos																													
	PIES-2FI							PIES-5A1																						
	diopsídio + hornblenda			carbonato + olivina				diopsídio + hornblenda			carbonato + olivina																			
Compo-Análise-Ponto	1-1-1 (borda)	1-1-2 (núcleo)	1-1-6 (borda)	1-1-7 (núcleo)	3-1-1	3-1-3 (borda)	4-1-3	4-1-4	4-1-8	4-1-11	4-5-8	2-1-2	3-1-5	3-1-6	3-1-7 (núcleo)	4-2-2 (núcleo)	4-2-3	4-2-4	4-3-4	5-1-3	4-2-1	4-2-2	4-2-3	3-1-1	3-1-3	2-1-1	2-1-6	2-1-7		
Banda	diopsídio + hornblenda							carbonato + olivina				diopsídio + hornblenda			carbonato + olivina															
SiO <sub>2</sub>	54,98	52,48	54,67	47,46	56,17	55,95	59,11	59,39	58,70	59,28	59,76	59,54	59,33	54,39	54,97	58,20	58,44	58,56	57,28	49,26	55,72	57,55	52,39	58,95	59,29	55,87	47,41	49,32	49,28	
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0,13	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,64	4,90	3,19	10,10	1,99	2,27	0,57	0,77	0,61	0,62	0,55	0,59	0,72	0,99	0,63	4,70	1,33	1,18	0,82	2,61	11,79	4,94	2,41	8,36	1,13	1,11	4,43	14,57	13,47	12,05
FeO*	10,54	11,21	10,67	13,46	9,92	10,13	3,14	3,01	2,75	3,01	2,72	2,22	2,19	2,55	2,40	6,64	5,10	5,19	4,48	5,03	3,46	3,13	3,42	2,52	2,70	2,78	4,48	5,02	4,60	
MgO	17,85	17,19	17,60	14,21	18,44	18,24	22,79	22,65	23,04	22,61	22,85	23,39	23,12	22,78	23,72	19,85	20,84	20,88	21,32	20,55	19,23	21,82	22,36	20,71	23,09	23,12	21,68	18,71	18,44	19,31
MnO	0,27	0,01	0,20	-	-	-	0,13	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	13,11	13,24	12,86	12,88	13,47	13,40	13,83	13,73	13,86	14,64	14,02	14,05	14,04	14,03	18,43	13,84	14,12	13,95	14,46	13,90	14,10	14,05	13,81	13,51	13,75	13,78	14,21	14,83	13,74	14,76
Na <sub>2</sub> O	0,62	0,98	0,81	1,90	-	-	0,39	0,46	0,23	0,41	0,41	-	0,38	0,33	0,42	-	0,40	0,36	0,36	0,63	1,80	0,74	1,61	0,56	-	1,03	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	0,17	-	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100,01	100,01	100	100,01	99,99	99,99	100	99,99	100	99,99	100	100,01	99,99	100,01	99,99	100	99,99	100	100	100	100	99,99	100	100	100	100	100	100	99,99	100
TSi	7,64	7,32	7,60	6,73	7,75	7,72	7,97	7,97	7,94	7,99	7,99	7,99	8,00	7,98	7,46	7,47	7,94	7,96	7,98	7,81	6,94	7,47	7,77	7,11	7,92	7,93	7,57	6,38	6,62	6,64
TAl	0,36	0,68	0,40	1,27	0,25	0,28	0,03	0,03	0,06	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,10	0,53	0,06	0,04	0,03	0,19	1,06	0,53	0,23	0,89	0,08	0,07	0,43	1,63	1,38	1,37
TFe <sup>3+</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Soma T	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
CaI	0,07	0,13	0,13	0,42	0,07	0,09	0,06	0,09	0,07	0,04	0,08	0,08	0,11	0,14	0,00	0,22	0,15	0,15	0,10	0,23	0,90	0,25	0,15	0,44	0,10	0,10	0,28	0,68	0,76	0,55
CFe <sup>3+</sup>	0,18	0,31	0,14	0,37	0,20	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,07	0,00	0,00	0,02	0,00	0,50	0,49	
CFI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CMg	3,70	3,58	3,65	3,01	3,79	3,75	4,58	4,55	4,61	4,56	4,59	4,66	4,63	4,57	4,85	4,02	4,24	4,24	4,33	4,18	4,04	4,36	4,50	4,19	4,63	4,61	4,38	3,75	3,68	3,88
CFe <sup>2+</sup>	1,04	0,99	1,07	1,20	0,95	0,95	0,35	0,34	0,31	0,34	0,31	0,25	0,25	0,29	0,02	0,46	0,58	0,59	0,51	0,57	0,00	0,12	0,35	0,30	0,27	0,27	0,32	0,00	0,00	0,03
CMn	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CCa	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,01	0,01	0,01	0,01	0,14	0,01	0,03	0,02	0,06	0,02	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Soma C	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
BMg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BFe <sup>2+</sup>	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BMn	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BCa	1,95	1,98	1,92	1,96	1,99	1,98	2,00	1,98	1,99	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,87	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,96	1,98	1,97	2,00	1,98	2,00	2,00
BNa	0,03	0,01	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Soma B	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
ACa	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ANa	0,14	0,25	0,17	0,50	0,00	0,00	0,10	0,11	0,06	0,11	0,11	0,00	0,10	0,09	0,11	0,00	0,11	0,10	0,10	0,17	0,49	0,00	0,19	0,40	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AK	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Soma A	0,14	0,25	0,17	0,50	0,00	0,00	0,13	0,11	0,06	0,17	0,14	0,01	0,11	0,10	0,81	0,01	0,14	0,12	0,15	0,18	0,56	0,01	0,19	0,40	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cátions	15,14	15,25	15,17	15,50	15,00	14,99	15,13	15,11	15,06	15,17	15,14	15,01	15,11	15,10	15,50	15,01	15,14	15,12	15,16	15,18	15,56	15,01	15,19	15,40	15,14	14,99	15,30	15,07	14,99	15,07
CCI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Soma O	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,08	23,09	23,05	23,11	23,12	23,04	23,12	23,11	23,02	23,00	23,13	23,12	23,15	23,12	23,24	23,00	23,05	23,00	23,07	23,01	23,09	22,85	22,96	22,91
Mg/(Mg+Fe <sup>2+</sup> )	0,78	0,78	0,77	0,71	0,80	0,80	0,93	0,93	0,94	0,93	0,94	0,95	0,94	0,97	0,90	0,88	0,88	0,88	0,89	0,88	1,00	0,97	0,93	0,93	0,94	0,94	0,93	1,00	1,00	0,99

Anfíblio	Escarnitos associados aos diques félsicos																																					
	PBS-III A							PBS-III B																														
	4-1-1	2-1-3	2-2-4	2-2-5	3-2-2	5-2-1	5-2-2	5-2-3	5-2-4	5-2-5	5-2-6	5-2-7	4-1-1	4-1-6	4-1-9	4-1-10	4-1-11	4-1-12	1-1-1	1-1-5	1-1-6	1-1-7	1-1-9	1-1-10	1-1-11	2-1-4	2-1-5	2-2-4	2-2-5	3-1-1	3-1-2	3-1-3	3-1-4	3-1-5	3-1-6	3-1-7		
SiO <sub>2</sub>	56.83	56.01	56.70	55.46	56.16	59.05	58.48	55.40	58.40	58.10	55.37	55.50	59.60	59.17	59.17	59.40	59.04	59.52	59.43	58.86	56.67	55.91	58.41	58.97	56.79	59.56	58.83	58.86	59.03	58.02	58.52	56.72	56.34	56.46	58.61	56.38		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.90	1.59	0.96	1.88	1.39	0.92	1.01	1.92	0.91	0.81	2.46	1.99	0.98	1.06	0.89	0.77	0.94	0.85	0.79	1.01	0.92	1.19	1.04	0.81	1.12	0.69	1.19	1.12	1.09	0.94	1.05	1.23	1.74	0.78	1.17	1.18		
FeO <sup>4*</sup>	10.56	10.92	10.51	11.58	11.45	2.51	2.69	11.18	3.75	6.91	10.61	11.05	1.49	2.04	2.18	2.08	1.50	1.79	2.13	2.11	10.45	11.28	3.60	2.67	9.18	2.86	2.65	2.63	2.13	4.34	4.48	10.23	9.95	6.02	2.27	10.39		
MgO	18.13	17.90	18.07	17.36	17.58	22.79	23.22	18.20	22.43	20.38	17.73	18.05	23.74	23.39	23.48	23.11	23.99	23.58	23.24	23.26	18.55	17.97	22.00	23.02	18.80	22.63	23.04	23.37	23.40	22.15	21.57	18.76	18.51	19.20	22.86	18.36		
MnO	0.42	0.32	0.37	0.35	0.30	0.10	0.09	0.25	0.16	0.08	0.42	0.29	-	0.11	0.25	0.14	0.04	0.12	0.20	0.18	0.47	0.60	0.10	0.38	0.14	0.08	0.15	0.13	0.25	-	0.23	0.30	0.30	0.17	0.45			
CaO	12.66	12.55	12.89	12.80	12.66	14.18	14.03	12.53	13.84	13.33	12.75	12.60	13.75	13.63	13.61	13.84	13.93	13.75	13.93	14.17	12.88	12.75	13.73	13.92	13.39	13.76	13.72	13.20	13.73	13.85	13.81	12.53	13.07	16.89	14.34	12.79		
Na <sub>2</sub> O	0.50	0.71	0.50	0.58	0.44	0.45	0.47	0.53	0.51	0.37	0.65	0.52	0.43	0.70	0.56	0.39	0.46	0.48	0.36	0.39	0.34	0.44	0.62	0.51	0.35	0.36	0.49	0.67	0.49	0.44	0.57	0.29	-	0.36	0.57	0.45		
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Total	100	100	100	100	99.98	100	99.99	100	100	99.98	99.99	100	99.99	99.99	100	100	100	100	100	100	99.99	100	100	100	100	100	100	100	100	99.99	100	99.99	100	100	99.99	100	99.99	100
TSI	7.88	7.79	7.88	7.73	7.81	7.96	7.86	7.67	7.89	7.94	7.69	7.69	7.96	7.94	7.93	7.99	7.89	7.97	7.97	7.91	7.84	7.77	7.92	7.94	7.85	8.02	7.90	7.89	7.91	7.86	7.95	7.81	7.77	7.89	7.91	7.81		
TAI	0.12	0.22	0.13	0.27	0.19	0.04	0.14	0.30	0.11	0.06	0.31	0.30	0.04	0.06	0.07	0.01	0.11	0.03	0.03	0.10	0.14	0.20	0.08	0.06	0.15	0.00	0.10	0.11	0.09	0.15	0.05	0.17	0.24	0.06	0.09	0.18		
TFe <sup>3+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Soma T	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	
CAI	0.03	0.05	0.03	0.04	0.04	0.11	0.02	0.01	0.04	0.07	0.09	0.03	0.12	0.11	0.07	0.11	0.04	0.10	0.10	0.07	0.10	0.07	0.01	0.00	0.08	0.07	0.03	0.11	0.09	0.07	0.08	0.01	0.12	0.03	0.05	0.07	0.09	0.02
CCR	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
CFe <sup>3+</sup>	0.13	0.17	0.09	0.16	0.17	0.00	0.00	0.32	0.00	0.01	0.16	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.23	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.02	0.00	0.24	0.25	0.08	0.00	0.17	
CTI	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
CMg	3.75	3.71	3.74	3.61	3.65	4.58	4.65	3.76	4.52	4.15	3.67	3.73	4.73	4.68	4.69	4.63	4.78	4.71	4.65	4.66	3.83	3.72	4.45	4.62	3.87	4.54	4.61	4.67	4.68	4.47	4.37	3.85	3.80	4.00	4.60	3.79		
CFe <sup>2+</sup>	1.06	1.06	1.12	1.17	1.13	0.28	0.30	0.89	0.42	0.76	1.05	0.95	0.15	0.21	0.23	0.23	0.17	0.19	0.24	0.24	1.00	1.03	0.41	0.30	1.01	0.32	0.29	0.18	0.23	0.48	0.51	0.86	0.89	0.56	0.26	1.00		
CMn	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.03	0.07	0.01	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.00	0.01	0.02	0.04	0.02	0.03	
CCa	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Soma C	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00		
BMg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
BFe <sup>2+</sup>	0.03	0.04	0.02	0.02	0.04	0.00	0.00	0.05	0.00	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.06	0.02	0.00	0.00	0.02	
BMn	0.03	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.03	
BKa	1.88	1.87	1.92	1.91	1.89	2.00	2.00	1.86	2.00	1.95	1.90	1.87	1.97	1.96	1.99	2.00	1.97	2.00	2.00	1.91	1.90	1.99	2.00	1.98	1.97	1.98	1.97	1.98	1.90	1.97	2.00	1.85	1.93	2.00	2.00	1.90		
BNa	0.06	0.07	0.04	0.05	0.06	0.00	0.00	0.07	0.00	0.03	0.06	0.07	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.05	0.06	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.06	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.06		
Soma B	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00		
ACa	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.27	0.04		
ANa	0.07	0.12	0.09	0.11	0.06	0.12	0.12	0.07	0.13	0.07	0.12	0.07	0.10	0.16	0.12	0.10	0.12	0.11	0.09	0.10	0.05	0.06	0.16	0.13	0.08	0.07	0.11	0.12	0.11	0.12	0.11	0.12	0.15	0.04	0.00	0.10	0.15	
AK	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Soma A	0.07	0.12	0.09	0.11	0.06	0.14																																

<b>Escarnitos associados aos diques félsicos</b>													
<b>Escapolita</b>	<b>PIES-1QC</b>								<b>ES C...</b>				
<b>Campo-Ponto</b>	1-4	1-5	1-6	1-7	2-3	2-4	2-7	2-8	1-1-7	1-1-8	1-1-9	1-2-8	1-2-9
<b>Banda</b>	escapolita + diopsídio								Contato entre bandas escapolita + diopsídio e diopsídio				
<b>SiO<sub>2</sub></b>	53.21	53.99	53.55	53.59	53.14	54.80	53.94	56.15	52.97	51.77	52.19	51.73	52.15
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	23.94	23.41	23.65	23.44	23.89	17.85	23.55	22.46	24.15	25.20	24.56	24.96	24.85
<b>FeOt*</b>	-	-	-	-	-	1.13	-	0.01	0.04	0.10	0.38	-	-
<b>MgO</b>	0.32	0.29	0.43	0.41	0.28	3.04	0.50	0.26	0.39	0.30	0.39	0.31	0.35
<b>MnO</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04	0.03	-	0.17	-
<b>CaO</b>	13.15	12.78	13.06	12.84	13.30	14.53	12.62	8.63	14.59	15.79	15.44	15.24	15.47
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	6.16	6.67	6.43	6.61	6.34	6.26	6.39	9.27	5.98	5.39	5.51	5.73	5.43
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.05	0.89	0.85	1.00	0.93	0.60	0.92	0.71	-	-	-	-	-
<b>Total</b>	99.99	100.00	100.00	99.98	99.99	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
<b>Cl</b>	2.07	1.97	2.00	2.01	2.04	1.72	2.07	2.51	1.66	1.42	1.46	1.59	1.49
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.09	-	0.03	0.08	0.07	0.07	-	-	0.18	-	0.07	0.27	0.26
<b>Si</b>	7.51	7.60	7.54	7.56	7.50	7.79	7.59	7.88	7.43	7.27	7.34	7.27	7.31
<b>Al</b>	3.98	3.88	3.92	3.89	3.97	2.99	3.90	3.71	3.99	4.17	4.07	4.13	4.10
<b>Ti</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.01	0.01	0.05	0.00	0.00
<b>Mn</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00
<b>Mg</b>	0.07	0.06	0.09	0.09	0.06	0.64	0.11	0.05	0.08	0.06	0.08	0.07	0.07
<b>Ca</b>	1.99	1.93	1.97	1.94	2.01	2.21	1.90	1.30	2.19	2.38	2.33	2.30	2.32
<b>Na</b>	1.69	1.82	1.76	1.81	1.74	1.73	1.74	2.52	1.63	1.47	1.50	1.56	1.48
<b>K</b>	0.19	0.16	0.15	0.18	0.17	0.11	0.17	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Cátions</b>	15.41	15.45	15.44	15.46	15.44	15.61	15.41	15.59	15.33	15.37	15.36	15.35	15.29
<b>Me*</b>	54	51	53	52	54	56	52	34	57	62	61	60	61

Escarnitos associados aos diques máficos																						
Olivina	Campo-Ponto	Banda	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeOt*	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	Total	Si	Al	Ti	Fe <sup>2+</sup>	Mn	Mg	Ca	Na	Cátions	Fa	Fo
PIES-2F1	4-1-1		37.61	-	0.43	18.67	42.88	0.41	-	-	100.00	0.97	0.01	0.00	0.40	0.01	1.64	0.00	0.00	3.03	20	80
	4-1-2		37.72	-	-	19.79	42.05	0.44	-	-	100.00	0.97	0.00	0.00	0.43	0.01	1.62	0.00	0.00	3.03	21	79
	4-1-10		37.92	-	0.56	19.14	41.90	0.47	-	-	99.99	0.97	0.02	0.00	0.41	0.01	1.61	0.00	0.00	3.02	20	80
	4-2-2		37.33	-	0.46	18.39	41.53	0.57	1.73	-	100.01	0.96	0.01	0.00	0.40	0.01	1.60	0.05	0.00	3.03	20	80
	4-2-6		2.62	-	-	5.41	35.37	-	56.60	-	100.00	0.09	0.00	0.00	0.15	0.00	1.71	1.97	0.00	3.92	8	92
	4-2-7		48.79	-	0.59	14.36	34.90	-	1.36	-	100.00	1.19	0.02	0.00	0.29	0.00	1.27	0.04	0.00	2.80	19	81
	4-2-9		26.01	-	-	16.73	36.99	-	20.27	-	100.00	0.73	0.00	0.00	0.39	0.00	1.54	0.61	0.00	3.27	20	80
	4-3-1		31.99	-	-	15.64	39.37	-	13.01	-	100.01	0.86	0.00	0.00	0.35	0.00	1.57	0.37	0.00	3.15	18	82
	4-3-2		38.16	-	0.51	21.15	39.84	-	0.35	-	100.01	0.99	0.02	0.00	0.46	0.00	1.54	0.01	0.00	3.01	23	77
	3-3-3		37.54	-	0.57	21.14	39.85	-	0.55	0.35	100.00	0.97	0.02	0.00	0.46	0.00	1.54	0.02	0.02	3.03	23	77
PIES-5A1	1-1-1	carbonato + olivina	38.50	-	0.48	14.90	45.68	-	-	0.45	100.01	0.97	0.01	0.00	0.31	0.00	1.72	0.00	0.02	3.04	15	85
	3-1-3		39.11	-	0.32	13.74	46.49	-	-	0.34	100.00	0.98	0.01	0.00	0.29	0.00	1.73	0.00	0.02	3.02	14	86
ITA-68A	4-1-5		38.43	-	0.54	16.34	44.14	-	0.13	0.41	99.99	0.97	0.02	0.00	0.35	0.00	1.67	0.00	0.02	3.03	17	83
	3-2-2		36.61	-	0.63	21.33	39.89	-	1.54	-	100.00	0.96	0.02	0.00	0.47	0.00	1.55	0.04	0.00	3.03	23	77
	1-1-1		38.57	-	0.58	15.85	44.57	-	-	0.42	99.99	0.98	0.02	0.00	0.34	0.00	1.68	0.00	0.02	3.03	17	83
	1-2-1		38.63	-	0.59	15.38	44.99	-	-	0.41	100.00	0.97	0.02	0.00	0.32	0.00	1.69	0.00	0.02	3.03	16	84
	1-2-2		38.47	-	0.70	15.07	45.29	-	-	0.47	100.00	0.97	0.02	0.00	0.32	0.00	1.70	0.00	0.02	3.03	16	84

Flogopita	Escarnito associado a dique máfico						Escarnito associado a dique félsico	
	PIES-5A1		ITA-68A	PIES-5F1			PIES-1QC	ESC....
Campo-Ponto	1-1-5	5-1-1	2-1-3	2-4	2-5	2-6	1-9	1-1-11
Banda	carbonato+ olivina	diopsídio + hornblenda	contato	rocha máfica	rocha máfica	rocha máfica	escapolita + diopsídio	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	43.91	41.56	41.49	40.97	41.02	40.09	42.79	43.39
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	-	-	1.69	1.40	1.40	-	-
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.12	16.26	15.97	16.97	17.26	16.68	14.39	14.56
<b>FeOt*</b>	4.48	9.12	5.68	6.95	7.43	6.78	7.64	4.50
<b>MgO</b>	26.24	21.22	25.90	20.01	20.40	20.29	22.70	24.76
<b>MnO</b>	-	-	-	0.00	0.02	0.03	-	-
<b>CaO</b>	-	-	-	0.07	0.04	0.07	0.16	0.13
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-	-	-	0.58	0.60	0.59	0.25	0.15
<b>K<sub>2</sub>O</b>	12.24	11.83	10.95	8.11	8.33	8.16	12.08	12.51
<b>F</b>	-	-	-	0.53	0.70	0.84	-	-
<b>Cl</b>	-	-	-	0.05	0.02	0.04	-	-
<b>Total</b>	99.99	99.99	99.99	95.71	96.96	94.64	100.01	100.00
<b>Si</b>	5.97	5.76	5.65	5.78	5.74	5.74	5.91	5.91
<b>AlIV</b>	2.03	2.24	2.35	2.22	2.26	2.26	2.09	2.09
<b>AlVI</b>	0.08	0.42	0.21	0.60	0.58	0.56	0.25	0.25
<b>Ti</b>	0.00	0.00	0.00	0.18	0.15	0.15	0.00	0.00
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.51	1.06	0.65	0.82	0.87	0.81	0.88	0.51
<b>Mn</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Mg</b>	5.32	4.39	5.26	4.21	4.26	4.33	4.67	5.03
<b>Ca</b>	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
<b>Na</b>	0.00	0.00	0.00	0.16	0.16	0.16	0.07	0.04
<b>K</b>	2.13	2.09	1.90	1.46	1.49	1.49	2.13	2.18
<b>Cátions</b>	16.03	15.95	16.02	15.44	15.51	15.52	16.02	16.02
<b>CF</b>	0.00	0.00	0.00	0.47	0.62	0.76	0.00	1.91
<b>CCI</b>	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00	0.03
<b>Annita</b>	0.09	0.19	0.11	0.16	0.17	0.16	0.16	0.09
<b>Flogopita</b>	0.91	0.81	0.89	0.84	0.83	0.84	0.84	0.91

<b>Clorita</b>		<b>ITA-68A</b>					
<b>Campo-Análise-Ponto</b>	4-1-1	4-1-2	4-1-3	4-1-6	2-1-2	2-1-8	2-1-9
<b>Banda</b>	<b>carbonato + olivina</b>						
<b>SiO<sub>2</sub></b>	35.40	35.02	35.87	37.42	35.28	35.52	36.20
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	-	-	-	-	-	-
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	22.23	23.07	21.54	21.58	22.50	22.52	21.95
<b>FeOt*</b>	5.96	6.51	5.79	5.50	6.70	6.47	6.65
<b>MgO</b>	35.84	34.96	36.19	35.51	35.53	35.38	35.11
<b>MnO</b>	-	-	-	-	-	0.06	-
<b>CaO</b>	0.07	-	-	-	-	-	-
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.50	0.44	0.60	-	-	-	-
<b>K<sub>2</sub>O</b>	-	-	-	-	-	0.05	0.10
<b>Total</b>	100	100	99.99	100.01	100.01	100	100.01
<b>Si</b>	4.19	4.15	4.24	4.39	4.18	4.20	4.28
<b>AlIV</b>	3.10	3.22	3.00	2.98	3.14	3.14	3.06
<b>Soma T</b>	7.28	7.37	7.24	7.37	7.31	7.34	7.34
<b>AlVI</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Ti</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.59	0.65	0.57	0.54	0.66	0.64	0.66
<b>Mn</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
<b>Mg</b>	6.32	6.17	6.38	6.21	6.27	6.24	6.19
<b>Ca</b>	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Na</b>	0.12	0.10	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>K</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02
<b>Cations</b>	14.32	14.29	14.33	14.12	14.25	14.23	14.20
<b>Fe/(Fe+Mg)</b>	0.09	0.09	0.08	0.08	0.10	0.09	0.10
<b>Mg/(Fe+Mg)</b>	0.91	0.91	0.92	0.92	0.90	0.91	0.90



Escarnitos associados aos diques félsicos										
Feldspato	PIES-2F1					PIES-5F1				
Campo- Análise- Ponto	1-1-3	1-1-4	1-1-5	1-12	1-7	1-8	1-9	2-1	2-2	2-3
Banda	diopsídio + homblenda					rocha máfica				
<b>SiO<sub>2</sub></b>	63.57	63.43	63.56	46.18	46.86	44.37	46.37	45.47	46.39	45.51
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	-	-	0.00	0.04	1.22	0.01	0.00	0.09	0.00
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	22.48	22.47	22.58	36.10	36.21	14.23	36.26	36.05	36.01	36.53
<b>FeO<sup>t*</sup></b>	-	-	-	0.03	0.07	7.72	0.09	0.04	0.08	0.01
<b>MgO</b>	-	-	-	0.00	0.04	15.13	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>MnO</b>	-	-	-	0.01	0.01	0.09	0.07	0.03	0.00	0.03
<b>CaO</b>	5.57	5.83	5.75	19.53	18.94	12.84	19.20	19.61	19.56	19.96
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	8.38	8.27	8.11	0.73	0.99	1.96	0.76	0.65	0.81	0.51
<b>K<sub>2</sub>O</b>	-	-	-	0.01	0.06	1.20	0.02	0.01	0.01	0.01
<b>Total</b>	100.00	100.00	100.00	102.72	103.22	99.15	102.78	101.85	102.99	102.61
<b>Si</b>	11.24	11.22	11.23	8.31	8.37	8.81	8.32	8.25	8.32	8.20
<b>Al</b>	4.68	4.68	4.70	7.65	7.61	3.33	7.66	7.70	7.61	7.75
<b>Ti</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.18	0.00	0.00	0.01	0.00
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	1.28	0.01	0.01	0.01	0.00
<b>Mn</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
<b>Mg</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	4.48	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Ca</b>	1.06	1.11	1.09	3.76	3.62	2.73	3.69	3.81	3.76	3.86
<b>Na</b>	2.87	2.84	2.78	0.25	0.34	0.76	0.27	0.23	0.28	0.18
<b>K</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Cátions</b>	19.85	19.85	19.80	19.98	19.99	21.88	19.97	20.00	19.99	20.00
<b>Ab</b>	73.10	72.00	71.80	6.30	8.60	20.00	6.70	5.60	6.90	4.50
<b>An</b>	26.90	28.00	28.20	93.60	91.00	72.10	93.20	94.30	93.00	95.50
<b>Or</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40	8.00	0.10	0.10	0.00	0.10



## Anexo II

### DADOS DE GEOQUÍMICA DE ROCHA TOTAL

Amostra	Zona ou litotipo	Óxidos (% em peso)											Total	C	S	
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>				PPC
PIES-1-C	álcali-feldspato granito	13.37	1.34	<0.001	1.97	7.31	0.37	0.05	2.89	0.09	72.07	0.34	0.25	100.16	0.04	<0.02
PIES-1-E	álcali-feldspato granito	14.09	1.93	<0.001	0.80	6.04	0.33	0.02	3.22	0.03	73.81	0.11	0.60	101.03	0.13	<0.02
PIES-1-C2	porção rica em álcali-feldspato	17.57	2.65	<0.001	0.54	12.13	1.37	0.02	1.79	0.02	63.06	0.07	0.81	100.26	0.16	<0.02
PIES-1-Q	escapolita + diopsídio	20.08	13.85	<0.001	0.75	0.69	3.19	0.03	5.55	0.04	52.15	0.08	0.89	97.28	0.63	<0.02
PIES-12	diopsídio	0.36	23.14	<0.001	7.31	0.02	13.83	0.19	0.14	<0.01	51.50	0.03	4.31	100.84	1.14	<0.02
PIES-1-S	mármore	0.02	33.44	0.001	0.10	0.02	19.68	0.01	<0.01	0.02	1.91	<0.01	44.48	99.67	12.27	<0.02
PIES-2-F2	anfíbolito	18.78	12.76	<0.001	10.56	1.99	9.62	0.11	1.37	0.27	41.01	1.27	1.53	99.44	0.15	0.15
PIES-2-F1A	diopsídio + hornblenda	1.11	27.04	0.003	5.12	0.03	13.75	0.18	0.23	0.03	46.28	0.09	6.93	100.78	1.83	<0.02
PIES-2-F1B	carbonato + olivina	0.20	37.35	<0.001	2.96	0.04	12.55	0.15	<0.01	0.03	19.36	0.03	27.90	100.56	7.78	<0.02
PIES-2-F3	mármore	0.03	46.93	<0.001	0.16	<0.01	7.77	0.01	<0.01	0.02	0.21	<0.01	44.36	99.46	12.86	<0.02
PIES-5-F	anfíbolito	17.71	13.59	0.051	10.23	0.82	9.75	0.08	1.89	0.21	41.55	1.12	1.80	98.85	0.26	1.61
PIES-5-A1	diopsídio + hornblenda	0.77	29.01	<0.001	3.01	0.09	14.48	0.13	0.11	0.05	44.32	0.05	8.73	100.76	2.43	<0.02
PIES-5-A2	carbonato + olivina	0.13	38.15	<0.001	2.02	0.05	13.95	0.11	<0.01	<0.01	12.75	<0.01	33.49	100.65	9.86	0.02
PIES-5-B	mármore	0.08	38.29	<0.001	0.37	0.02	15.20	0.03	<0.01	0.01	0.75	<0.01	45.19	99.92	12.28	<0.02
ITA-68-A1	hornblenda granofels	13.85	14.35	0.070	4.28	0.87	17.87	0.02	1.60	0.29	42.14	1.24	3.08	99.69	0.75	<0.02
ITA-68-A2	carbonato + olivina	0.95	30.40	0.002	4.13	0.05	19.99	0.05	0.05	0.02	13.71	0.05	31.30	100.68	8.26	<0.02
ITA-68-A3	mármore	0.14	34.71	<0.001	1.79	<0.01	17.80	0.05	<0.01	0.02	0.67	<0.01	45.52	100.69	12.34	<0.02
PIES-6-A	monzogranito	14.87	1.08	<0.001	0.66	4.82	0.08	0.01	4.51	0.02	74.18	0.08	0.52	100.91	0.09	0.06
PIES-11-G	anfíbolito	16.59	10.49	0.023	10.71	0.76	9.54	0.18	2.24	0.19	48.42	0.78	0.46	100.45	0.02	0.08
PIES-10-N	monzogranito	14.40	1.14	<0.001	1.25	5.28	0.15	0.03	3.63	0.04	74.03	0.13	0.54	100.67	0.06	<0.02
OPU-7572	granito	13.72	1.10	<0.001	0.60	7.88	0.17	0.02	2.70	0.05	72.33	0.14	1.25	100.07	0.13	<0.02
OPU-7573	escamito	7.88	21.43	<0.001	1.52	0.17	12.50	0.06	1.73	0.02	52.77	0.04	1.99	100.11	0.41	<0.02
OPU-7574	escamito	7.63	19.16	<0.001	1.59	1.03	14.28	0.05	1.73	<0.01	52.29	0.09	2.59	100.47	0.52	<0.02
OPU-7575	escamito	8.28	17.74	<0.001	1.60	1.63	14.94	0.04	1.67	<0.01	51.05	0.11	3.99	101.08	0.74	<0.02
OPU-7576	escamito	17.25	16.36	<0.001	0.99	0.96	6.90	0.03	3.42	0.03	49.88	0.02	3.70	99.56	0.72	<0.02
OPU-7577	escamito	2.86	22.96	<0.001	1.38	1.27	18.28	0.05	0.24	0.02	49.97	0.08	3.88	100.99	0.74	<0.02
OPU-7578	mármore	0.03	35.12	<0.001	0.20	<0.01	18.31	0.03	<0.01	0.02	0.94	<0.01	45.54	100.17	12.87	<0.02
L.D.		0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-5.11		0.02	0.02

PPC = perda por calcinação; L.D. = limite de detecção.

Amostra	Zona ou litotipo	Elementos traços (ppm)																														
		Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Zr	Ag	As	Au	Bi	Cd	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Tl	Zn	
PIES-1-C	álcali-feldspato granito	818	<1	30.1	1.4	16.9	8	49.7	370.5	6	162.9	4.6	46.8	3	15	2502	49.2	303.8	<0.1	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	2.5	<0.01	0.4	1.2	190	<0.1	<0.5	<0.1	14
PIES-1-E	álcali-feldspato granito	452	12	18.4	3.5	24.3	4.6	29.2	340.4	4	123.3	2.3	36	13.4	<8	168.2	11.9	107.7	<0.1	<0.5	<0.5	0.2	<0.1	1.1	<0.01	0.3	0.6	106	<0.1	<0.5	<0.1	9
PIES-1-C2	porção rica em álcali-feldspato	1920	5	14.9	9.2	36.1	5.5	30	712	2	158.3	3.2	52.8	7.2	<8	119.6	13.9	112	<0.1	<0.5	<0.5	1.0	<0.1	0.6	<0.01	0.5	0.4	230	<0.1	<0.5	<0.1	27
PIES-1-Q	escapolita + diopsídio	68	14	21.6	2.1	37.3	4.7	34.3	16.8	2	269	5.4	75.3	19.1	<8	171.1	16.7	96.2	<0.1	<0.5	<0.5	0.1	0.4	0.6	<0.01	1.2	0.4	168	<0.1	<0.5	<0.1	24
PIES-42	diopsídio	3	1	16	0.1	5.1	0.3	0.2	0.1	1	20.4	0.1	0.3	<0.1	27	72.4	7.5	3.9	<0.1	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	0.2	<0.01	<0.1	0.5	1.6	<0.1	<0.5	<0.1	9
PIES-1-S	mármore	7	<1	1.1	0.3	<0.5	<0.1	0.5	3.9	<1	86.4	<0.1	<0.2	<0.1	<8	8	1.9	2	<0.1	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.1	2.2	1.2	<0.1	<0.5	<0.1	9
PIES-2-F2	anfíbolo	1578	2	38.9	6.7	19.8	2.6	5.7	42.1	3	194.9	0.3	2.8	1.1	306	48.4	23.6	102.6	<0.1	<0.5	0.7	0.1	<0.1	19.0	<0.01	<0.1	11.1	3.6	<0.1	<0.5	0.2	30
PIES-2-F1A	diopsídio + hornblenda	27	<1	20.8	<0.1	2	0.2	0.1	<0.1	<1	57.6	<0.1	<0.2	<0.1	68	78.6	3.1	6.1	<0.1	1.4	<0.5	<0.1	0.2	0.5	<0.01	<0.1	0.2	3.3	<0.1	<0.5	<0.1	22
PIES-2-F1B	carbonato + olivina	44	<1	6.1	0.2	<0.5	<0.1	<0.1	0.7	<1	185.6	<0.1	<0.2	<0.1	9	0.9	6.1	2.1	<0.1	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	0.3	<0.01	<0.1	0.4	2.6	<0.1	<0.5	<0.1	5
PIES-2-F3	mármore	60	<1	0.7	<0.1	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<1	148.7	<0.1	<0.2	<0.1	<8	6	1.2	0.9	<0.1	<0.5	0.5	<0.1	0.1	0.2	<0.01	<0.1	<0.1	2.1	<0.1	<0.5	<0.1	4
PIES-5-F	anfíbolo	457	1	61.2	0.5	15.9	1.9	3.2	10.6	3	198.1	0.5	2.2	0.6	352	77.1	23.7	78	0.4	<0.5	1.1	0.5	<0.1	172.3	<0.01	1.2	127.9	7.0	<0.1	1.0	<0.1	15
PIES-5-A1	diopsídio + hornblenda	95	<1	8.7	<0.1	1.3	<0.1	<0.1	3.7	<1	71.4	<0.1	<0.2	<0.1	41	27.3	3	2.5	<0.1	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	0.4	<0.01	<0.1	0.5	1.8	<0.1	<0.5	<0.1	1
PIES-5-A2	carbonato + olivina	82	<1	7.3	0.3	<0.5	<0.1	<0.1	5	<1	182.2	<0.1	<0.2	<0.1	<8	38.6	3.8	0.9	<0.1	<0.5	<0.5	<0.1	0.1	0.5	<0.01	<0.1	1.4	1.3	<0.1	<0.5	<0.1	16
PIES-5-B	mármore	52	<1	2.3	<0.1	<0.5	<0.1	<0.1	0.2	<1	159.6	<0.1	<0.2	<0.1	<8	11.3	0.5	1.8	<0.1	<0.5	<0.5	<0.1	0.2	0.1	<0.01	<0.1	1.7	6.3	<0.1	<0.5	<0.1	5
ITA-68-A1	hornblenda granofels	199	2	19.1	1.9	11.4	2.5	4.5	7.6	2	130.4	0.4	2.6	1.7	258	90.8	14.5	95	<0.1	<0.5	<0.5	0.1	<0.1	0.8	<0.01	<0.1	11.3	2.8	<0.1	<0.5	<0.1	2
ITA-68-A2	carbonato + olivina	16	<1	11.1	0.1	1.3	0.2	0.2	1.1	<1	154.2	<0.1	0.2	0.1	38	5.7	4.7	6.5	0.2	1.9	4.2	<0.1	0.2	0.4	<0.01	<0.1	26.5	0.5	<0.1	<0.5	<0.1	5
ITA-68-A3	mármore	3	<1	2.3	<0.1	<0.5	<0.1	0.4	0.2	<1	177.9	0.1	<0.2	<0.1	17	<0.5	3	1.6	<0.1	1.1	<0.5	<0.1	0.2	<0.1	0.01	<0.1	3.3	0.5	<0.1	<0.5	<0.1	2
PIES-6-A	monzogranito	801	9	34.2	15.3	33.4	3.9	7.4	281.8	<1	416.3	1	28.3	24.5	14	304.2	3.4	90.6	<0.1	1.4	1.4	0.2	<0.1	5.7	<0.01	0.9	0.5	32.2	0.1	<0.5	0.3	20
PIES-11-G	anfíbolo	568	3	52.4	1.4	16	1.4	2	14.7	<1	337.6	0.2	1.7	0.3	315	94	16.6	51.5	<0.1	0.5	3.6	<0.1	<0.1	76.5	<0.01	<0.1	13.5	0.9	<0.1	0.9	<0.1	17
PIES-10-N	monzogranito	463	8	27.8	7.3	26.6	5.8	17.9	351.4	2	141.6	1.5	69.3	15.7	11	235.8	10.9	156.8	<0.1	0.5	<0.5	<0.1	<0.1	4.2	<0.01	0.2	0.5	16.8	<0.1	<0.5	0.3	23
OPU-7572	granito	945	3	100.5	9.1	20.1	4.2	41.1	354.9	6	156.5	4.9	28.9	13.9	<8	824.6	35.1	138.5	<0.1	3.2	9.7	1.0	0.3	1.4	<0.01	3.3	1.4	44.6	<0.1	<0.5	0.2	18
OPU-7573	escamito	26	9	32.8	4	11.1	3.4	39.3	9.3	6	86.7	5.7	26	51.4	<8	282.8	19.5	87	0.4	1	7.6	0.5	0.5	1.3	<0.01	0.4	0.6	17.2	<0.1	<0.5	<0.1	17
OPU-7574	escamito	115	11	26.9	14.2	13.9	3.5	15.5	134.3	7	81	2.4	17.1	9.7	<8	216.7	18	79.3	<0.1	0.5	<0.5	1.1	<0.1	1.2	<0.01	0.3	0.7	20.3	<0.1	<0.5	0.5	36
OPU-7575	escamito	167	7	27	19.8	15.3	3.7	19.8	245.2	8	110.9	2.2	15.5	6	<8	233.7	19.5	90	<0.1	0.5	1.6	0.5	0.3	1.4	<0.01	0.2	1.4	19.2	<0.1	<0.5	0.9	47
OPU-7576	escamito	143	25	83.2	22.2	21.4	7.4	23.5	106.5	4	201.7	3.2	40.3	20	<8	614.9	13.6	199.5	<0.1	0.6	3	0.4	0.3	0.8	<0.01	0.3	1.5	21.1	<0.1	<0.5	0.4	31
OPU-7577	escamito	144	3	26.8	18.5	10.3	1.6	14.3	220	8	23.4	2	4.4	0.9	<8	231.2	21.9	26.4	<0.1	0.7	6.1	1.0	0.6	0.4	<0.01	0.2	1.5	14.2	<0.1	<0.5	0.7	37
OPU-7578	mármore	6	2	6.6	0.2	<0.5	<0.1	<0.1	1.8	<1	108.7	0.1	<0.2	0.4	<8	44.1	10.5	0.5	<0.1	0.5	3.4	<0.1	<0.1	0.1	<0.01	<0.1	1.8	1.2	<0.1	1.1	<0.1	7

Elementos terras raras (ppm)

Amostra	Zona ou litótipo	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
PIES-1-C	álcali-feldspato granito	147.6	280.9	30.08	103.6	16.54	1.54	12.22	1.64	9.87	1.57	4.39	0.64	3.91	0.52
PIES-1-E	álcali-feldspato granito	33.2	59.1	5.98	19.8	3	0.55	2.08	0.3	1.77	0.32	0.96	0.17	1.26	0.21
PIES-1-C2	porção rica em álcali-feldspato	6.6	15.7	2.03	7.6	2.27	0.28	2.29	0.39	2.67	0.47	1.3	0.2	1.43	0.21
PIES-1-Q	escapolita + diopsídio	39.7	68.9	6.6	20.5	3.44	0.45	3.15	0.47	2.95	0.54	1.48	0.23	1.56	0.24
PIES-12	diopsídio	4.7	11.9	1.93	8.9	2.01	0.21	1.6	0.22	1.33	0.23	0.72	0.12	1.14	0.29
PIES-1-S	mármore	7.7	11.4	0.97	3.1	0.35	0.06	0.24	0.03	0.2	0.05	0.09	0.02	0.12	0.02
PIES-2-F2	anfíbolo	13.5	31	4.35	19.8	4.6	1.04	4.78	0.72	4.68	0.81	2.23	0.34	2.25	0.35
PIES-2-F1A	diopsídio + hornblenda	2.8	4.4	0.46	1.7	0.43	0.2	0.49	0.06	0.41	0.09	0.28	0.05	0.37	0.07
PIES-2-F1B	carbonato + olvína	9	12.7	1.31	5	0.72	0.39	0.82	0.12	0.85	0.16	0.54	0.09	0.6	0.11
PIES-2-F3	mármore	1	1.3	0.1	0.6	0.07	0.04	0.13	0.02	0.14	0.02	0.06	0.01	0.08	<0.01
PIES-5-F	anfíbolo	12.7	28.2	3.61	16.5	3.93	1.31	4.37	0.64	4.24	0.79	2.33	0.35	2.29	0.35
PIES-5-A1	diopsídio + hornblenda	3.9	6.1	0.58	2.2	0.53	0.22	0.51	0.07	0.45	0.1	0.25	0.05	0.3	0.05
PIES-5-A2	carbonato + olvína	7.5	11	1.05	3.9	0.68	0.32	0.63	0.08	0.52	0.09	0.3	0.05	0.3	0.06
PIES-5-B	mármore	3.2	3.3	0.23	0.7	0.1	0.07	0.11	0.01	0.08	0.02	<0.03	<0.01	<0.05	<0.01
ITA-68-A1	hornblenda granofels	11.7	30.8	4.4	20.1	4.21	1.12	3.71	0.51	2.97	0.53	1.5	0.22	1.31	0.23
ITA-68-A2	carbonato + olvína	7	12.3	1.36	5.1	0.78	0.21	0.75	0.12	0.72	0.15	0.43	0.06	0.39	0.07
ITA-68-A3	mármore	5.4	8.1	0.82	2.7	0.45	0.17	0.48	0.08	0.4	0.1	0.27	0.04	0.22	0.04
PIES-6-A	monzogranito	27.2	50.4	5.71	19.6	2.84	0.78	1.54	0.16	0.78	0.12	0.3	0.04	0.3	0.04
PIES-11-G	anfíbolo	11.4	22.5	2.97	13.7	3.08	1.02	3.43	0.5	3.08	0.64	1.73	0.27	1.68	0.27
PIES-10-N	monzogranito	47.1	80.6	8.58	28	4.84	0.66	3.52	0.42	1.98	0.35	0.91	0.14	0.9	0.12
OPU-7572	granito	47.1	90.3	10.96	41	8.69	1.12	8.05	1.23	6.73	1.24	3.11	0.45	2.67	0.35
OPU-7573	escamito	16.7	32.5	4.1	15.6	3.79	0.4	3.56	0.61	3.66	0.68	1.86	0.29	1.88	0.3
OPU-7574	escamito	18.2	35.3	4.18	15.1	3.56	0.39	3.32	0.59	3.43	0.66	1.77	0.27	1.74	0.31
OPU-7575	escamito	21.3	40.2	4.68	16.8	3.66	0.43	3.58	0.57	3.23	0.63	1.77	0.27	1.83	0.29
OPU-7576	escamito	38.4	60.9	6.03	18	3.31	0.6	2.79	0.41	2.23	0.43	1.16	0.2	1.3	0.23
OPU-7577	escamito	10.8	22.1	3.14	12.5	3.31	0.32	3.37	0.59	3.52	0.7	2	0.32	2.02	0.31
OPU-7578	mármore	15	27.3	2.97	9.9	1.79	0.18	1.57	0.24	1.43	0.29	0.82	0.13	0.86	0.12



## Anexo III

DADOS DE GEOCRONOLOGIA U-Pb EM ZIRCÃO VIA LA-ICP-MS															
Ponto	Zircão	Razões Isotópicas						Idades (Ma)						Rho	
		Th/U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	±	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	±	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	±	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	±	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	±	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U		±
18	Z1	0.28441	0.06175	0.00074	0.07696	0.00047	0.65524	0.00544	665.46	25.30	477.95	2.84	511.70	3.34	0.73559
19	Z1	0.38804	0.05863	0.00090	0.08454	0.00062	0.68341	0.00855	553.38	33.30	523.16	3.70	528.84	5.16	0.58620
20	Z2	0.62778	0.05877	0.00143	0.08062	0.00084	0.65328	0.01427	558.59	52.34	499.82	5.00	510.50	8.76	0.47699
21	Z3	0.59414	0.06016	0.00097	0.07541	0.00059	0.62559	0.00847	609.46	33.26	468.69	3.52	493.34	5.18	0.57783
22	Z4	0.40589	0.05989	0.00078	0.07257	0.00044	0.59925	0.00566	599.67	26.65	451.60	2.62	476.76	3.48	0.64196
25	Z5	0.11856	0.07521	0.00087	0.07721	0.00047	0.80065	0.00626	1074.13	22.34	479.43	2.80	597.19	3.42	0.77858
26	Z6	0.30617	0.07730	0.00083	0.07377	0.00043	0.78629	0.00516	1129.04	20.09	458.83	2.59	589.06	2.79	0.88822
27	Z7	0.33050	0.06181	0.00070	0.07641	0.00046	0.65119	0.00494	667.54	24.01	474.66	2.78	509.21	3.04	0.79358
31	Z8	0.58383	0.06168	0.00074	0.07986	0.00050	0.67914	0.00575	662.97	25.48	495.28	3.01	526.25	3.48	0.73950
33	Z9	0.50746	0.07268	0.00090	0.08544	0.00055	0.85620	0.00758	1005.04	24.88	528.51	3.26	628.05	4.15	0.72713
34	Z10	0.61541	0.05925	0.00108	0.07852	0.00066	0.64146	0.01002	576.29	39.22	487.28	3.94	503.21	6.20	0.53810
35	Z11	0.38338	0.05647	0.00073	0.07328	0.00045	0.57056	0.00541	470.73	26.44	455.91	2.69	458.38	3.35	0.64759
37	Z12	0.07289	0.06131	0.00070	0.08262	0.00047	0.69842	0.00519	650.13	24.20	511.74	2.81	537.85	3.10	0.76553
38	Z12	0.30706	0.08120	0.00092	0.07282	0.00048	0.81533	0.00652	1226.40	21.19	453.13	2.88	605.44	3.49	0.82428
39	Z13	0.09992	0.05373	0.00070	0.07391	0.00048	0.54749	0.00538	359.62	25.71	459.65	2.88	443.35	3.30	0.66093
40	Z14	0.30573	0.05909	0.00069	0.07780	0.00049	0.63390	0.00515	570.57	24.91	482.97	2.93	498.52	3.19	0.77524
44	Z15	0.76583	0.02754	0.00176	0.04893	0.00094	0.18582	0.01794	-1429.57	63.80	307.94	5.62	173.05	10.99	0.19899
45	Z16	0.55206	0.07693	0.00092	0.08296	0.00054	0.87999	0.00754	1119.39	22.85	513.78	3.18	640.98	3.92	0.75967
46	Z16	0.38906	0.09173	0.00108	0.07101	0.00044	0.89805	0.00740	1461.79	21.20	442.21	2.64	650.68	3.71	0.75202
47	Z17	0.39685	0.08058	0.00109	0.07454	0.00053	0.82820	0.00906	1211.33	23.93	463.44	3.12	612.61	4.49	0.64998
49	Z18	0.54595	0.08248	0.00101	0.08080	0.00052	0.91888	0.00822	1256.82	23.08	500.92	3.09	661.77	4.17	0.71938
50	Z19	0.21174	0.07504	0.00085	0.07758	0.00043	0.80273	0.00583	1069.70	21.99	481.66	2.58	598.37	3.19	0.76317
51	Z20	0.66835	0.05920	0.00111	0.09026	0.00075	0.73675	0.01183	574.46	40.15	557.07	4.44	560.51	6.92	0.51749
52	Z21	0.21121	0.09883	0.00109	0.07485	0.00050	1.01992	0.00786	1602.17	19.44	465.29	2.97	713.87	3.70	0.86684
58	Z22	0.32616	0.07290	0.00092	0.10984	0.00077	1.10416	0.01053	1011.30	25.63	671.84	4.45	755.36	5.10	0.73505
59	Z23	0.85029	0.11322	0.00192	0.07117	0.00076	1.11108	0.01875	1851.73	27.88	443.23	4.47	758.69	7.55	0.63276
60	Z24	0.15114	0.07202	0.00084	0.07752	0.00047	0.76980	0.00623	986.45	23.27	481.33	2.80	579.65	3.50	0.74912
61	Z25	0.31467	0.06784	0.00081	0.07848	0.00052	0.73402	0.00638	863.59	23.58	487.02	3.11	558.91	3.63	0.76235

62	Z26	0.85996	0.06592	0.00084	0.07748	0.00048	0.70428	0.00652	803.94	26.29	481.08	2.89	541.35	3.86	0.66917
63	Z27	0.46168	0.07195	0.00083	0.08583	0.00052	0.85147	0.00664	984.53	23.33	530.83	3.06	625.46	3.64	0.77690
64	Z28	0.78999	0.06069	0.00122	0.07639	0.00074	0.63926	0.01243	628.27	36.16	474.56	4.38	501.85	6.89	0.49817
65	Z29	0.40046	0.07147	0.00083	0.07691	0.00047	0.75795	0.00607	971.00	23.22	477.66	2.79	572.83	3.46	0.76306
66	Z30	0.18320	0.10452	0.00125	0.07734	0.00054	1.11457	0.01009	1705.87	20.80	480.23	3.21	760.37	4.46	0.77126
70	Z31	0.35207	0.06473	0.00073	0.09249	0.00059	0.82549	0.00648	765.66	22.71	570.24	3.48	611.11	3.49	0.81265
71	Z32	0.35773	0.09233	0.00109	0.08252	0.00055	1.05047	0.00898	1474.10	21.74	511.15	3.25	729.11	4.27	0.77967
72	Z32	0.33802	0.10143	0.00111	0.04822	0.00032	0.67441	0.00517	1650.47	19.16	303.60	1.96	523.39	2.96	0.86563
73	Z33	0.46409	0.05787	0.00075	0.08621	0.00055	0.68789	0.00665	524.92	27.51	533.07	3.23	531.53	3.93	0.65995
74	Z34	0.20377	0.09615	0.00115	0.06933	0.00046	0.91918	0.00833	1550.71	21.46	432.14	2.76	661.93	4.12	0.73209
75	Z35	0.73489	0.06109	0.00075	0.08579	0.00054	0.72262	0.00642	642.40	26.11	530.59	3.23	552.21	3.79	0.70848
76	Z35	0.60213	0.06695	0.00079	0.08383	0.00056	0.77382	0.00665	836.23	23.72	518.93	3.30	581.95	3.73	0.77736
77	Z36	0.27703	0.06598	0.00073	0.08202	0.00053	0.74613	0.00584	805.69	23.15	508.16	3.17	565.98	3.38	0.82559
79	Z37	0.45840	0.05924	0.00079	0.09088	0.00061	0.74231	0.00765	575.93	28.90	560.74	3.60	563.75	4.46	0.65131
80	Z37	0.38058	0.06079	0.00073	0.08405	0.00057	0.70453	0.00629	631.92	25.44	520.26	3.36	541.49	3.72	0.75959
81	Z38	0.69515	0.07556	0.00128	0.08698	0.00069	0.90618	0.01258	1083.44	33.50	537.65	4.11	655.02	6.70	0.57143
82	Z39	0.62658	0.08258	0.00130	0.10691	0.00083	1.21729	0.01548	1259.31	30.38	654.78	4.85	808.54	7.09	0.61050
83	Z40	0.88831	0.06097	0.00097	0.08503	0.00062	0.71481	0.00925	638.18	33.82	526.08	3.67	547.60	5.48	0.56347
84	Z40	0.58119	0.05870	0.00088	0.08856	0.00063	0.71677	0.00864	555.99	32.40	547.02	3.71	548.76	5.11	0.59016
88	Z41	0.31806	0.06652	0.00078	0.09373	0.00057	0.85962	0.00714	822.62	24.14	577.57	3.34	629.92	3.84	0.73215
89	Z42	0.90388	0.08039	0.00109	0.08361	0.00057	0.92675	0.00949	1206.57	26.37	517.63	3.41	665.92	5.00	0.66575
90	Z42	0.86127	0.07040	0.00084	0.08162	0.00051	0.79232	0.00681	940.16	24.25	505.79	3.02	592.49	3.83	0.72698
91	Z43	0.45198	0.05669	0.00077	0.08454	0.00060	0.66071	0.00718	479.31	28.29	523.14	3.54	515.05	4.26	0.65313
92	Z43	0.28230	0.05879	0.00068	0.08168	0.00051	0.66210	0.00535	559.33	24.87	506.14	3.03	515.89	3.27	0.77272
93	Z44	0.48939	0.05874	0.00115	0.08869	0.00082	0.71831	0.01245	557.47	42.24	547.78	4.84	549.67	7.36	0.53343
95	Z45	0.54563	0.07899	0.00133	0.09919	0.00080	1.08029	0.01499	1171.88	32.88	609.66	4.72	743.78	7.32	0.58125
96	Z46	0.25274	0.06487	0.00077	0.07687	0.00048	0.68754	0.00591	770.18	25.08	477.39	2.84	531.32	3.55	0.72646
97	Z47	0.59945	0.07142	0.00097	0.08331	0.00060	0.82031	0.00894	969.38	26.03	515.82	3.55	608.22	4.80	0.66087
98	Z48	0.81040	0.05644	0.00080	0.08080	0.00056	0.62881	0.00719	469.76	29.53	500.91	3.31	495.35	4.33	0.60612
100	Z49	0.41969	0.10411	0.00154	0.08786	0.00065	1.26120	0.01469	1698.65	27.04	542.87	3.86	828.45	6.60	0.63516
101	Z50	0.38178	0.06952	0.00107	0.11562	0.00085	1.10827	0.01387	914.21	31.48	705.30	4.91	757.34	6.68	0.58743
102	Z51	0.37306	0.05935	0.00083	0.09118	0.00068	0.74614	0.00849	579.96	30.12	562.51	4.01	565.98	4.94	0.65543





## FICHA DE APROVAÇÃO

### DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**TÍTULO:** "PETROGÊNESE, GEOQUÍMICA, BALANÇO DE MASSA E IDADE DE ESCARNITOS ASSOCIADOS A DIQUES METAMÁFICOS E FÉLSICOS DO COMPLEXO PARAÍBA DO SUL, SUL DO ESPÍRITO SANTO."

**AUTOR:** Raissa Beloti de Mesquita

**ORIENTADOR:** Hanna Jordt-Evangelista

**DATA DA DEFESA:** 03/08/2016

**PRESIDENTE:** Hanna Jordt-Evangelista

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. Herminio Arias Nalini Jr

Prof. Dr. Rodson de Abreu Marques

Prof.ª Dr.ª Hanna Jordt-Evangelista