

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DE ROCHAS
CARBONÁTICAS PRÉ-CAMBRIANAS DO ESTADO DE
SÃO PAULO

Maria Heloisa Barros de Oliveira Frascá

Orientador: Prof. Dr. José Moacyr Vianna Coutinho

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

SÃO PAULO
1992

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÉNCIAS

PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DE
ROCHAS CARBONÁTICAS PRÉ-
CAMBRIANAS DO ESTADO DE SÃO
PAULO

Maria Heloisa Barros de Oliveira Frascá

Orientador: Prof. Dr. José Moacyr Vianna Coutinho

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

SÃO PAULO
1992

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900004945

PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DE ROCHAS
CARBONÁTICAS PRÉ-CAMBRIANAS DO ESTADO DE
SÃO PAULO

Maria Heloisa Barros de Oliveira Frascá

Orientador: Prof. Dr. José Moacyr Vianna Coutinho



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

nome

ass.

Presidente:

Dr. J.M.V. Coutinho

José Moacyr Vianna Coutinho

Examinadores:

Dra M.A.F. Candia

Maria Fernanda Candia

Dr. T.I.R. de Almeida

Tadeu Inácio de Almeida

São Paulo
1992

*A Fernanda,
Paulo Fernando,
Dalva e
José Roberto.*

RESUMO

As rochas carbonáticas pré-cambrianas do Estado de São Paulo ocorrem na forma de grandes corpos alongados segundo NE-SW, em seqüências supracrustais do Grupo Açungui (*sensu lato*), principalmente nos Subgrupo Lajeado e Formação Itaiacoca, e Grupo São Roque. Corpos de menor expressão constituem o Mármore da Tapagem e ocorrências esporádicas nos Complexo Embu, Grupo Itapira, Complexo Piracaia, Formação Setuba e Formação Água Clara.

Neste trabalho, foram efetuados estudos petrográficos, químicos, isotópicos e de caracterização tecnológica em amostras de rochas carbonáticas coletadas nas unidades geológicas mencionadas.

As rochas aqui estudadas apresentam composição ora essencialmente calcítica (Subgrupo Lajeado e Grupo São Roque - região de Salto de Pirapora), ora essencialmente dolomítica (Formação Itaiacoca e Grupo São Roque - região de Pirapora do Bom Jesus). Nas outras unidades predominam litotipos de composições intermediárias, ora dolomito-calcíticas, ora calcito-dolomíticas.

As rochas carbonáticas dos grupos Açungui e São Roque normalmente exibem paragêneses indicativas de metamorfismo de grau baixo. Todavia, na Formação Água Clara, são observadas associações minerais de metamorfismo de grau médio. Já as rochas carbonáticas dos complexos Embu e Piracaia e Grupo Itapira foram submetidas a metamorfismo de grau alto, localmente mostrando metamorfismo de contato superimposto.

As características geoquímicas exibidas pelas rochas dolomíticas são bastante semelhantes entre si, em geral com valores mínimos para os elementos menores e traços analisados, sobretudo Mn e Sr. Os dolomita mármores do Grupo São Roque podem ser claramente discriminados pelo seu maior teor de Mn e Fe, aparentemente refletindo um processo de dolomitização via dissolução-reprecipitação a partir de sedimento calcítico. Os baixíssimos teores de Sr dos metadolomitos da Formação Itaiacoca sugerem que sua deposição tenha se dado via protodolomita.

As rochas calcárias se dividem quimicamente em dois grupos. O primeiro (Subgrupo Lajeado e Grupo São Roque) é mais puro e rico em Sr. Os calcita mármore do Subgrupo Lajeado, em vista de sua riqueza em Sr, aparentemente se depositaram na forma de lama aragonítica modificada diagenética ou metamorficamente para calcita ou calcita magnesiana. O segundo grupo (formações Água Clara e Itaiacoca) é rico em Mn, Rb, Fe, Ba e Al, refletindo uma maior contribuição terrígena.

As composições isotópicas de carbono e oxigênio das rochas carbonáticas estudadas são características de carbonatos marinhos pré-cambrianos metamorfizados. Dentro de uma mesma unidade geológica, as composições isotópicas de carbono mostram certas variações que se explicariam por mudanças locais no ambiente de sedimentação. A homogeneidade das composições isotópicas de oxigênio em cada unidade geológica parece refletir a contemporaneidade da formação dos litotipos carbonáticos.

As rochas carbonáticas aqui estudadas teriam se originado em bacias ensílicas desenvolvidas a partir de sistema de riftes. As seqüências sedimentares dos grupos Açungui e São Roque poderiam ter se formado em bacias distintas, talvez não sincrênicas.

Após comparação dos resultados de ensaios tecnológicos e dos dados químicos com especificações de uso das rochas carbonáticas detectou-se outras opções de aplicações, além daquelas para as quais são ou foram exploradas. Citam-se, como exemplo, as rochas carbonáticas do Grupo São Roque que têm seu uso voltado quase que exclusivamente para o mercado convencional (cimento, cal e corretivo de solos) e que poderiam ser igualmente aproveitadas nas indústrias do vidro e cerâmica.

ABSTRACT

The Precambrian carbonate rocks in the State of São Paulo occur as large NE-SW elongated bodies inserted in the supracrustal sequences of the São Roque and Açuungui Groups (specially Lajeado Subgroup e Itaiacoca Formation). Less significant bodies constitute the Tapagem Marble and sporadic occurrences in the Embu Complex, Itapira Group, Piracaia Complex and Setuba and Água Clara Formations.

Petrographic, chemical and isotopic studies as well as technological characterization were accomplished on samples of the above mentioned units.

The rocks under consideration show compositions sometimes mainly calcitic (Lajeado Subgroup and São Roque Group - region of Salto de Pirapora) sometimes essentially dolomitic (Itaiacoca Formation and São Roque Group - region of Pirapora do Bom Jesus). In the remaining unities, lithotypes of intermediate composition now dolomite calcitic, now calcite dolomitic, predominate.

The paragenesis of carbonate rocks from the Açuungui and São Roque Groups indicate low grade metamorphism. However, in the Água Clara Formation the observed mineral associations belong to the medium grade metamorphism. On the other hand, the carbonate rocks of the Embu and Piracaia Complexes as well as those from the Itapira Group were subjected to a high metamorphic grade sometimes accompanied by superimposed contact metamorphism.

The geochemical characteristics of the dolomites are rather similar among themselves. It was noticed that they usually show smaller values for minor and trace elements, Mn and Sr above all. The São Roque dolomite marbles can be clearly discerned by their larger content of Mn and Fe, an apparent indication of dolomitization by dissolution-reprecipitation processes in a calcitic sediment. The least content of Sr in metadolomites from the Itaiacoca Formation suggests a deposition via protodolomite. The limestones can be chemically divided in two groups. The first one (Lajeado Subgroup e São Roque Group) is purer and richer in Sr. By its highest Sr content, the calcite marbles of

the Lajeado Subgroup were possibly precipitated as an aragonitic mud diagenetically or metamorphically changed to calcite or magnesian calcite. The second one (Agua Clara and Itaiacoca Formations) abounds with Mn, Rb, Fe, Ba and Al implying a bulky terrigenous contribution.

The carbon and oxygen isotopic compositions for samples of studied carbonate rocks are diagnostic of metamorphosed Precambrian marine carbonates. The carbon isotopic compositions reveal some variation within the same geologic unit; they may reflect local changes in the sedimentary environment.

The homogeneity of the oxygen isotopic compositions in each geologic unit seem to manifest the coeval building up of the carbonate lithotypes.

The carbonate rocks, here studied, were probably generated in ensialic basins developed from rift systems. The sedimentary sequences of the Açuungui and São Roque Groups might have been formed in independent basins, possibly not synchronous.

By comparing results of technological and chemical essays with specifications for the employment of carbonate rocks, other uses besides those for which they are being exploited, were detected. As an example, the São Roque Group carbonate rocks currently worked for the conventional market (cement, lime, soil corrective) could also have a profitable use in ceramics and in glass industry.

SUMARIO

	P.
Resumo	i
<i>Abstract</i>	iii
Relação de Figuras	viii
Relação de Tabelas	xi
Agradecimentos	xiii
CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	1
1.2 Área de Estudo	2
CAPITULO 2 - MÉTODO DE TRABALHO	5
2.1 Levantamento Bibliográfico	5
2.2 Trabalhos de Campo e Coleta de Amostras	5
2.2.1 Levantamento das áreas de interesse	5
2.2.2 Trabalhos de campo	6
2.3 Ensaios e Análises de Laboratório	6
2.3.1 Análises petrográficas	6
2.3.2 Ensaios de coloração seletiva para carbonatos	11
2.3.3 Análises semi-quantitativas de carbonatos por difratometria de raios X	12
2.3.4 Análises químicas	13
2.3.5 Tratamento e análise estatística dos dados químicos ..	14
2.3.6 Determinação de isótopos estáveis	14
2.3.7 Ensaios tecnológicos	16
CAPITULO 3 - CONTEXTO GEOLOGICO REGIONAL	18
3.1 Grupo Itapira	18
3.2 Complexo Piracaia	20
3.3 Complexo Embu	21
3.4 Grupo Açuengui	22
3.4.1 Formação Setúba	24
3.4.2 Mármore da Tapagem	25

3.4.3 Formação Agua Clara	26
3.4.4 Subgrupo Lajeado	26
3.4.5 Formação Itaiacoca	28
3.5 Grupo São Roque	30
CAPITULO 4 – PETROGRAFIA	34
4.1 Critérios de Classificação e Nomenclatura	34
4.2 Características Petrográficas	37
4.2.1 Complexos Embu e Piracaia e Grupo Itapira	37
4.2.2 Formação Setuva e Mármore da Tapagem	41
4.2.3 Formação Agua Clara	42
4.2.4 Subgrupo Lajeado	45
4.2.5 Formação Itaiacoca	50
4.2.6 Grupo São Roque	58
4.3 Inclusões Fluidas	64
CAPITULO 5 – METAMORFISMO	66
5.1 Complexos Embu e Piracaia e Grupo Itapira	67
5.2 Formação Setuva e Mármore da Tapagem	72
5.3 Formação Agua Clara	74
5.4 Subgrupo Lajeado	75
5.5 Formação Itaiacoca	77
5.6 Grupo São Roque	79
CAPITULO 6 – GEOQUIMICA	81
6.1 Considerações Sobre a Gênese de Rochas Carbonáticas Pré-Cambrianas	81
6.2 Aspectos Geoquímicos de Rochas Carbonáticas Pré-Cambrianas	86
6.3 Caracterização Química de Rochas Carbonáticas do Pré-Cambriano Paulista	88
6.3.1 Resultados obtidos	88
6.3.2 Classificação química	95
6.3.3 Influência do metamorfismo	97
6.3.4 Distribuição dos elementos	98

6.3.5 Análise fatorial	105
6.3.6 Discussão dos Resultados	109
CAPITULO 7 - COMPOSIÇÕES ISOTÓPICAS DE CARBONO E OXIGÊNIO .. 114	
7.1 Generalidades	114
7.2 Composições Isotópicas de Carbono e Oxigênio em Rochas Carbonáticas Pré-Cambrianas	115
7.3 Fracionamento Isotópico	119
7.3.1 Geotermometria	121
7.4 Resultados das Análises das Composições Isotópicas ^{13}C e ^{18}O	123
7.5 Discussão dos Resultados	125
CAPITULO 8 - IMPORTÂNCIA ECONÔMICA E USOS .. 131	
8.1 Usos	132
8.1.1 Indústria metalúrgica	134
8.1.2 Indústria química	135
8.1.3 Indústria de produtos de minerais não metálicos	136
8.1.4 Indústria de papel e papelão	137
8.1.5 Indústria de produtos alimentares	138
8.1.6 Indústria têxtil	138
8.1.7 Indústria de produtos farmacêuticos e veterinários ..	139
8.1.8 Indústria da construção civil	139
8.1.9 Corretivo de solos	140
8.1.10 Cimento Portland	141
8.1.11 Cal	141
8.1.12 Outros usos	141
8.2 Resultados dos Ensaios Tecnológicos	142
8.2.1 Usos atuais e potenciais	145
CAPITULO 9 - CONCLUSÕES .. 148	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .. 155	

ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

1 - Vias de acesso e localização das folhas topográficas abrangidas pelos pontos de coleta de amostras	4
2 - Compartimentação geotectônica do embasamento cristalino paulista, com localização das áreas amostradas	7
3 - Mapa de localização das amostras e distribuição das unidades litoestratigráficas do sul do Estado de São Paulo	8
4 - Mapa de pontos e de distribuição litológica de porção do Grupo São Roque a oeste da cidade de São Paulo	9
5 - Mapa de pontos e de distribuição litológica nos Complexo Embu, Faixa Alto Rio Grande e Nappe de Empurrão Socorro-Guaxupé	10
6 - Amostras de rochas carbonáticas submetidas a ensaio de coloração seletiva por Alizarina Vermelha - S	12
7 - Aspecto de textura granular microcristalina	36
8 - Mosaico de cristais de dolomita constituindo textura granoblástica poligonal	36
9 - Cristais de olivina sã e de olivina alterada em serpentina, à qual associam-se cristais aciculares de clorita	40
10 - Cristal de clinohumita alterado, com alguma clorita em feixes aciculares	40
11 - Plaquetas isorientadas de mica branca entre cristais de carbonato e quartzo em textura granolepidoblástica; e carbonato e quartzo em arranjo granoblástico e pseudomorfo constituído de agregado sericítico fino	44
12 - Aspecto de textura granoblástica ineqüigranular orientada, com cristais de calcita exibindo geminações encurvadas	49
13 - Rocha dolomítica, da região de Bom Sucesso, cortada por material escuro também dolomítico, usualmente acompanhado de abundante talco	54
14 - Estrutura estromatolítica (Pedreira Votorantim - Itapeva)	55

15 - Estrutura estromatolítica (Pedreira Cal Sinhá, norte de Bom Sucesso)	55
16 - Estruturas oolíticas e pisolíticas em metadolomitos da Formação Itaiacoca, na região de Bom Sucesso	57
17 - Estrutura estromatolítica (Pedreira Cosipa)	61
18 - Estrutura estromatolítica (Pedreira Lolli)	61
19 - Aspecto do bandamento definido por camadas de carbonatos com granulações diferentes	63
20 - Cristais romboédricos de dolomita em "matriz" dolomítica criptocristalina	63
21 - Filetes irregulares de opacos formam estilólitos em "matriz" calcítica microcristalina	64
22 - Diagrama isobárico T-X _{CO₂} a P _f = 5 kbar, para reações em rochas dolomíticas silicosas (Winkler 1976)	69
23 - Diagrama isobárico T-X _{CO₂} a P _f = 3 kbar, para reações em rochas dolomíticas silicosas (Skippen 1974)	70
24 - Diagrama isobárico T-X _{CO₂} a P _f = 5 kbar, para reações em rochas dolomíticas silicosas (Slaughter et al. 1975) ..	70
25 - Condições experimentais de estabilidade da associação tr + do + fo + cc magnesiana para X _{CO₂} > 0,2 (Metz 1976)	73
26 - Dobras fechadas observadas em afloramento da Formação Itaiacoca	78
27 - Diagrama SiO ₂ x MgO	96
28 - Freqüência dos litotipos carbonáticos conforme as unidades geológicas estudadas	97
29 - Diagrama MgO x Fe ₂ O ₃	101
30 - Diagrama MgO x K ₂ O	103
31 - Diagrama MgO x Sr	105
32 - Diagrama mostrando a relação entre os fatores R1 e R2 e os litotipos carbonáticos pré-cambrianos	108
33 - Diagrama mostrando a relação entre os fatores R2 e R3 e os litotipos carbonáticos pré-cambrianos	108
34 - Padrões geoquímicos (aranhogramas), dos litotípos calcários pré-cambrianos em estudo, normalizados pela média dos calcários fanerozóicos - MPL (Condie et al. 1991)	110

35 - Padrões geoquímicos (aranhogramas), dos litotipos dolomíticos pré-cambrianos em estudo, normalizados pela média dos calcários fanerozóicos - MPL (Condie <i>et al.</i> 1991)	110
36 - Padrões geoquímicos (aranhogramas), dos litotipos calcários pré-cambrianos em estudo, normalizados pela média global dos sedimentos carbonáticos (Rock 1987)	111
37 - Padrões geoquímicos (aranhogramas), dos litotipos dolomíticos pré-cambrianos em estudo, normalizados pela média global dos sedimentos carbonáticos (Rock 1987)	111
38 - Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) x $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) de rochas dolomíticas e calcíticas das unidades geológicas em estudo (Borscthevsky <i>et al.</i> 1981 <i>apud</i> Zhang 1988)	125
39 - Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ x $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) de calcitas dos litotipos carbonáticos em estudo	126
40 - Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ x $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) de dolomitas dos litotipos carbonáticos em estudo	126

TABELAS

1 - Classificação petrográfica adotada para as rochas carbonáticas estudadas, baseada nas proposições de Leighton & Pendexter (1962) e Pettijohn (1975)	35
2 - Descrição petrográfica de litotipos carbonáticos dos complexos Embu e Piracaia e Grupo Itapira	38
3 - Descrição petrográfica de litotipos carbonáticos da Formação Setuba e Mármore da Tapagem	41
4 - Descrição petrográfica de litotipos carbonáticos da Formação Água Clara	43
5 - Descrição petrográfica de litotipos carbonáticos do Subgrupo Lajeado	46
6 - Descrição petrográfica de litotipos carbonáticos da Formação Itaiacoca	51
7 - Descrição petrográfica de litotipos carbonáticos do Grupo São Roque	59
8 - Equilíbrios divariantes para reações do sistema CMSHC .	67
9 - Valores analíticos dos litotipos carbonáticos dos Complexos Embu e Piracaia e Grupo Itapira	89
10 - Valores analíticos dos litotipos carbonáticos da Formação Setuba e Mármore da Tapagem	90
11 - Valores analíticos dos litotipos carbonáticos da Formação Água Clara.....	91
12 - Valores analíticos dos litotipos carbonáticos do Subgrupo Lajeado.....	92
13 - Valores analíticos dos litotipos carbonáticos da Formação Itaiacoca.....	93
14 - Valores analíticos dos litotipos carbonáticos do Grupo São Roque.....	94
15 - Nomenclatura de carbonatos sedimentares calcíticos e dolomíticos (Pettijohn 1975).....	95
16 - Valores médios dos dados químicos de litotipos carbonáticos de unidades geológicas pré-cambrianas paulista.....	99
17 - Matriz de correlação para os litotipos carbonáticos de unidades geológicas pré-cambrianas.....	107
18 - Carga dos fatores da matriz de correlação rotada.....	107

19 - Composições isotópicas de carbono e oxigênio de unidades do Supergrupo Damara (Proterozóico Superior) (Kaufman <i>et al.</i> 1991).....	118
20 - Composições isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ ($^{\text{o}}/\text{oo}$) de rochas carbonáticas das unidades geológicas pré-cambrianas estudadas	124
21 - Valores médios das composições isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ ($^{\text{o}}/\text{oo}$) de rochas carbonáticas de unidades geológicas pré-cambrianas paulistas.....	123
22 - Temperaturas metamórficas indicadas pelo fracionamento isotópico de oxigênio.....	130
23 - Classificação química de rochas carbonáticas para fins industriais.....	133
24 - Valores médios dos resultados obtidos nos ensaios tecnológicos efetuados em litotipos carbonáticos pré-cambrianos.....	144
25 - Relação de usos potenciais e atuais das rochas carbonáticas pré-cambrianas em estudo.....	146

AGRADECIMENTOS

A elaboração deste trabalho contou com a colaboração de diversas pessoas e entidades, às quais expresso meu profundo agradecimento.

Ao Prof. Dr. José Moacyr Vianna Coutinho desejo agradecer a orientação, colaboração e permanente incentivo; bem como os preciosos ensinamentos com os quais têm me privilegiado neste convívio.

Também desejo agradecer às inúmeras demonstrações de amizade e estímulo que recebi de vários colegas.

A Jorge Hachiro, pelas proveitosas idéias e permanentes discussões; e pela colaboração nos trabalhos de campo.

A Hendrik H. Ens, pela sempre pronta cessão e elaboração de softwares para a confecção de diagramas geoquímicos. A Jorge K. Yamamamoto, pelas análises estatísticas e pela colaboração no tocante aos aspectos econômicos e usos de rochas carbonáticas.

A Paulo E. Mori, pelas análises por difratometria de raios X e semiquantificação das fases carbonáticas. A Jáiro de Sant'Anna Taddeo, pelo auxílio nas descrições petrográficas e obtenção das fotomicrografias.

A Ginaldo A. C. Campanha e Antonio Gimenez Filho, pelas valiosas sugestões e discussões quanto à geologia do Pré-Cambriano paulista. A Marcos Alves Almeida, pelas sugestões e cessão de dados geológicos da Formação Água Clara.

A Eleno de Paula Rodrigues, pela colaboração durante a fase inicial do trabalho e pelo apoio administrativo e operacional. A Ely Borges Frazão, pelo auxílio na interpretação dos ensaios tecnológicos.

Em especial, gostaria de agradecer a Mírian Cruxën Barros de Oliveira, pela amizade, estímulo e apoio operacional.

Também gostaria de referenciar o Prof. Dr. Mário C. H. Figueiredo, pelo grande incentivo que sempre tem me dado no desenvolvimento de estudos geoquímicos.

Reconhecimento especial é devido aos colegas Sidnei R. de Oliveira, Eli A. Toledo, Nilson de Paula, Jilson Cardoso, Valentim J. da Silva Filho, Fábio C. de Queiroz e Elaine V. dos

Santos pelo empenho e presteza na execução dos ensaios e preparação das amostras. Ao Sidnei também quero expressar minha gratidão pela grande colaboração e companheirismo nos trabalhos de campo.

Agradeço a colaboração da estagiária-aluna Aline N. Carrazza pelos trabalhos de compilação de mapas e revisão bibliográfica.

A confecção de mapas e figuras contou com a colaboração dos desenhistas Damaris R. Marins, Jaime Vergilio e Mirna M. Ferracini; aos quais agradeço o sempre pronto atendimento.

As bibliotecárias Maria Solange de O. Pereira Fierro e Maria Inês do Prado Consoni forneceram importante contribuição na recuperação e revisão bibliográficas.

A elaboração das capas e encadernação dos exemplares ficou a cargo da equipe do Senhor Dalton Machado, do setor gráfico do IGc-USP.

Desejo agradecer ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, respectivamente, pela oportunidade de participar do curso de Pós-Graduação e pela bolsa de estudos e auxílio à pesquisa.

Esta dissertação foi elaborada com auxílio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (Processo nº 91/2173-9), e com o apoio financeiro e operacional do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT. Parte dos dados com os quais se trabalhou foram obtidos em projeto desenvolvido pelo IPT sob contrato com o Pró-Minério - Programa de Desenvolvimento e Recursos Minerais da Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo.

CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO

As rochas carbonáticas, litotipos bastante comuns em terrenos proterozóicos, têm despertado o interesse de muitos pesquisadores e vêm sendo usadas como ferramenta auxiliar no esclarecimento de fenômenos geológicos pretéritos. Os minerais e rochas carbonáticos permitiriam um bom registro dos fenômenos e processos geológicos, pois sua matriz comumente simples (mono a biminerálica) é capaz de acomodar uma grande variedade de elementos traços e isotópicos (Veizer 1983).

Na execução de trabalhos de caracterização tecnológica de rochas carbonáticas pré-cambrianas do Estado de São Paulo (Frascá et al. 1989), a autora constatou uma relativa escassez de estudos petrográficos nestes litotipos, em contraste com sua ampla distribuição territorial e grande importância econômica e geológica.

Assim, deu-se continuidade aos estudos anteriores, aprofundando-os sob o ponto de vista petrográfico e complementando-os com trabalhos de campo e novos dados químicos e isotópicos, resultando nesta dissertação.

1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho é o estudo petrográfico, químico, isotópico e tecnológico de rochas carbonáticas de unidades geológicas do Pré-Cambriano paulista, apresentando sistematicamente:

- a) suas principais características petrográficas e inferências sobre as condições metamórficas a que se submeteram;
- b) dados químicos completos, padrão de distribuição dos elementos nas diferentes unidades geológicas e considerações acerca da gênese dos litotipos carbonáticos;
- c) composições isotópicas de carbono e oxigênio, de amostras selecionadas, visando a caracterização isotópica destes litotipos e possíveis correlações paleoambientais;

- d) uma breve compilação de suas aplicações e principais usos das rochas carbonáticas estudadas.

Espera-se, com estes estudos, contribuir para o melhor conhecimento desta porção das supracrustais que compõem o embasamento pré-cambriano do Estado de São Paulo; incentivando desta maneira trabalhos geológicos e tecnológicos de detalhe.

1.2 Área de Estudo

As rochas carbonáticas, reconhecidas há muitas décadas no Pré-Cambriano do Estado de São Paulo, se distribuem por ampla área onde podem ser discriminadas segundo três principais tipos de ocorrência:

- a) grandes corpos alongados segundo a direção NE-SW, nas regiões de Itararé-Itapeva e Apiaí-Iporanga-Barra do Turvo, incorporados ao Grupo Açuungui (*Jato sensu*). Estas ocorrências exibem geralmente baixo grau metamórfico e se associam predominantemente a quartzitos e metapelitos;
- b) corpos de porte menor, comumente alongados segundo direção NE-SW, componentes do Grupo São Roque e concentrados na região de Sorocaba-São Roque-Cajamar. Associam-se mais diretamente a produtos de vulcanismo básico e a metapelitos/psamitos;
- c) corpos de dimensões ainda menores, por vezes pontuais, dispersos nos complexos Embu e Piracaia, Grupo Itapira e outros, inseridos em terrenos gnáissico-migmatíticos e/ou xistosos de médio a alto grau.

Procurou-se, no decorrer do trabalho, coletar amostras em áreas de ocorrências típicas para estes litotipos, que encontram-se nas seguintes folhas topográficas, editadas pelo Instituto Brasileiro de Geografia Estatística - IBGE:

Itararé - SG.22-X-B-X (1:250 000)

Pariquera-Açu - SG.23-V-A-IV-1 (1:50 000)

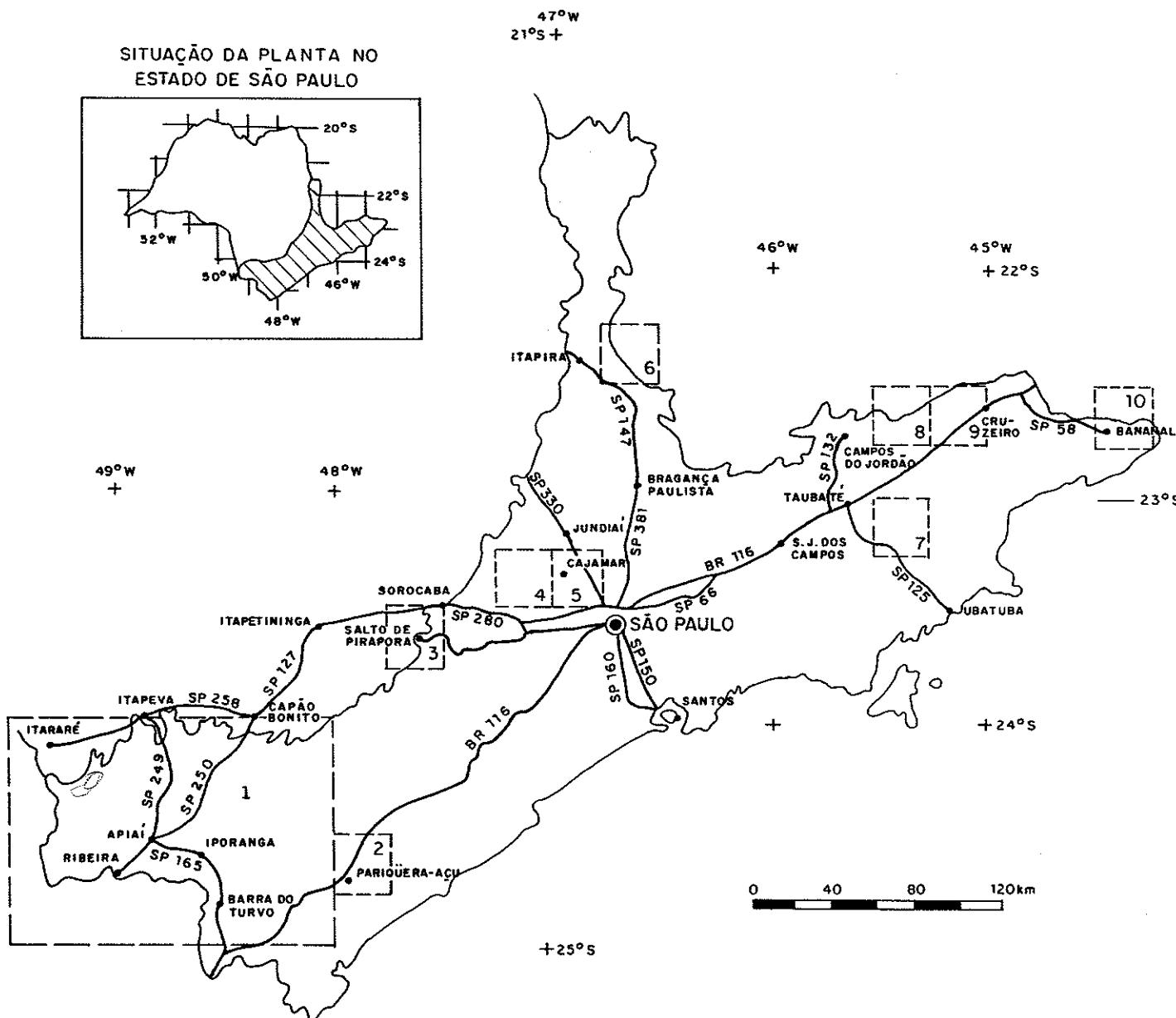
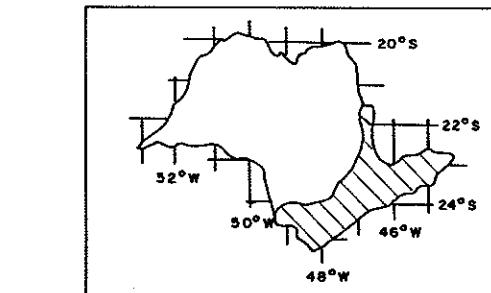
Cabreúva - SF.23-Y-C-II-4 (1:50 000)

Salto de Pirapora - SF.23-Y-C-IV-2 (1:50 000)

Santana de Parnaíba - SF.23-Y-C-III-3 (1:50 000)
Aguas de Lindóia - SF.23-Y-A-III-4 (1:50 000)
Delfim Moreira - SF.23-Y-B-VI-1 (1:50 000)
Lorena - SF.23-Y-B-VI-2 (1:50 000)
Bananal - SF.23-Z-A-V-1 (1:50 000)
São Luiz do Paraitinga - SF.23-Y-D-II-2 (1:50 000)

O acesso a estas áreas foi feito principalmente através das rodovias: Presidente Castelo Branco (SP 280), Regis Bittencourt (BR 116), Anhangüera (SP 330) e Presidente Dutra (BR 116), de onde por vias municipais ou secundárias, chega-se aos locais situados no Vale do Ribeira e regiões de Cajamar, Salto de Pirapora e Taubaté. A Figura 1 mostra a localização das áreas visitadas e principais vias de acesso.

SITUAÇÃO DA PLANTA NO
ESTADO DE SÃO PAULO



LEGENDA

- Rodovias
- Municípios
- Folhas topográficas (1:50000) editadas pelo Instituto Brasileiro de Geografia Estatística - IBGE :
 - 1 - Itararé (1:250 000)
 - 2 - Parque Açu
 - 3 - Salto de Pirapora
 - 4 - Cabreúva
 - 5 - Santana de Parnaíba
 - 6 - Águas de Lindóia
 - 7 - São Luiz do Paraitinga
 - 8 - Delfim Moreira
 - 9 - Lorena
 - 10 - Bananal

FIGURA 1 - Vias de acesso e localização das folhas topográficas abrangidas pelos pontos de coleta de amostras.

CAPITULO 2 - MÉTODO DE TRABALHO

Os trabalhos foram realizados integrando métodos de estudo diversos, descritos a seguir.

2.1 Levantamento Bibliográfico

Efetuou-se coleta e compilação bibliográficas sobre a geologia das rochas carbonáticas do Pré-Cambriano paulista, com ênfase para os dos grupos Açuengui e São Roque; geoquímica de rochas carbonáticas; gênese e ambientes de sedimentação pré-cambrianos; usos de rochas carbonáticas.

Paralelamente, também foi efetuada pesquisa bibliográfica acerca das transformações metamórficas em sistemas carbonáticos, assim como de critérios de nomenclatura e classificação petrográfica.

2.2 Trabalhos de Campo e Coleta de Amostras

O desenvolvimento destas atividades compreendeu uma fase inicial de levantamento das áreas de interesse, seguida dos trabalhos de campo propriamente ditos.

2.2.1 Levantamento das áreas de interesse

Inicialmente procedeu-se à consulta dos principais trabalhos de mapeamento nas áreas de ocorrência de rochas carbonáticas, dentre os quais podem ser citados os relatórios do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT (IPT 1982, Almeida *et al.* 1984, Bistrichi *et al.* 1985, Campanha *et al.* 1985, Campanha *et al.* 1988, Bistrichi *et al.* 1990), da Companhia de Pesquisa Recursos Minerais - CPRM (Silva *et al.* 1981, Takahashi 1981, Chioldi FG *et al.* 1983, Takahashi *et al.*

1984 e Theodorovicz *et al.* 1986) e da Metal Mining Agency of Japan/Japan International Cooperation Agency - JICA (MMAJ/JICA 1981, 1982 e 1983).

2.2.2 Trabalhos de campo

Os locais selecionados durante a fase precedente, geralmente pedreiras com maior área de exposição da variação litológica, constituíram os alvos para os trabalhos de campo, que visaram:

- reconhecimento geológico dos corpos;
- coleta de amostras representativas do material encontrado.

Totalizaram-se 40 pontos de amostragem nos municípios de: Bananal, Taubaté, Cruzeiro, Campos do Jordão, Itapira, Cajamar, Pirapora do Bom Jesus, Salto de Pirapora, Pariquera-Açu, Itapeva, Itararé, Ribeira, Guapiara, Apiaí, Barra do Turvo e Iporanga; cujas localizações acham-se nas Figuras 2, 3, 4 e 5.

2.3 Ensaios e Análises de Laboratório

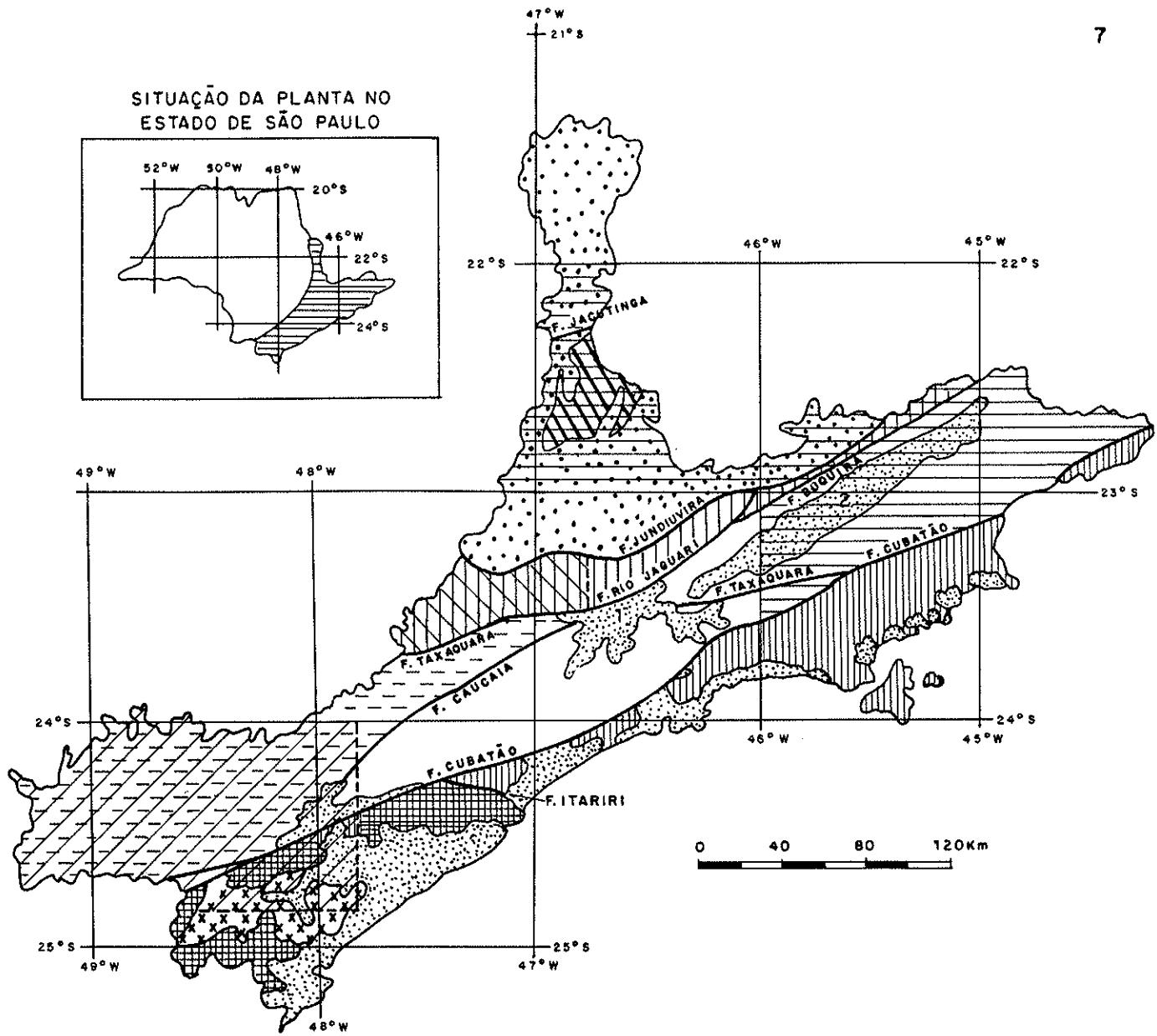
Para a caracterização das rochas coletadas foram efetuadas análises petrográficas, análises químicas, ensaios de coloração seletiva de carbonatos, análises semiquantitativas de carbonatos por difratometria de raios X e ensaios tecnológicos (índices físicos, resistência à abrasão Los Angeles e resistência à compressão uniaxial).

Análises para determinação de isótopos estáveis foram efetuadas em amostras selecionadas a partir dos resultados obtidos nos ensaios anteriores.

2.3.1 Análises petrográficas

A partir de porções representativas das amostras coletadas foram confeccionadas lâminas delgadas para estudo por microscopia óptica de luz transmitida.

SITUAÇÃO DA PLANTA NO
ESTADO DE SÃO PAULO



LEGENDA

[Dotted Pattern]	COBERTURA CENOZOICAS 1 - BACIA DE SÃO PAULO 2 - BACIA DE TAUBATÉ	[Horizontal Lines Pattern]	FAIXA APIAI (GRUPO AÇUNGUI)
[X X X X X X X X]	FORMAÇÃO SETUVA	[Vertical Lines Pattern]	FAIXA SÃO ROQUE (GRUPO SÃO ROQUE)
[Diagonal Lines Pattern]	TERRENO GNÁISSICO - MIGMATITÍCOS E GRANULÍTICOS DO PROTEROZÓICO INFERIOR	[Dotted Pattern]	TERRENO DA NAPPE DE EMPURRÃO SOCORRO - GUAKUPÉ
[Vertical Lines Pattern]	DOMÍNIO COSTEIRO	[Hatched Pattern]	FAIXA ALTO RIO GRANDE
[Blank Box]	COMPLEXO EMBU		
[Hatched Pattern]	ÁREA DETALHADA NA FIGURA 3	[Hatched Pattern]	ÁREA DETALHADA NA FIGURA 4
			ÁREA DETALHADA NA FIGURA 5

FIGURA 2 - Compartimentação geotectônica do embasamento cristalino paulista, extraída (e modificada) de CAMPOS NETO (1991), com localização das áreas amostradas.

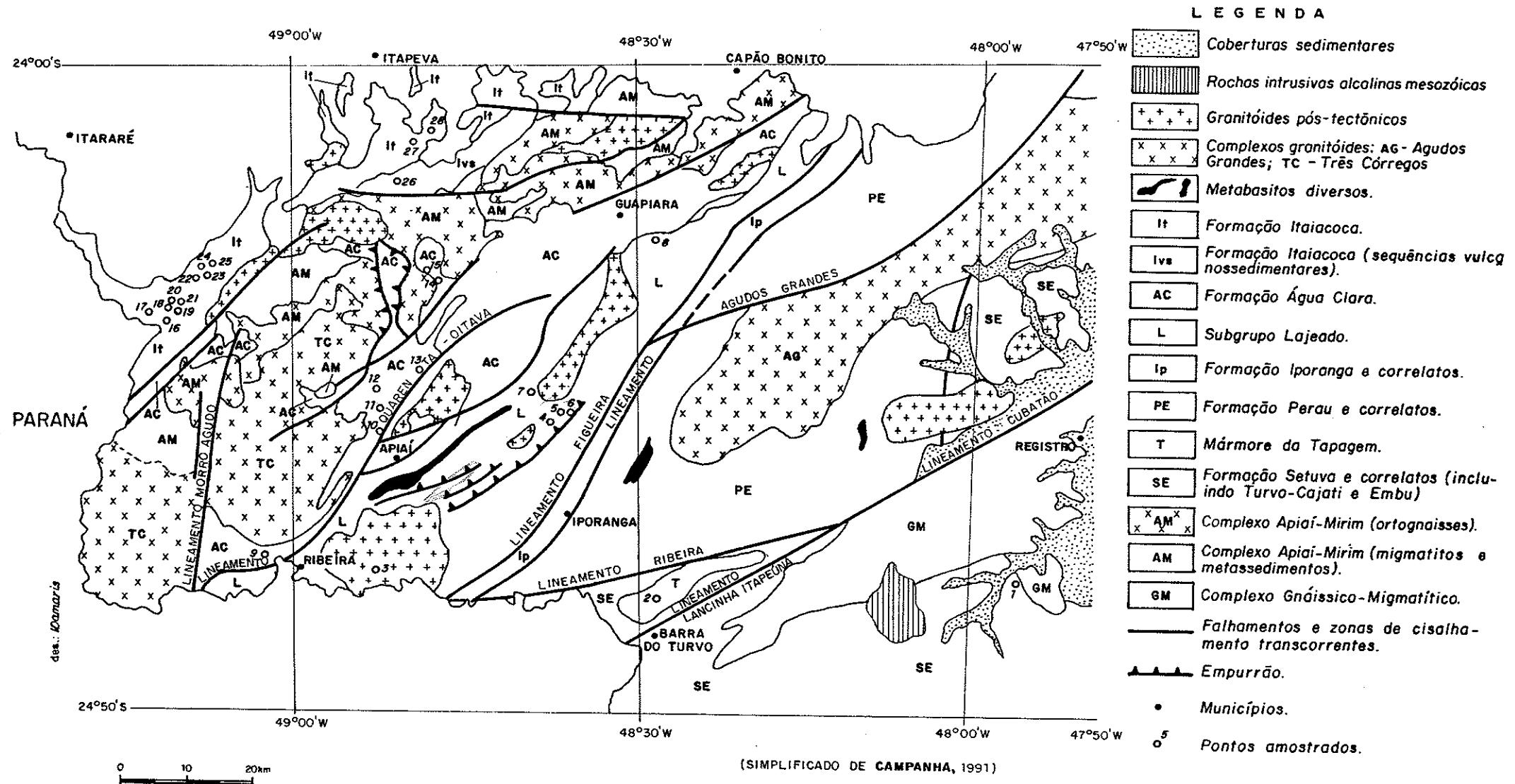


FIGURA 3 - Mapa de localização das amostras e distribuição das unidades litoestratigráficas do sul do Estado de São Paulo (Detalhe da FIGURA 2).

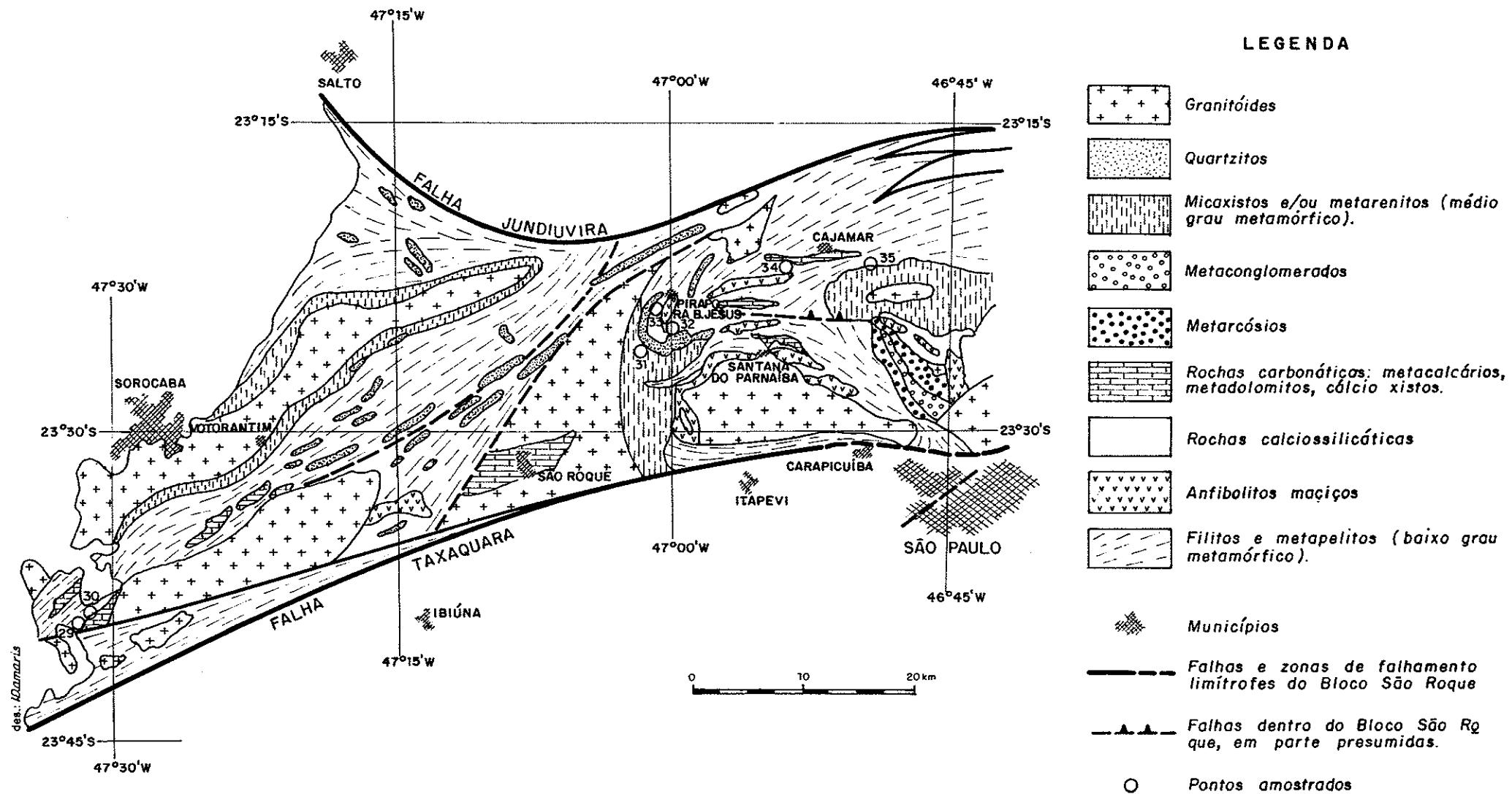


FIGURA 4 - Mapa de pontos e de distribuição litológica de porção do Grupo São Roque a oeste da cidade de São Paulo (Simplificado de J.M.V. COUTINHO (1987)-inédito). (Detalhe da Figura 2).

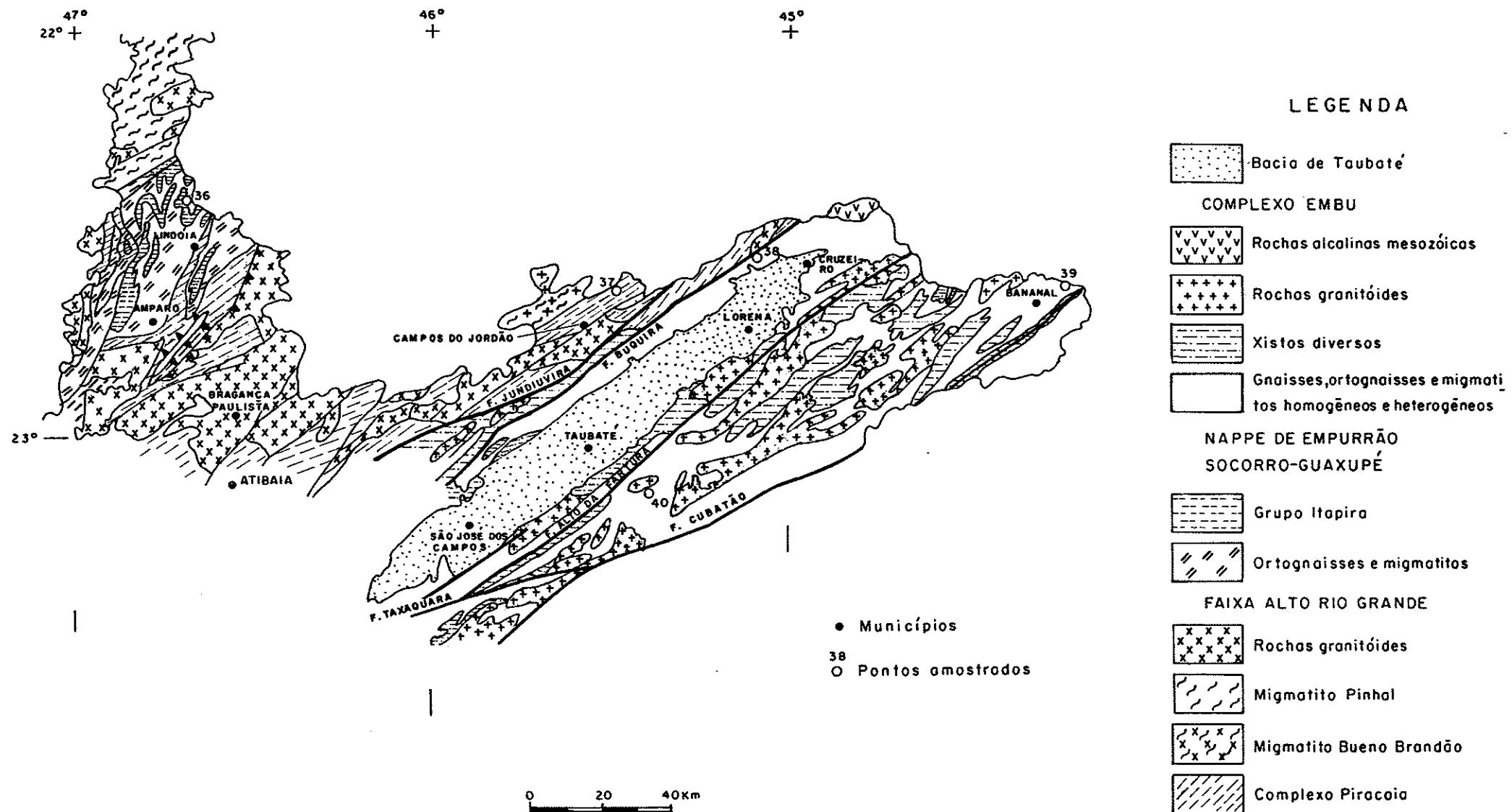


FIGURA 5 – Mapa de pontos e de distribuição litológica nos Complexo Embu, Faixa Alto R. Grande e Nappe de Empurrão Socorro-Guaxupé.
(Extraído e simplificado de ALMEIDA (1992) e CAMPOS NETO (1991) (Detalhe da Figura 2).)

Utilizou-se os seguintes equipamentos:

- microscópio petrográfico Leitz Ortholux II-Pol-BK;
- fotomicroscópio petrográfico Zeiss;
- lupa estereoscópica binocular Wild.

Foram estudadas 98 lâminas delgadas, no sentido de se determinar a mineralogia, relações texturais, granulometria e possíveis estruturas.

2.3.2 Ensaios de coloração seletiva para carbonatos

A coloração seletiva de carbonatos foi efetuada em amostras de mão, com o intuito de visualizar as proporções de calcita e dolomita e sua distribuição na amostra. Para isto foi adaptado e aplicado o método da Alizarina Vermelha-S.

A técnica do emprego de Alizarina Vermelha-S dissolvida em ácido clorídrico diluído vem sendo utilizada desde a década de 30 (Evamy 1963). Este reagente colore a calcita de vermelho, deixando intacta a dolomita.

Foram efetuados vários testes até se adotar a seguinte metodologia, modificada de Katz & Friedman (1965), e cujos resultados podem ser visualizados na Figura 6.

1- Preparação da amostra.

- a) serrar a rocha e polir uma das superfícies com carborundum (carbeto de silício), sendo o polimento final dado por este mesmo pó, na granulometria 400#;
- b) lavar bem a superfície polida;
- c) atacar a superfície polida com ácido clorídrico diluído (1%). Tempo recomendado de 1 minuto, independente do tipo de rocha (dolomítica ou calcária);
- d) lavar a amostra com água destilada; tomando-se cuidado para não se tocar mais na superfície polida.

2- Coloração com Alizarina Vermelha-S

- a) preparar a seguinte solução:

250 ml HCl (0,2%) + 500 mg Alizarina Vermelha-S;

- b) imergir a amostra na solução, com a superfície polida voltada para baixo, por 15 segundos. Deve-se movimentá-la durante o tempo de contato com a solução;
- c) lavar a amostra com água destilada, tomando-se o cuidado de não dirigir o jato diretamente na superfície polida.



FIGURA 6 - Amostras de rochas carbonáticas submetidas a ensaio de coloração seletiva por Alizarina Vermelha - S. As porções tingidas de vermelho são calcíticas e as inalteradas (cinzas ou brancas), dolomíticas.

2.3.3 Análises semiquantitativas de carbonatos por difratometria de raios X

Cada amostra foi submetida à análise por difratometria de raios X para identificação e semiquantificação das fases carbonáticas.

Para tanto, uma porção representativa da amostra foi moída até granulometria menor que 44 micrometro, prensada em suporte de alumínio e submetida à análise por difratometria de raios X.

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X, marca Rigaku Denki, modelo Geigerflex D/Max. As condições instrumentais de operação foram: radiação K α do cobre, a 40 kV de voltagem, amperagem de 20 mA, intensidade de 10.000 cps e velocidade do goniômetro de 2°/min.

A avaliação semiqualitativa das fases presentes foi efetuada comparando-se as áreas dos picos relativos às principais reflexões de cada espécie mineral carbonática.

Na interpretação dos difratogramas foi utilizado o fichário do Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS (1974, 1981).

2.3.4 Análises químicas

Foram efetuadas análises químicas em 75 amostras de rocha, num total de 20 elementos entre maiores, menores e traços, além de perda ao fogo, teor de umidade e resíduos insolúveis. Estas análises foram executadas pela GEOLAB - Divisão de Laboratórios da GEOSOL - Geologia e Sondagens Ltda., em Belo Horizonte, MG.

Os métodos utilizados foram os seguintes:

- Fluorescência de raios X, com amostras fundidas em tetraborato de lítio + óxido de lantâncio: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, P₂O₅, TiO₂ (precisão relativa ±1%);
- Absorção atômica com dissolução total das amostras em HF-HNO₃: Na₂O, K₂O, MnO, Zn, Pb (precisão relativa ±1%);
- Fluorescência de raios X pela técnica de pó prensado, para dosagem de: S, Ba, Rb, Sr, Nb, Zr, Y, V (precisão relativa ±5%);
- Absorção atômica com solubilização em águia régia, a quente, para dosagem de: Cu, Pb, Zn (precisão relativa ±1%);
- Evolução do CO₂ e medida do volume de gás para determinação de CO₂;
- Perda de peso a 110°C para determinação do teor de umidade (H₂O⁻);
- Método gravimétrico (via úmida) para determinação de resíduos insolúveis (R.I.);

- Aquecimento da amostra seca a 1000°C até peso constante para determinação de perda ao fogo (P.F.).

2.3.5 Tratamento e análise estatística dos dados químicos

A partir dos dados químicos obtidos foram construídos diagramas de variação de elementos maiores e traços versus conteúdo de MgO, com o objetivo de definir tendências de comportamento dos elementos químicos conforme a unidade geológica.

O tratamento estatístico dos dados químicos constou do cálculo dos valores médios e desvio padrão, permitindo a confecção de diagramas de variabilidade química (*spidergrams* ou aranhogramas).

Os dados de análises químicas também foram submetidos à análise de agrupamentos, uma técnica estatística multivariante que utiliza a similaridade entre os indivíduos para classificá-los em grupos, mais ou menos homogêneos, considerando-se simultaneamente todas as variáveis de cada indivíduo. A medida do grau de similaridade utilizada é a distância euclidiana.

Para desenvolver a análise de agrupamentos, os dados são dispostos inicialmente numa matriz n versus m , onde n é o número de amostras e m é o número de variáveis, no caso, os elementos químicos. Posteriormente, constrói-se uma matriz simétrica de similaridade entre todos os pares possíveis de objetos, a partir do cálculo dos coeficientes de distância (método Q), ou entre os pares possíveis de variáveis, pelo cálculo do coeficiente de correlação (método R).

2.3.6 Determinação de isótopos estáveis

Encaminhou-se 22 amostras para determinação das razões isotópicas de carbono e oxigênio à Seção de Isótopos Estáveis e Hidrologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA da Universidade de São Paulo - USP, em Piracicaba, SP.

Foram selecionadas amostras representativas dos litotipos predominantes das unidades estudadas; e também amostras de estromatólitos da Formação Itaiacoca e do Grupo São Roque.

As amostras foram quarteadas e moídas em gral de ágata até granulometria inferior à peneira 200#.

O procedimento analítico para a extração de CO₂ da calcita e dolomita seguiu o método proposto por McCrea (1950).

O ataque ácido foi por H₃PO₄ a 100%. A uma temperatura controlada de 25°C, 50mg de cada amostra é atacada por 5ml de ácido. As quantidades de amostra e ácido são proporcionalmente aumentadas caso não haja liberação suficiente de CO₂.

Após uma hora de reação é extraido o CO₂ referente à calcita em uma linha de vácuo. Este gás passa inicialmente por uma armadilha criogênica de CO₂ líquido, que faz congelar a H₂O produzida na reação, e a seguir passa por outra de nitrogênio líquido, que congela o CO₂. O gás é então analisado por um espectrômetro de massa, com uma precisão de 0,1‰ para os isótopos em questão.

A extração do CO₂ referente à dolomita é feita após 72 horas de reação, e segue as mesmas condições e procedimento.

A composição isotópica de uma determinada amostra é o desvio em relação a um dado padrão de referência, representado em permil (‰).

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{padrão}}} - 1 \times 1000$$

onde: R_{amostra} = relação ¹³C/¹²C ou ¹⁸O/¹⁶O, na amostra

R_{padrão} = relação ¹³C/¹²C ou ¹⁸O/¹⁶O, no padrão.

Tanto para o carbono como o oxigênio, foi utilizado o padrão PDB; obtido através de um cefalópode fóssil (Belemnitella americana) coletado na Formação Peedee (Cretáceo Superior) da Carolina do Sul (EUA), hoje exaurido.

Há o fracionamento isotópico do oxigênio na reação de liberação de CO₂ pelo ataque com H₃PO₄, cujo valor varia de acordo com a temperatura da reação. A medida de δ¹⁸O é feita comparando-se as razões isotópicas de oxigênio do CO₂ liberado da amostra por aquele produzido pelo padrão (PDB) a 25°C. Para a

correção da $\delta^{18}\text{O}$ da calcita usa-se o fator de fracionamento 1,01025, e para a dolomita o fator 1,01110 (Friedman & O'Neil 1977).

Para determinação da razão isotópica de oxigênio também pode ser utilizado o padrão SMOW (Standard Mean Oxigen Water) definido por Craig (1961) apud Anderson & Arthur (1983), que seria uma água hipotética próxima à média da água oceânica. A relação entre as escalas PDB e SMOW foi, por este autor, assim estabelecida:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1,03086 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30,86$$

Valores positivos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ indicam enriquecimento em ^{13}C e ^{18}O , e valores negativos indicam enriquecimento em ^{12}C e ^{16}O .

2.3.7 Ensaios tecnológicos

Foram determinados alguns parâmetros físicos e mecânicos a fim de caracterizar as propriedades tecnológicas das amostras.

a) Índices físicos

São denominados de índices físicos de rocha as propriedades: massas específicas aparentes seca e saturada, porosidade aparente e absorção de água.

Para determinação dos valores dessas propriedades foram utilizados 10 fragmentos de rocha, com até 10 cm de diâmetro, os quais foram pesados ao ar, após secagem em estufa a 100°C (peso A) e após saturação em água por 48 horas (peso B); e na condição submersa, após saturação (peso C). Os valores foram assim calculados:

- massa específica aparente seca: $A/(B-C)$ (kg/m^3)
- massa específica aparente saturada: $B/(B-C)$ (kg/m^3)
- porosidade aparente: $(B-A)/(B-C) \times 100$ (%)
- absorção de água: $(B-A)/A \times 100$ (%)

b) Compressão uniaxial

Os ensaios de compressão uniaxial visam determinar qual a tensão que provoca a ruptura da rocha quando submetida a esforços compressivos.

Foram executados em corpos de prova de forma cúbica, com arestas ao redor de 6 cm. Utilizou-se, sempre que possível, cinco corpos de prova (no estado seco), os quais foram submetidos a esforços compressivos (taxa de carregamento de 6 kgf/cm²/s) em uma prensa hidráulica com capacidade para até 200 toneladas. A tensão de ruptura foi assim determinada:

$$C = W/A$$

onde: C = tensão de ruptura (kgf/cm²);

W = força de ruptura (kgf);

A = área de carga do corpo de prova (cm²).

Estes ensaios foram executados de acordo com as diretrizes da norma ASTM C 170-50 (1981) da American Society for Testing and Materials - ASTM e os valores de tensão (kgf/cm²) convertidos para mega Pascal - MPa (Sistema Internacional).

c) Abrasão Los Angeles

O ensaio de abrasão Los Angeles consiste em submeter uma amostra de pedra britada (com distribuição granulométrica pré-estabelecida) a solicitações de desgaste e impacto dentro de um cilindro rígido onde são colocadas, também, esferas de aço. Faz-se o cilindro girar (na rotação de 33 rpm) por 500 voltas, após o que o material é peneirado na malha de abertura 1,68 mm.

O resultado é calculado pela seguinte expressão:

$$L.A. = 100 \times (M_i - M_f)/M_i$$

onde L.A. = perdas por abrasão Los Angeles (%);

M_i = massa inicial;

M_f = massa final.

CAPITULO 3 - CONTEXTO GEOLOGICO REGIONAL

As rochas carbonáticas pré-cambrianas do Estado de São Paulo estão contidas em diversas seqüências supracrustais pertencentes, num contexto amplo, ao Cinturão Ribeira (Almeida *et al.* 1973) ou ao Setor Central da Província Mantiqueira (Almeida *et al.* 1977).

Foram estudados, neste trabalho, exemplares de rochas carbonáticas coletadas nas seguintes unidades geológicas: 1- Grupo Itapira; 2- Complexo Piracaia; 3- Complexo Embu; 4- Grupo São Roque; 5- Grupo Açuengui (*Iato sensu*): Formação Setuba, Mármore da Tapagem, Subgrupo Lajeado, Formação Água Clara e Formação Itaiacoca.

A seguir são descritas estas unidades, bem como as características das ocorrências de rochas carbonáticas nelas presentes.

A Figura 2 mostra a compartimentação tectônica do Pré-Cambriano paulista, proposta por Campos Neto (1991), e a localização das áreas abrangidas por este estudo, que acham-se detalhadas, com ênfase às supracrustais, nas Figuras 3, 4 e 5.

Cabe ressaltar que o principal objetivo do trabalho é a caracterização petrográfica e química das rochas carbonáticas do Pré-Cambriano do Estado de São Paulo. Devido ao complexo e controvertido estágio atual do conhecimento geológico acerca das unidades pré-cambrianas paulistas, a abordagem adotada restringiu-se aos aspectos que se julgou necessários para a situação das mesmas no quadro regional, sem se ater a considerações de cunho estratigráfico-evolutivo mais aprofundadas.

3.1 Grupo Itapira

O Grupo Itapira (Ebert 1971), considerado por Vasconcellos (1988) como uma unidade metavulcanossedimentar, foi a única unidade amostrada na área da Faixa Alto Rio Grande, definida por

Hasui & Oliveira (1984) e, recentemente, caracterizada por Campos Neto (1991).

Compõe-se de quartzitos micáceos e feldspáticos, com passagens a termos gnáissico-quartzosos, contendo intercalações subordinadas de micaxistas, gonditos, anfibolitos e metabásicas diferenciadas.

Artur (1980) e IPT (1982) mapearam mármore calcíticos na região de Itapira (Fazenda Fortaleza), que ocorrem como intercalações tabulares, métricas e fortemente deformadas em leucognaisses e biotita xistos. São maciços a levemente bandados e de cor branca e acinzentada.

Campos Neto (1991) também assinala a ocorrência destes litotipos e os coloca na base do Grupo Itapira. Segundo este autor, esta seqüência representaria o preenchimento progradante de bacia de retro-arco, em um estágio compressivo e pouco subsidente. No entanto, seu caráter alóctone pode apontar para um sistema deposicional distinto, costeiro e progradante, em ambiente tectônico provavelmente ativo.

As bacias de retro-arco teriam se desenvolvido, a provavelmente 1,8-1,7 Ga., pela fragmentação de microcontinente gerado pela colagem de fragmentos crustais representados pelos litotipos do Complexo Amparo, que constituem os núcleos do embasamento da Faixa Alto Rio Grande. Esta fragmentação levou à abertura de bacias oceânicas, admitidas como bacias de retro-arco, e deposição das seqüências do Grupo Itapira. As unidades da Faixa Alto Rio Grande foram objetos de complexo sistema de cavalgamentos que gerou intensa foliação metamórfica de grau médio e pressões intermediárias (Campos Neto 1991).

Tassinari *et al.* (1988) informa que as diversas isócronas Rb/Sr disponíveis, para as seqüências supracrustais desta unidade, indicam idades vinculadas ao Proterozóico Médio, próximas a 1400 Ma., com razões iniciais altas e baixas, sugerindo-lhes origem tanto sedimentar como vulcânica.

3.2 Complexo Piracaia

De acordo com Campos Neto (1991), a porção da Nappe de Empurrão Socorro-Guaxupé a sul da Faixa Alto Rio Grande é composta por terrenos infracrustais granulito-migmatito-charnockíticos (Complexo Cristina), por terrenos infracrustais granulito-migmatíticos (Migmatito Bueno Brandão), por um conjunto de granitóides e por uma seqüência metassedimentar/metavulcanossedimentar referida como Complexo Piracaia (Campos Neto *et al.* 1983). Apenas nesta última coletaram-se amostras (ponto 37) de rochas carbonáticas para análises.

As rochas do Complexo Piracaia limitam-se com o Grupo São Roque, a sul, pela zona de cisalhamento de Jundiuvira, e cavalam, a norte, os terrenos infracrustais da Nappe. Encontram-se, ainda, mal definidas e pouco conhecidas.

Campos Neto (1991) cita intercalações de mármore brancos, gonditos e quartzitos calciosilicáticos, constituindo paleossomas metassedimentares em espesso pacote metapelítico, que ocorrem em um complexo arranjo metamórfico, no geral, de grau alto e baixa pressão.

Na área da Nappe, o processo evolutivo inicia-se com um período trafigênico, a cerca de 1,3 Ga., marcado por uma longa evolução do tipo arco magmático, de características compressivas. Durou até 650 Ma., acompanhado por intenso plutonismo e anatexia, metamorfismo até alto grau e, provavelmente, alta pressão. Com o deslocamento da nappe (atualmente registrado para noroeste) o metamorfismo estabilizou-se a pressões mais baixas e retrabalhou, com anatexia, as supracrustais mais antigas (Campos Neto 1991).

3.3 Complexo Embu

O Complexo Embu foi definido como o conjunto migmatítico do Grupo Açungui por Hasui (1975). Nesta concepção ocuparia a área leste do Estado de São Paulo limitada pelos Falhamentos Monteiro Lobato-Jundiuvira (a norte) e Cubatão (a sul).

É representado por migmatitos diversos, com intercalações de micaxistas, quartzitos, mármore, anfibolitos e rochas calciosilicáticas de dimensões até quilométricas, tidas como *resisters*.

É bastante controvertida, atualmente, a questão das relações e dos limites desta unidade com o Complexo Paraíba do Sul.

Almeida *et al.* (1991) admitiram as lentes de mármore calcítico-dolomíticos, de granulação grossa, intercaladas em gnaisses claros, bandados, da região de Bananal, como supracrustais pertencentes ao Complexo Paraíba do Sul.

Dado que o nome Embu é bastante utilizado e conhecido no Estado de São Paulo, e que suas relações com o Grupo Açungui a noroeste de São Paulo não foram estudadas a contento, optou-se pela manutenção da abordagem destas rochas como Complexo Embu.

Sobreiro Neto *et al.* (1983) citam a ocorrência de mármore dolomítico com intercalações silicosas, na localidade de Bairro das Almas, próxima de Taubaté. Este corpo parece ser um teto pendente cortado por veios graníticos e tem feições de recristalização metassomática. Outra ocorrência citada situa-se na serra do Quebra-Cangalha, encaixa-se em biotita gnaisses e também é cortada por pegmatitos.

Fernandes (1991) também identifica lentes métricas de mármore puro, brancos, de granulação média, dentro de biotita gnaisses finos da Unidade Redenção da Serra, do Complexo Embu.

O Complexo Embu se constituiria, segundo Gimenez FO *et al.* (1991) e Santoro *et al.* (1991), de uma seqüência plataformal, constituída primariamente de pelitos, psamitos e rochas carbonáticas impuras, depositada em bacia sedimentar estruturada sobre embasamento ensiálico, no Proterozóico Médio. No Brasiliano, este conjunto foi, na sua maior parte, deformado e metamorfizado em graus baixo a médio, sendo, no entanto, assinalada a presença de granitóides de anatexia provavelmente gerados pela fusão parcial destes litotipos. Este processo culminou com a introdução de corpos granitóides pós-tectônicos.

Os dados geocronológicos do Complexo Embu, ainda que muito restritos, sugerem que a sua sedimentação ocorreu no Proterozóico Médio/Superior (Fernandes 1991). A idade mínima

para este evento estaria em torno de 1400 Ma. e para a fase principal de metamorfismo cerca de 750 Ma.

Análises K/Ar e $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtidas em concentrados de minerais dos terrenos metamórficos desta unidade indicaram idades próximas a 1300-1200 Ma. e entre 560 e 500 Ma., estes últimos sugerindo a época de resfriamento regional dos eventos vinculados ao Proterozóico Médio e Superior (Tassinari et al. 1988).

3.4 Grupo Açungui

Na região sul do Estado de São Paulo, no contexto da Faixa de Dobramentos Apiaí (Hasui et al. 1975), ocorrem unidades litoestratigráficas atribuídas ao Grupo Açungui (*lato sensu*) e cujo empilhamento estratigráfico e relações de contato permanecem especulativos.

Configuram um zoneamento de faixas paralelas com direção aproximada NE, assim dispostas de sudeste para noroeste: Formação Setuba, Formação Perau, Formação Iporanga, Subgrupo Lajeado, Formação Água Clara e Formação Itaiacoca (Campanha et al. 1987). Uma revisão das propostas de subdivisão estratigráfica, bem como suas correlações pode ser encontrada em Campanha (1991).

Regionalmente o embasamento das supracrustais é constituído pelo Complexo Gnáissico-Migmatítico, com rochas de médio a alto grau, tendo diversas denominações: Costeiro, Pré-Setuba ou Apiaí-Mirim.

Diversos modelos de evolução sedimentar e tectônica já foram propostos para as unidades da região sul do Estado de São Paulo. Cabe destacar, no primeiro caso, o clássico trabalho de Petri & Suguio (1969). Para estes autores, a região sul do Estado de São Paulo foi palco de sedimentação marinha em bacia cuja borda corresponderia à Formação Itaiacoca, que constituiria uma plataforma de ambiente costeiro, litorâneo. Parte dos sedimentos se teriam depositado em ambiente misto de planície de maré. Para sul e leste, no atualmente denominado Subgrupo

Lajeado, os sedimentos teriam sido depositados em mares cada vez mais profundos, se bem que, aparentemente, não muito.

Campanha et al. (1985, 1986) propõem uma paleogeografia de plataforma continental, talude e planicie abissal, para o Subgrupo Lajeado, Formação Iporanga e Formação Perau, respectivamente.

Entre os modelos de evolução tectônica citam-se, entre os mais recentes, aqueles de Chiodi Fº (1984), Hasui (1986), Soares (1987, 1988), Porada (1989) e Campanha (1991).

Campanha (1991) propõe dois modelos de reconstituição das bacias originais de deposição das unidades geológicas do sul do Estado de São Paulo. No primeiro modelo, o processo se iniciaria com estiramento crustal e instalação de rifte continental, com deposição de clásticos grossos, que poderiam corresponder à porção basal da Formação Betari e/ou Formação Itaiacoca, ou a quartzitos e quartzo xistos atribuídos à Formação Setuba ou ao Complexo Apiaí-Mirim. Com a evolução da distensão, a bacia passaria a um estágio marinho restrito, com a instalação de plataforma carbonática rasa (formações Itaiacoca e Capiru). Seguir-se-ia um estágio marinho aberto com instalação de plataformas carbonáticas distais (Subgrupo Lajeado e possivelmente Formação Água Clara) e os complexos turbidíticos distais das formações Iporanga e Perau. Neste estágio teria se formado um assoalho do tipo oceânico. Durante o fechamento da bacia haveria delaminação da base da crosta seguida de subducção do tipo A e colisão. Metamorfismo e magmatismo granítóide estariam associados a esta última etapa.

O outro modelo propõe uma evolução com ciclo de Wilson. Haveria a distensão crustal e rifteamento com instalação de margem continental passiva e deposição do Itaiacoca (lagunas litorâneas), Água Clara (plataforma carbonática distal) e Perau (turbiditos finos e sedimentos pelágicos). Ocorreria, então, rompimento da margem continental, por instabilidade gravitacional, expondo-se um arco estrutural; e se desenvolveria margem continental ativa com instalação de zona de subducção e arco magmático continental. O Subgrupo Lajeado poderia, neste caso, constituir uma bacia frontal a arco e a Formação Itaiacoca uma zona isolada na região de retroarco, onde se depositaria

material vulcânico e vulcanoclástico. Formar-se-ia também um complexo de subducção, com obdução de parte das formações Iporanga e Perau, fragmentos de crosta oceânica, e deposição sintectônica de turbiditos e fluxos de detritos. Finalmente, haveria o fechamento da bacia, através de colisão continental com a outra margem, representada pelas formações Capiru e Setuva, e o Maciço de Joinville.

Tassinari *et al.* (1990) consideram que, a partir de dados isotópicos de Pb e Sr, as seqüências metamórficas da Faixa Apiaí depositaram-se entre 1,8 e 1,5 Ga., sofrendo metamorfismo entre 1,3 e 1,0 Ga., com superposição de um evento metamórfico, pelo menos termal, durante o Proterozóico Superior, próximo a 700 Ma.

As rochas carbonáticas aqui estudadas ocorrem associadas à Formação Setuva, Mármore da Tapagem, Formação Água Clara, Subgrupo Lajeado e Formação Itaiacoca.

3.4.1 Formação Setuva

Definida por Bigarella & Salamuni (1956), tem sido estendida para o extremo sul do Estado de São Paulo. Seu contato com as rochas do embasamento (Complexo Costeiro) é, em geral, tectônico.

Em diversos trabalhos apresentados na década de 80 (e.g. Scholl *et al.* 1982, Fritzons Jr. *et al.* 1982), a Formação Setuva foi elevada à condição de Grupo, separado e sotoposto ao Grupo Açuengui, com idade Proterozóico Médio e composto pelas formações Água Clara (topo) e Perau (base).

Campanha (1991) assinala datações em gnaisses da Formação Setuva, que fornecem uma idade de 1420 ± 120 Ma; e obteve isócrona Rb/Sr em xistos desta formação, que forneceu idade de 728 ± 26 Ma. para o metamorfismo principal que os afetou.

Para Silva & Algarte (1981a, b), esta Formação seria representada no Estado de São Paulo pela Seqüência Turvo-Cajati, um pacote metassedimentar situado entre o rio Pardo, Lineamentos Itapeúna - Ribeira (Cubatão), rio Ribeira de Iguape e serra do Cardoso, que apresentaria três associações litológicas, geralmente transicionais: rochas ectiniticas, gnáissicas e migmatiti-

cas. Os ectinitos foram subdivididos nas Subseqüências: Turvo-Areado (fácies metapsamítica e subordinadamente metapelítica); Cajati (fácie metapelítica); Capela do Cedro (fácie metacarbonática). Esta última é constituída por mármore dolomíticos e calcíticos, freqüentemente alternados com xistos e rochas calciosilicáticas. Incorporam-se preferencialmente à Subseqüência Turvo-Areado e ocorrem nas regiões de Capela do Cedro e Capelinha, e em manchas isoladas nas regiões de Barra do Turvo, Barra do Areão e Pariquera-Açu. Também são comuns mármore gradando para rochas calciosilicáticas. Os mármore dolomíticos são os litotipos mais comuns; têm coloração branca, rosada ou cinzenta e granulação grossa.

Campanha (1991) subdivideu a Formação Setuva em Seqüência Turvo-Areado e Seqüência Serra das Andorinhas. Em ambas, identificou mármore como lentes intercaladas em micaxistas. São predominantemente dolomíticos, raramente calcíticos, maciços, de granulação fina a média, de coloração branca a cinza-claro. Os mármore da Seqüência Serra das Andorinhas estão encaixados em filitos e xistos finos; são calcíticos, finos, brancos a acinzentados, homogêneos a bandados, até xistosos.

3.4.2 Mármore da Tapagem

O Mármore da Tapagem, admitido por Campanha (1991) como unidade autônoma, dispõe-se em sinfórmes sobre metassedimentos da Formação Setuva. Forma extenso corpo de forma elíptica, com dimensões maiores, 23 por 4 km. Apresenta contatos bruscos com as encaixantes, com exceção de parte do contato norte, onde os xistos carbonáticos da Serra das Andorinhas parecem interdigidarse com os mármore.

Os mármore da Tapagem são, de modo geral, finos, brancos, isótropos, bem recristalizados, homogêneos e dolomíticos. Observam-se, localmente, variações de coloração para creme e cinza-claro a escuro, de homogêneos para bandados, de dolomíticos para calcíticos. Raramente nota-se alguma foliação metamórfica nessas rochas. Estruturas reliquias ainda não foram observadas.

3.4.3 Formação Agua Clara

A Formação Agua Clara foi definida por Marini *et al.* (1967) para representar os metassedimentos possivelmente do topo do Açuengui, de idade Proterozóico Superior e paleoambiente marinha de águas rasas. Constitui uma estreita faixa entre a borda SE do Complexo Três Córregos e a Falha do Morro Agudo, que a separa dos metapelitos da Formação Votuverava.

No Estado de São Paulo, foi reconhecida nos mapeamentos (1:50 000) nas áreas das folhas Capão Bonito (Chiodi Fº *et al.* 1983), Guapiara (Takahashi *et al.* 1984), Araçaíba e Barra do Chapéu (Bistrichi *et al.* 1985) e Engenheiro Maia e Ribeirão Branco (Theodorovicz *et al.* 1986). Sendo considerada, nestes trabalhos, como unidade de topo do Grupo (ou Complexo) Setuva.

Almeida (1989) descreveu a Formação Agua Clara na região de Araçaíba, ai evidenciando nítida variação faciológica de leste para oeste. A leste predominariam rochas calciosilicáticas alternadas com rochas carbonáticas impuras. Rumo a oeste ocorreriam xistos, quartzitos e metabasitos intercalados nas rochas calciosilicáticas. Há aumento do grau metamórfico de leste para oeste, passando de baixo (zona da tremolita) para médio (zona do diopsídio). O acamamento original é preservado, indicando condições de deposição em ambiente plataforma, provavelmente pouco profundo.

A seqüência toda sofreu intensa deformação tectônica e metamorfismo progressivo (até grau alto) durante os diversos eventos de deformação.

Almeida (1989) adotou uma idade provável de deposição atribuível ao Proterozóico Inferior.

3.4.4 Subgrupo Lajeado

Foi definido por Campanha *et al.* (1985, 1986). Corresponderia à Formação Açuengui III (MMAJ/JICA 1981, 1982, 1983; Daitx *et al.* 1983) e ao Grupo Açuengui *stricto sensu* (Hasui

et al. 1984a; Chiodi Fº 1984). Campanha *et al.* (1987) e Campanha (1991) o correlacionam com porção mais carbonática da Formação Votuverava clássica no Paraná. Limita-se a norte pelo Lineamento Quarenta Oitava-Carumbé e a sul pelo Lineamento Figueira.

É constituído por unidades sobrepostas de composição alternadamente terrígena e carbonática. Sua subdivisão foi reconhecida desde Barbosa (1941) *apud* Campanha (1991), tendo sido admitida posteriormente por diversos autores, com maiores ou menores variações (ver Campanha (1991), Tab. 3).

Segundo Petri & Suguió (1969), corresponderia a uma seqüência plataformal de águas rasas, porém não litorâneas. Pires (1988, 1990) admite quatro seqüências deposicionais na área do Subgrupo Lajeado. Seriam essencialmente turbidíticas, associadas a margem continental e talude.

Campanha *et al.* (1985, 1986) subdividem o Subgrupo Lajeado em sete formações, de natureza alternadamente terrígena e carbonática, com um corpo de intrusivas básicas no topo (Gabro de Apiaí). As formações são denominadas da base para o topo: Betari, Bairro da Serra, Água Suja, Mina de Furnas, Serra da Boa Vista, Passa-Vinte e Gorutuba. Campanha (1991) sugere, no entanto, que ocorrem repetições tectônicas ao longo de zonas de cisalhamento, e a estratigrafia original do Lajeado poderia ser reduzida a uma seqüência terrígena basal e uma carbonática superior.

As rochas carbonáticas ocorrem nas formações Bairro da Serra, Mina de Furnas e Passa-Vinte. Os litotipos das formações Bairro da Serra e Mina de Furnas são essencialmente os mesmos. São mármore calcíticos (subordinadamente dolomíticos), cinza-escuros e homogêneos. Apresentam-se, por vezes, bandados, e em alguns níveis podem ocorrer dolomitos, cálciofilitos e metassiltitos. Abriga sulfetos em mineralizações filoneanas e disseminadas. Estratificações cruzadas truncadas por marcas de ondas, de porte centimétrico a decimétrico, são relativamente comuns, ao lado de outras estruturas sedimentares preservadas.

Os mármore da Formação Passa-Vinte são cinzentos-claros a escuros, bandados e localmente associados a xistos. São calcíticos e dolomíticos, por vezes impuros. Observam-se laminationes cruzadas por migração de ondas e feições sugestivas

de esteiras algáceas. Estas estruturas sugerem águas bastante rasas.

Datações $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, em galenas, forneceram idades entre 1,07 e 1,12 Ga. (MMAJ/JICA 1983) e 1,4 e 1,1 Ga. (Tassinari *et al.* (1990) para as mineralizações do tipo Rocha ou Panelas (mineralizações epigenéticas, na forma de corpos discordantes e associadas preferencialmente às rochas carbonáticas), encaixadas no Subgrupo Lajeado.

Os estudos de Tassinari *et al.* (1990), de isótopos de chumbo e estrôncio em galenas, baritas e calcitas, indicaram uma origem claramente crustal para as soluções mineralizantes dos depósitos do tipo Panelas. Teriam se formado por processos de remobilização, de fontes crustais diversas, provocados por eventos metamórficos regionais entre 1,4 e 1,1 Ga.

Na região de Itaoca, Mello *et al.* (1981) descrevem os mármoreis termometamórficos intercalados na denominada Suite Metamórfica Pavão, marginal aos plutões granítoides de Itaoca e Saltinho. São compostos por cristais eqüidimensionais de calcita com algum quartzo e rara scheelita. Ens (1990) estudou este conjunto termometarmórfico e o descreveu como mármoreis calcíticos com algum diopsídio e por vezes tremolita, flogopita, escapolita, quartzo, feldspatos e clinozoisita. Hornfels calciosilicáticos e pelíticos, bem como escarnítos, também se incorporam ao conjunto.

3.4.5 Formação Itaiacoca

A Formação Itaiacoca foi definida por Almeida (1956). Marini *et al.* (1967) consideraram-na equivalente à Formação Capiru, devido às suas similaridades litológica e fossilifera (algas do tipo Collenia).

Petri & Suguio (1969) restabeleceram a Formação Itaiacoca, independente da Capiru, baseados na inexistência de continuidade física entre as duas unidades. Entretanto, admitem que poderia ter havido semelhança de ambientes de sedimentação "em áreas discretas em tempos diferentes". A Formação Itaiacoca teria se

originado pela sedimentação em ambiente continental plataforma, de águas rasas e litorâneas.

Hasui et al. (1984b) elevaram a Formação Itaiacoca ao status de Grupo, com idade Proterozóico Médio/Superior, como unidade independente e correlata ao Grupo Açungui, hierarquia mantida por Chiodi Fº (1984), Bistrichi et al. (1985), Theodorovicz et al. (1988) e Souza (1990). O último autor chega a propor uma revisão da nomenclatura estratigráfica formal do Grupo Açungui, elevando-o à categoria de "Supergrupo".

As rochas carbonáticas são predominantemente maciças e, por vezes, finamente laminadas. Têm granulação fina a muito fina e cores variando do branco ao cinza para os termos mais dolomíticos, e chegando ao preto nos termos calcíticos (devido à presença de matéria carbonosa).

O grau metamórfico varia de incipiente a médio (Petri & Suguio 1969).

Estruturas estromatolíticas, do tipo Conophyton cf. C. gorganicum, foram descritas por Fairchild (1977) nas proximidades do município de Itapeva, sugerindo, com base nestas estruturas, uma idade provável entre 850 e 1700 Ma. para a sedimentação da Formação Itaiacoca.

Theodorovicz et al. (1988) subdividiram o Grupo Itaiacoca, na área das folhas Engenheiro Maia e Ribeirão Branco, em três unidades informalmente denominadas:

Unidade A - (supostamente basal) de composição predominantemente vulcânica, com metassedimentos associados. Segundo Theodorovicz & Câmara (1988) apud Theodorovicz et al. (1988) esta unidade - Seqüência Vulcano-Sedimentar - é independente e correlacionada, por alguns autores, à Formação Setuba.

Unidade B - (intermediária) composta por rochas vulcânicas a subvulcânicas.

Unidade C - (topo) de composição predominantemente química e pelítica. Neste nível é típica uma interdigitação de rochas de natureza clástica, química e clasto-química. Estes litotípos geralmente exibem bandamento rítmico (reliquiar) e metamorfismo incipiente.

Souza (1990) subdivide o Grupo Itaiacoca, na região de Barra do Chapéu, em quatro formações: Bairro da Estiva, composta

por metassedimentos psamíticos, arcoseanos e feldspáticos; Água Nova, essencialmente metapelítica rítmica com lentes arenosas no topo e intercalações espessas de rochas carbonáticas; Serra do Macaco, predominantemente arenosa (ortoquartzitos, metarenitos); e Bairro dos Campos, a unidade de topo, composta de rochas carbonáticas (mármore dolomíticos claros e puros) com estruturas oolíticas, pisolíticas e intraclastos nas porções inferiores, e laminações algáceas e estromatólitos nas partes superiores. Estas características sugerem que a Formação Bairro dos Campos foi depositada em plataforma carbonática, inicialmente em águas rasas e predominantemente agitadas, que posteriormente se tornaram pouco mais profundas e tranqüilas, permitindo o desenvolvimento de bancos recifais.

3.5 Grupo São Roque

O Grupo São Roque (Moraes Rego 1933) constitui uma faixa de orientação aproximada E-W, sofrendo uma inflexão para NE na região da capital paulista. É limitado a norte pelas falhas de Itu e Jundiuvira, a sul pela Falha de Taxaquara e a E-NE pelas falhas de Jaguari e Monteiro Lobato.

Datações radiométricas pelo método U/Pb, em zircões de metariodacitos próximos a Santana do Parnaíba, efetuadas por Van Schmus *et al.* (1986) indicaram uma idade de 1790 ± 14 Ma.. Estes autores a interpretaram como a idade mínima para a deposição da seqüência vulcanossedimentar que provavelmente se completou no Proterozóico Médio. Episódios metamórficos teriam ocorrido no Proterozóico Superior.

Estudo geocronológico da seqüência de metaconglomerados da região do Pico do Jaraguá (Tassinari *et al.* 1988) indicou uma idade de 1200 ± 75 Ma. para os seixos de natureza granito-gnáissica, e idade de 800 ± 30 Ma. para a matriz.

O Grupo São Roque é formado de filitos e micaxistos, com intercalações de quartzitos, metacalcários, metadolomitos, rochas calciosilicáticas, metaconglomerados, metarcóseos, anfibolitos metabásiticos, metavulcânicas básicas a intermediárias. Este conjunto foi afetado por metamorfismo

regional de grau baixo a médio, e acha-se inserido na Faixa de Dobramentos São Roque (Hasui *et al.* 1975).

Hasui *et al.* (1976) reconheceram um pacote inferior (Formação Boturuna) de metapelitos com lentes de metapsamitos e metapsefítos gradando na direção do topo para mármore e calciosilicáticas, e um pacote superior (Formação Piragibú) constituído predominantemente de quartzitos e metapelitos carbonosos em alternância rítmica exibindo características de *flysch*.

Juliani *et al.* (1986) propõem o Grupo Itaberaba, como unidade mais antiga e sotoposta ao Grupo São Roque. Corresponderia às unidades colocadas anteriormente na base do Grupo São Roque.

As rochas carbonáticas ocorrem na forma de dolomita mármore e metacalcários ou calcita mármore, principalmente nas regiões de Sorocaba, São Roque e Pirapora do Bom Jesus-Cajamar.

Coutinho (1953) estudou as rochas calcárias do município de São Roque, onde ocorrem em corpos lenticulares com vários quilômetros de extensão, em geral associados a quartzitos e filitos. Também observou a existência de xenólitos metamorfizados e metassomatizados de rochas calcárias inclusos nas rochas graníticas da região.

Na região de Cajamar e Santana do Parnaíba, Carneiro (1983) mapeou lentes de dimensões variáveis de metacalcários e/ou metadolomitos, concordantes com a estruturação regional, encaixadas em filitos e ocupando núcleos anticlinais a sul e a norte do morro do Tico-Tico. São rochas bandadas com alternância de níveis ora cinza-claro, ora cinza-escuro.

Santoro (1984) descreve lentes de calcários, na região a leste do Batólito de São Roque, encaixadas em micaxistas. São caracterizadas pela alternância de bandas centimétricas a decimétricas de metacalcário, rochas calciosilicáticas e/ou biotita xistos. Nas proximidades de Pirapora de Bom Jesus as rochas têm granulação fina e composição dolomítica a dolomito-calcítica, com pouco quartzo associado. São cortadas por veios de quartzo com calcopirita.

Bergmann & Fairchild (1985) assinalaram a ocorrência de estromatólitos, atribuídos ao Proterozóico Superior, na região

de Pirapora do Bom Jesus. Os espécimes apresentam formas colunares retas e laminação submilmétrica, convexa e ondulada, pouco ramificados; todavia não foi possível sua identificação. Estariam num contexto geológico vulcanossedimentar, possivelmente num ambiente de fundo oceânico.

Santoro *et al.* (1988) estudaram rochas carbonáticas da região de Cajamar. Localizam-se próximo ao topo dos metapelitos; são metacalcários e/ou metadolomitos com intercalações muito localizadas de metapelitos (filitos sericíticos ou carbonáticos e metargilitos). O tipo mais comum a sul de Cajamar tem as seguintes características: bandamento regular a irregular de lâminas ou camadas ora cinza-claro (predominantemente dolomíticas), ora cinza-escuro a preto (predominantemente calcíticas com material escuro (grafitoso?) acumulado em planos de clivagem disjuntiva), granulação fina e estrutura maciça.

A sudoeste de Cajamar, segundo Santoro *et al.* (1988), predominam os mármore dolomíticos, de granulação fina e coloração cinza-claro, geralmente com níveis centimétricos cinza-escuro.

Bergmann (1988) mapeou os dolomita mármore da região de Pirapora do Bom Jesus, que apresentam granulação muito fina e textura granoblástica eqüigranular, tendo quartzo, tremolita, opacos e pontuações carbonosas como acessórios. Podem exibir alternância de lâminas ou camadas de granulação fina e muito fina. Na Pedreira Lolli reconheceu, nestes litotipos, ólitos e estruturas estromatolíticas.

São relativamente escassos os modelos de evolução propostos para o Grupo São Roque. Tratar-se-ia de uma seqüência vulcanosedimentar na base passando a predominantemente sedimentar no topo. As rochas carbonáticas teriam sido formadas em paleoplataformas rasas (Santoro *et al.* 1988) ou em recifes calcários biogênicos em bordas de edifícios vulcânicos (Bergmann 1988). Campos Neto *et al.* (1983) admitem que a sedimentação clástica deste grupo evoluiu a partir de um mar raso epicontinental.

Juliani *et al.* (1986) consideram que o Grupo Serra do Itaberaba seria formado por sedimentos depositados essencialmente em águas marinhas profundas, em bacias tipo

rifte, com abertura do assoalho oceânico indicada pela intensa atividade ígnea sin-sedimentar. O Grupo São Roque corresponderia a sedimentos depositados em bacia marinha epicontinental, de águas rasas, com predomínio de pelitos rítmicos e intercalações de psamitos, conglomerados, arcóseos, grauvacas e rochas carbonáticas.

Dantas (1990) reconhece, no Grupo São Roque, duas unidades: Inferior e Superior. Aponta que o ambiente deposicional pretérito do Grupo São Roque corresponderia a um modelo de rifte intracontinental assimétrico, com restrita abertura oceânica, implantado, no Proterozóico Médio, sobre assoalho ensiálico de um provável arco magmático. Inicialmente teria ocorrido deposição de metapelitos, com concomitante vulcanismo básico, em águas pouco profundas e em ambiente com relativa mobilidade tectônica. O topo da Unidade Inferior representaria ambiente nerítico de maior quietude. Nova seqüência deposicional, Unidade Superior, tem características sugestivas de um possível sistema deltáico progradante.

CAPITULO 4 - PETROGRAFIA

Foram coletadas amostras na maioria dos corpos carbonáticos pré-cambrianos do Estado de São Paulo, já mencionados no Cap. 3, cujas localizações se encontram nas Figuras 2, 3, 4 e 5.

Este material foi analisado petrograficamente com vistas à determinação de sua mineralogia, relações texturais, possíveis estruturas e grau metamórfico. As fases carbonáticas foram identificadas e semiquantificadas por difratometria de raios X.

4.1 Critérios de Classificação e Nomenclatura

Calcários são rochas contendo mais de 50% de calcita ou aragonita (CaCO_3), ou em óxidos: 56% CaO e 44% CO₂. Comumente apresentam coloração cinza (em vários tons), a preta. Podem, todavia, apresentar cores brancas, amareladas ou esverdeadas, dependendo dos minerais presentes. A cor esverdeada geralmente se deve à mistura de material argiloso ou ferroso finamente disperso. As variedades grosseiras têm colorações mais claras, provavelmente devido às condições de maior oxidação; e as mais finas têm coloração mais escura, freqüentemente indicativa de condições redutoras na diagênese inicial (Fairbridge *et al.* 1967).

Dolomitos são rochas compostas principalmente de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), um sal duplo formado por 45,7% de MgCO₃ e 54,3% de CaCO₃ ou, em óxidos: 21,8% MgO, 30,4% CaO e 47,8% CO₂.

Para a classificação petrográfica das rochas carbonáticas metamórficas em estudo adotaram-se critérios essencialmente mineralógicos e texturais evitando-se aqueles de conotação genética. Para tanto foram utilizadas as proposições de Leighton & Pendexter (1962) e de Pettijohn (1975), adaptadas às rochas metamórficas. Esta proposta está sintetizada na Tabela 1.

relação cc/do	ARRANJO TEXTURAL		I
	I	granular cripto	
	I	a microcristalino	
90:10	I	metacalcário	I calcita mármore
55:45	I	metacalcário	I dolomita-calcita
	I	dolomítico	I mármore
45:55	I	metadolomito	I calcita-dolomita
	I	calcítico	I mármore
10:90	I	metadolomito	I dolomita mármore
	I		I

TABELA 1 - Classificação petrográfica adotada para as rochas carbonáticas estudadas, baseada nas proposições de Leighton & Pendexter (1962) e Pettijohn (1975).

Dessa forma, as designações metacalcário e metadolomito de um lado e calcita e dolomita mármore de outro, foram empregadas de acordo com o arranjo textural (grau de recristalização) exibido ao microscópio, sem indicação direta de diferentes graus metamórficos.

As designações de textura seguem, sempre que possível, os critérios estabelecidos por Williams *et al.* (1970). Estes autores definem como textura granular macrocristalina (neste trabalho denominada granoblástica) aquela com agregados de grãos com diâmetro maior que 0,2 mm; granular microcristalina aquela com agregados de grãos com diâmetro variando entre 0,01 e 0,2 mm; e granular criptocristalina aquela com agregados de grãos menores que 0,01 mm. As Figuras 7 e 8 ilustram os arranjos texturais granular microcristalino e granoblástico, respectivamente.

No presente estudo, observou-se larga predominância do arranjo granoblástico sobre o granular microcristalino. O arranjo criptocristalino tem ocorrência mais localizada, especialmente em rochas com estruturas oolíticas/pisolíticas muito comuns na Formação Itaiacoca.

Minerais compondo mais de 10% modais antecedem o nome da rocha em ordem crescente de abundância.



FIGURA 7 - Amostra TA 8. Metadolomito. Aumento 38x.
Nicóis cruzados.
Aspecto de textura granular microcristalina.

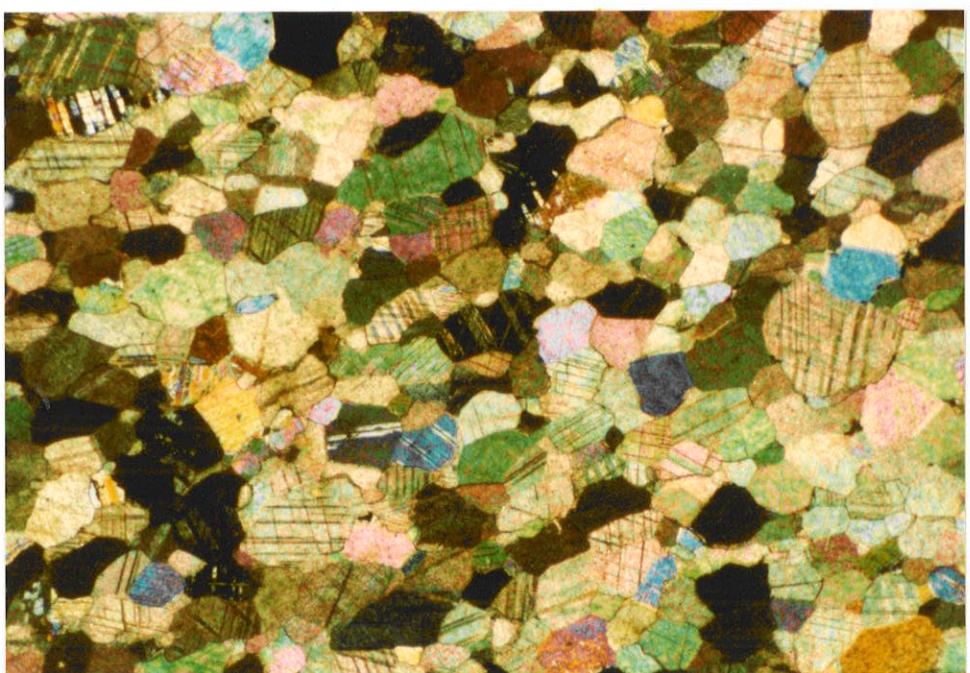


FIGURA 8 - Amostra IP 7. Dolomita mármore. Aumento
38x. Nicóis cruzados.
Mosaico de cristais de dolomita constituindo
textura granoblástica poligonal.

4.2 Características Petrográficas

A seguir serão apresentadas as principais feições petrográficas dos litotipos estudados, segundo as unidades geológicas amostradas.

São utilizadas as seguintes abreviações:

cc = calcita	flo = flogopita	qz = quartzo
cl = clorita	fo = forsterita	scp = escapolita
clhum = clinohumita	hum = humita	tc = talco
di = diopsídio	Kfs = feldspato potássico	
do = dolomita	mu = muscovita	tr = tremolita

4.2.1 Complexos Embu e Piracaia e Grupo Itapira

A grande semelhança mineralógica e textural mostrada pelos litotípos coletados nos complexos Embu e Piracaia e Grupo Itapira, bem como o escasso número de amostras representativas dos Grupo Itapira e Complexo Piracaia, permitiu o agrupamento destes litotipos, que aqui serão referidos como Complexos .

Foram estudadas amostras procedentes de Itapira (PI 1) - Grupo Itapira; Campos do Jordão (JO 1, 2) - Complexo Piracaia; Cruzeiro (CZ 1, 2), Bananal (BA 1, 2) e Taubaté (TB 1 a 4) - Complexo Embu. Correspondem, respectivamente, aos pontos 36 a 40 (Fig. 5). Sua descrição petrográfica encontra-se na Tabela 2.

As rochas destas proveniências são maciças, de coloração branca e granulação média a grossa. Compõem-se de dolomita (30-100%), calcita (0-55%) e olivina (forsterita), diopsídio e tremolita, que chegam a perfazer 30% do volume da rocha. Filossilicatos (clorita magnesiana, mica branca*) são comuns. Estes minerais arranjam-se segundo textura granoblática poligonal ineqüigranular (granulometria variando de 0,5 a 5,0 mm, em média).

Em geral os minerais máficos magnesianos acham-se dispersos pela rocha; são xenomórficos e às vezes poiquiloblásticos.

* O termo mica branca é aqui empregado para minerais micáceos incolores ao microscópio, podendo entre eles incluir-se o talco.

TABELA 2 - Descrição petrográfica de litotipos carbonáticos dos Complexos.

AMOSTRA/ LOCALIZ.	COR/ESTRUTURA	TEXTURA/ GRANULOMETRIA	MINERALOGIA	CLASSIFICAÇÃO PETROGRÁFICA	OBSERVAÇÕES
JO 1/	I branco/	I granoblástica poli-	I dolomita	55 I	I Os minerais maficos magnesianos acham-se dispersos pela ro-
JO 2	I maciça	I ligeiral ineqüigranu-	I olivina	15 I	I cha; em geral são xenomórficos e às vezes poiquiloblasti-
		I lar/	I clinohumita	10 I	I cos. Serpentina (+tremolita) estão substituindo-os parcial-
		I 0,2 a 0,7 mm, com	I calcita	10 I	I mente.
		I cristais de até	I tremolita	5 I	I Dolomita acha-se em grãos bem formados e de granulação mé-
		I 5 mm	I serpentina	<5 I	I dia a grossa. Calcita tem granulação fina e está preenchen-
(PONTO 37)	I	I	I diopsídio	<5 I	I do vénulas e espaços intergranulares.
CZ 1	I branco/	I granoblástica po-	I calcita	50 I	I Dolomita e calcita formam agregado granoblástico onde cris-
	I maciça	I ligeiral ineqüigranu-	I dolomita	30 I	I tais submilimétricos a milimétricos de olivina (parcialmen-
		I lar/	I olivina	I	I te substituídos por serpentina) ocupam espaços intergranu-
		I variável de 0,25 a I	I (+ serpentina)	15 I	I lares. À eles, por vezes, associam-se cristais prismáticos
		I 5 mm (2,5 mm em mé-	I diopsídio	<5 I	I ou aciculares de tremolita.
		I dia)	I tremolita	<5 I	I Esparsos cristais de diopsídio também estão parcialmente
(PONTO 38)	I	I	I hidróx. ferro	tr I	I substituídos por serpentina.
CZ 2	I cinza-esverdeado/	I granoblástica po-	I dolomita	45 I	I Rocha bastante mais deformada que a amostra CZ 1.
	I maciça	I ligeiral ineqüigra-	I calcita	30 I	I Tremolita ocorre em cristais isorientados dispersos ou con-
		I nular a granonema-	I tremolita	20 I	I centra-se em lentes ou láminas irregulares, associando-se à
		I toblástica/	I clorita mag-	I MORE	I dolomita microcristalina.
		I 0,05 a 0,5 mm, lo-	I nesiana	5 I	I Possivelmente minerais menos estáveis, como olivina, teriam
		I calmente até 5 mm	I	I desaparecido por alteração.	
(PONTO 38)	I	I	I	I	I Calcita concentra-se em vénulas ou está dispersa pela rocha.
PI 1	I cinza-claro e bran-	I granoblástica, lo-	I dolomita	70 I	I Rocha apresentando camadas cinza-claro, constituídas essen-
	I co-acinzentado/	I calmente granone-	I calcita	15-20 I	I cialmente por calcita granoblástica interlobada ineqüigranu-
	I bandada	I metabólica/	I tremolita	10-15 I	I lar, com filossilicato incolor (talco?) associado; e cama-
		I 0,5 a 1,0 mm	I mica branca	tr I	I das branco-acinzentadas compostas de dolomita e cristais
		I	I opacos	tr I	I subédricos de tremolita, estes últimos concentrados em lá-
		I	I hidróx. ferro	tr I	I minas subparalelas. Localmente são observados porfiroblas-
(PONTO 36)	I	I	I	I	I tos milimétricos (até 5 mm) de tremolita.
BA 1	I branco-acinzentado	I granoblástica po-	I dolomita	80 I	I Rocha composta predominantemente por carbonatos (dolomita,
	I muito claro/	I ligeiral ineqüigra-	I calcita	15 I	I principalmente) em arranjo granoblástico poligonal ineqüi-
	I maciça	I nular/	I tremolita	<5 I	I granular. Tremolita ocorre em cristais subédricos e submi-
		I 0,4 a 4,0 mm	I mica branca	I	I limétricos, normalmente dispostos em láminas subparalelas,
		I	I (+ clorita)	<5 I	I às quais, preferencialmente associa-se à calcita.
		I	I quartzo	tr I	I Mica branca (talco? muscovita?) ocorre dispersa ou associa-
(PONTO 39)	I	I	I	I	I da ao anfibólio.
BA 2	I cinza-claro/	I granoblástica po-	I dolomita	70-75 I	I A rocha é constituída por carbonatos, medindo 1 a 3 mm, em
	I maciça	I ligeiral/	I plagiocl.	I	I arranjo granoblástico poligonal. Estão dispersos nesta "ma-
		I 1,0 a 3,0 mm	I + microcl.	5-10 I	I triz" grãos arredondados de feldspatos (plagioclásio e mi-
		I	I diopsídio	5-10 I	I croclinio), plaquetas isorientadas de muscovita e cristais
		I	I biotita	I	I subédricos a anédricos de diopsídio e tremolita.
		I	I + clorita	5 I	I Diopsídio freqüentemente tem bordas alteradas em tremolita
		I	I calcita	5 I	I e, muito localmente, esta também se altera em biotita.
(PONTO 39)	I	I	I tremolita	<5 I	I
TB 1	I cinza muito claro/	I granoblástica po-	I dolomita	95-100 I	I Tremolita ocupa espaços intergranulares e está parcialmen-
	I maciça	I ligeiral/	I outros:	<5 I	I te substituída por filossilicatos e clorita magnesiana.
		I 1 a 5 mm	I tremolita	I	I Mica branca ocorre igualmente à amostra BA 1.
		I	I mica branca	I	I
		I	I clorita mag-	I	I
		I	I nesiana	I	I
(PONTO 40)	I	I	I opacos	I	I
TB 2	I branco/	I granoblástica po-	I dolomita	100 I	I Micrólitos opacos acham-se disseminados por toda rocha.
	I maciça	I ligeiral/	I opacos	tr I	I
(PONTO 40)	I	I 2 a 10 mm	I	I	I

TB 3A (PONTO 40)	I cinza-claro a mé- dio/ maciça	I granoblástica/ variável (0,2 a 1,0 mm)	I olivina (+ser- pentina) dolomita calcita clorita mag- nesiana mica branca clinohumita	I 45 I CALCITA - DOLOMITA 25 I - OLIVINA GRANO- 15 I FELS ("OLIVINA MARMORE") 5-10 I 5 I <5 I	I Cristais anédricos, submilimétricos a milimétricos, de oli- vina (parcialmente alterada em serpentina) acham-se disper- sos em matriz carbonática granoblástica, com granulometria variando de 0,2 a 1,0 mm. Clorita magnesiana associa-se à olivina, e mica branca forma concentrações locais ocupando espaços intergranulares. Mineral do grupo da humita associa-se à olivina. Tremolita ocorre esparsamente.
TB 3B (PONTO 40)	I cinza-claro/ maciça	I decussada/ variável (0,1 a 1,5 mm)	I tremolita calcita clorita mica branca	I 80 I 15 I TREMOLITA FELS 5-10 I 5-10 I	I É composta basicamente por cristais prismáticos de tremoli- ta, de granulação muito variada (de submilimétrica a mili- métrica), com plaquetas submilimétricas de mica branca e clorita ocupando espaços intersticiais. Tremolita altera-se, a partir das bordas e clivagens, em filossilicatos secundários e carbonatos; estes últimos tam- bém ocupam espaços intergranulares.
TB 4 (PONTO 40)	I branco-amarelado claro/ maciça	I granular microcri- talina a granoblás- tic/ variável (0,1 a 1,5 mm, até 5,0 mm)	I dolomita "olivina" (+ser- pentina + ar- gilominerais + clorita mag- nesiana) calcita tremolita opacos	I 50-55 I I CALCITA - "OLIVI- NA" - DOLOMITA I MARMORE I 25 I I 15-20 I I 5 I tr I	I Cristais submilimétricos a milimétricos de provável olivi- na acham-se dispersos em "matriz" carbonática criptocrista- lina. Estão totalmente alterados em serpentina + argilomi- nerais. Localmente são observados cristais de carbonatos maiores que 5 mm, englobando as "olivinas" e também alguns cristais frescos de tremolita.

Serpentina usualmente substitui olivinas (Fig. 9) e menos comumente diopsídio.

Tremolita ocorre predominantemente em cristais isolados, mas também é observada associada à olivina, provavelmente como produto de sua alteração retrometamórfica. Clorita, geralmente do tipo magnesiano, forma feixes aciculares dispostos pela rocha ou substituindo, juntamente com a mica branca, a tremolita.

Amostras mais deformadas exibem textura granonematoblástica, definida por cristais prismáticos e aciculares de tremolita isorientada disposta em meio ao carbonato granoblástico.

Mineral do grupo da humita (Fig. 10) foi observado nas amostras JO 1 e TB 3A. Distingue-se opticamente da olivina pela freqüente presença de geminação bem como extinção inclinada em relação à clivagem. Trata-se provavelmente de clinohumita, cuja fórmula química é: $Mg(OH,F)_x \cdot 4Mg_xSiO_4$.

Minerais deste grupo ocorrem comumente em sedimentos carbonáticos impuros, metamorfizados e metassomatizados nas proximidades de rochas plutônicas ácidas.

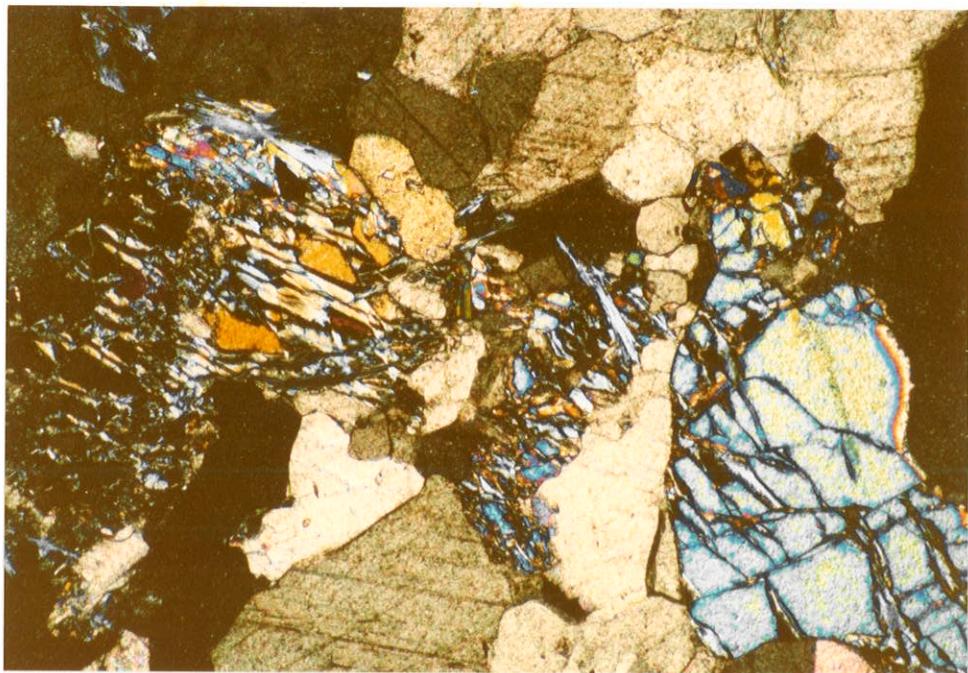


FIGURA 9 - Amostra CZ 1. Olivina-dolomita-calcita mármore. Aumento 38x. Nicóis cruzados. Cristais de olivina sã (canto inferior direito) e de olivina alterada em serpentina (canto esquerdo), à qual associam-se cristais aciculares de clorita (cor azul).



FIGURA 10 - Amostra JO 1. Calcita-clinohumita-olivina-dolomita mármore. Aumento 38x. Nicóis cruzados. Cristal de clinohumita alterado, com alguma clorita em feixes aciculares (tom azul).

De fato, nos locais de coleta destas amostras é comum a presença de diques graníticos cortando as rochas ou formando pequenas intrusões nas suas proximidades, fornecendo condições apropriadas para metamorfismo de contato.

Seu desenvolvimento é relacionado ao metassomatismo de Fe, F e B.

4.2.2 Formação Setuva e Mármore da Tapagem

Por terem sido pouco amostrados optou-se por tratar conjuntamente os litotipos da Formação Setuva (PA 1) e do Mármore da Tapagem (BT 1 e 2), que correspondem, respectivamente, aos pontos 1 e 2 (Fig. 3). Os resultados das análises petrográficas encontram-se na Tabela 3.

TABELA 3 - Descrição petrográfica de litotipos carbonáticos da Formação Setuva e Mármore da Tapagem.

AMOSTRA/ LOCALIZ.	COR/ESTRUTURA	TEXTURA/ GRANULOMETRIA	MINERALOGIA	CLASSIFICAÇÃO PETROGRÁFICA	OBSERVAÇÕES
PA 1	cinza-claro/ levemente bandada	granoblástica eqüi- granular a lepidó- blástica/ 0,2 mm, em média	dolomita calcita muscovita quartzo clorita	50-55 20 10-15 10 5	A rocha apresenta nítido bandamento, ao microscópio, caracterizado por lâminas alternadas compostas predominantemente por carbonato granoblástico, ora por material micáceo, quartzo e clorita. Quartzo ocorre principalmente em agregados lenticulares orientados segundo a estruturação da rocha, porém mostrando orientação cristalográfica plano-axial a esta; exibe forte extinção ondulante.
(PONTO 1)					
BT 1	branco/ brechóide	granoblástica/ 0,05 mm, em média; localmente até 0,6 mm	dolomita calcita quartzo clorita + muscovita	75-80 20 <5 tr	"Fragmentos" angulosos de carbonato granoblástico estão dispersos em material também carbonático, de granulação mais fina, conferindo aspecto brechóide à rocha. Calcita ocupa espaços intergranulares ou lentes milimétricas esparsas.
(PONTO 2)					
BT 2	branco-acinzentado/ maciça e fraturada	granoblástica eqüi- granular/ 0,05 mm, em média	dolomita calcita quartzo muscovita	80 20 tr tr	Rocha mineralógica e texturalmente muito semelhante a BT 1, porém com menor grau de microfraturamento.
(PONTO 2)					

São calcita-dolomita mármores de cor cinza-claro a branca e granulação fina.

A amostra PA 1 é formada por dolomita, calcita, muscovita, quartzo e clorita distribuídos por faixas alternadas ora mais ricas em carbonatos (em textura granoblástica poligonal), ora em minerais silicáticos (em arranjo granolepidoblástico). Quartzo forma cordões concordantes com o bandamento da rocha e exibe forte extinção ondulante.

Os litotipos do Mármore da Tapagem são compostos essencialmente de dolomita e calcita (com quartzo e clorita + muscovita acessórios), arranjados segundo textura granoblástica fina. Apresentam aspecto brechóide caracterizado por "fragmentos" angulosos de carbonato granoblástico dispersos em matriz carbonática de granulação mais fina.

4.2.3 Formação Agua Clara

As rochas desta unidade são procedentes da região de Araçáiba, a norte de Apiaí, e correspondem aos pontos 10 a 15 (Fig. 3) representados pelas amostras AR 633A, AR 10, AR 16D, AR 225, AR 78B e AR 129, respectivamente. Também foram coletadas amostras em Ribeira, RI 1 e 2 (ponto 9). Suas principais características petrográficas estão expostas na Tabela 4.

As rochas carbonáticas da Formação Agua Clara têm coloração cinza, em diversas tonalidades, granulação fina a média e estrutura comumente bandada e orientada.

O bandamento é definido pela alternância de lâminas ou camadas, de cores ora mais claras, ora mais escuras. As claras são compostas predominantemente de carbonatos e as escuras de diopsídio, tremolita, quartzo e filossilicatos (flogopita e clorita) geralmente arranjados em textura granoblástica a granonemato/lepidoblástica.

São, na sua maior parte, calcita ou dolomita-calcita mármores, com freqüência de carbonatos variando de 35 a 75% (calcita) e 5 a 40% (dolomita).

TABELA 4 - Descrição petrográfica de litotipos carbonáticos da Formação Agua Clara.

AMOSTRA/ LOCALIZ.	COR/ESTRUTURA	TEXTURA/	MINERALOGIA	CLASSIFICAÇÃO	OBSERVAÇÕES
		GRANULOMETRIA		PETROGRAFICA	
AR 10 (PONTO 11)	I cinza/ maciça, levemente orientada	I granolepidoblásti- ca/ 0,03 a 0,8 mm	I calcite I flogopite I dolomita I quartzo I clorita I titanita I muscovita + I sericita	65-70 I 10-15 I 10 I 10 I tr I tr I I tr I	I Rocha caracterizada principalmente pela presença de carbonatos, em agregado granoblástico, e cristais disseminados de flogopita e quartzo suborientados. Localmente observa-se concentração de flogopita e quartzo em faixas dobradas. Poucas palhetas de flogopita estão parcialmente substituídas por clorita (retrometamorfismo). Raras vénulas quartzosas cortam a rocha.
AR 16D (PONTO 12)	I cinza-claro e cin- za-escuro/ bandada e dobrada	I granoblástica a ca/ 0,04 a 0,9 mm (ban- das cinza-escuro); I das cinza-claro)	I dolomita I diopsídio I plag.(andesina) I opacos I titanita I filosilicatos I fibrosos	60 I 30 I 5 I tr I tr I I tr I	I Rocha com bandamento irregular caracterizado pela alternância de camadas enriquecidas em dolomita, com láminas enriquecidas predominantemente em diopsídio, por vezes com plagioclorita e/ou quartzo e/ou tremolita associados. Diopsídio pode formar poiquiloblastos que orientam-se subparalelamente ao bandamento, conferindo textura granonematablástica. Microcristais opacos formam concentrações também subparalelas ao bandamento. Cristais de diopsídio podem estar parcialmente substituídos por tremolita.
AR 78B (PONTO 14)	I cinza a branca/ orientada e banda- da (bandamento do- brado)	I granoblástica a de- cussada/ caliente até 2 mm (bandas cinzas); I 0,03 a 0,9 mm (ban- das brancas)	I calcita I diopsídio I flogopita I dolomita I tremolita I felds. alcalino <5 I I titanita I plagioclásio(?) tr I I quartzo	35-40 I 35-40 I 10 I 5-10 I 5 I tr I tr I tr I	I Rocha apresentando alternância de bandas dobradas, de espessura milimétrica a centimétrica, enriquecidas ora em carbonatos e flogopita (bandas de cor cinza), ora em diopsídio e tremolita (bandas de cor branca). Nos flancos das dobras observam-se plaquetas de mica microdobraadas. Nos ápices, localmente, cristais de carbonatos e micas orientam-se plano-axialmente às dobras. O diopsídio pode estar parcialmente substituído por carbonato.
AB 129 (PONTO 15)	I cinza-claro e cin- za-médio/ irregularmente ban- dada	I granoblástica/ 0,03 a 1,5 mm (ban- das cinza-claro); I 0,3 a 3,0 mm (ban- das cinza-médio)	I calcita I quartzo + I microclínio I diopsídio I tremolita I opacos I hidróx. ferro	70-75 I I 10-15 I 5-10 I 5 I tr I tr I	I Rocha de granulação fina constituída predominantemente por calcita ligeiramente alongada (definindo uma leve orientação), em agregado granoblástico. O aspecto bandado observado macroscopicamente é definido por bandas irregulares constituídas por calcita de granulação média. O quartzo ocorre disperso ou em concentrações difusas, em arranjo granoblástico poligonal. Tremolita também ocorre dispersa ou associada às porções quartzosas; em geral é poiquiloblastica (em peneira). Diopsídio tem ocorrência restrita e geralmente apresenta as bordas parcialmente substituídas por tremolita.
AR 225B (PONTO 13)	I cinza/ maciça, levemente bandada	I granoblástica a ca/ 0,03 a 0,7 mm	I calcita I dolomita I quartzo I flogopita I clorita I magnesiana I titanita I felds. alterado	50 I 20 I 15-20 I 5-10 I I 5 I tr I tr I	I Quartzo e clorita estão concentrados em lentes irregulares que conferem um bandamento difuso à rocha. Titanita acha-se em poiquiloblastos esparsos.
AR 633A (PONTO 10)	I cinza/ orientada	I granoblástica a ca/ 0,02 a 1,0 mm	I calcita I quartzo I flogopita I dolomita I clorita I tremolita I plag. alterado I opacos I zircão	65 I 20 I 5 I <5 I <5 I <5 I <5 I tr I tr I	I Flogopita está suborientada e, localmente, parcialmente substituída por clorita. Tremolita, também em cristais suborientados, geralmente associa-se ao carbonato.
RI 1 (PONTO 9)	I bege/ maciça	I —	I calcita	100 I	I
RI 2 (PONTO 9)	I cinza-amarelado a cinza-médio/ finamente bandada	I granolepidoblásti- ca/ 0,05 a 0,1 mm	I dolomita I calcita I quartzo I muscovita I clorita mag- nesiana I pseudomorfos I sericiticos I pirita I titanite I hidróx. ferro	40 I 20 I 15 I 15 I I <5 I I <5 I <5 I I tr I	I Carbonatos, quartzo, muscovita e clorita estão dispostos segundo arranjo textural granolepidoblástico equigranular. São comuns lentes de carbonato cripto a microcristalino bastante enriquecidas em material micáceo fino. Dispersamente, observam-se pseudomorfos sericiticos, milimétricos e com hábito prismático, e titanita leucoxenizada. Pirita acha-se limonitizada.

Diopsídio (5-40%) e tremolita (5%) normalmente ocorrem suborientados e associados ao quartzo e, raramente, feldspatos. Podem também formar poiquiloblastos notando-se, localmente, bordas de cristais de diopsídio alteradas em tremolita.

Flogopita se dissemina na massa carbonática, freqüentemente em plaquetas suborientadas e dobradas ou crenuladas. Pode se encontrar intercalada ou parcialmente substituída por clorita.

Quartzo e microclínio (\pm plagioclásio) podem ocorrer dispersos, em concentrações difusas, ou em agregados granoblásticos poligonais.

Em uma amostra (RI 2) foram observados agregados sericíticos, milimétricos e com hábito prismático (Fig. 11) fortemente sugestivo de pseudomorfos de mineral gerado por atividade termal (metamorfismo de contato). Titanita (geralmente leucoxenizada) e pirita e outros sulfetos são acessórios, em quantidades <5%.

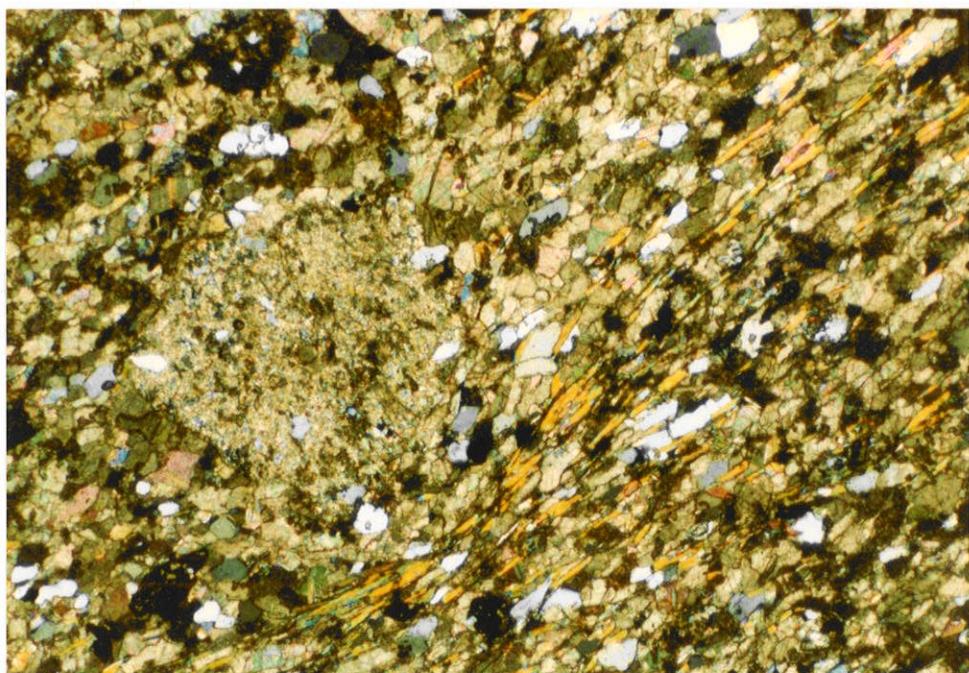


FIGURA 11 - Amostra RI 2. Muscovita-quartzo-calcita-dolomita mármore. Aumento 38x. Nicóis cruzados.

Canto inferior direito: plaquetas isorientadas de mica branca entre cristais de carbonato e quartzo em textura granolepidoblástica. Canto superior esquerdo: carbonato e quartzo em arranjo granoblástico e pseudomorfo constituído de agregado sericítico fino.

4.2.4 Subgrupo Lajeado

As rochas desta unidade foram coletadas nas regiões Apiaí, Iporanga e Guapiara, e equivalem aos pontos 3 a 8 (Fig. 3). Suas principais características petrográficas e respectivos pontos de localização estão dispostos na Tabela 5.

Apresentam coloração variando do cinza-escuro ao cinza-claro e estrutura maciça a bandada.

Exibem, ao microscópio, textura granular microcristalina a granoblástica e correspondentes granulações fina a muito fina (0,02 a 0,2 mm) e fina a média (0,5 até 3,0 mm). Compõem-se de calcita (65-100%) e, por vezes, subordinadamente dolomita (15-30%).

O material não carbonático é basicamente quartzo, opacos (sulfetos e, provavelmente, grafita) e mais raramente mica branca. Clorita, rutilo e feldspatos são observados em poucas amostras.

Quartzo geralmente ocorre em grãos ou em pequenos agregados dispersos na massa carbonática; os componentes terrígenos estão preferencialmente associados ao quartzo ou então ocupam descontinuidades ou espaços intergranulares.

O bandamento, uma feição conspicua, é caracterizado pela alternância de lâminas ou camadas regulares a irregulares, subparalelas, que diferem entre si pela granulação ora mais fina, ora mais grossa do material carbonático.

Abundantes micrólitos opacos (provavelmente grafita) são characteristicamente observados nos litotipos calcíticos e podem estar disseminados pela rocha ou preferencialmente concentrados nas bordas dos grãos carbonáticos. Freqüentemente formam filetes, configurando estruturas estilolíticas.

As amostras muitas vezes exibem textura granoblástica deformada, ou seja, forte orientação mineral e geminações dobradas (Fig. 12).

É muito comum, cortando as rochas, a presença de vênulas irregulares, preenchidas por calcita de granulação mais grossa. Algumas vezes formam corpos de espessura métrica, encaixados em calcários (Ponto 5 - amostra IP 1).

TABELA 5 - Descrição petrográfica de litotipos carbonáticos do Subgrupo Lajeado.

AMOSTRA/ LOCALIZ.	COR/ESTRUTURA	TEXTURA/ GRANULOMETRIA	MINERALOGIA	CLASSIFICAÇÃO PETROGRÁFICA	OBSERVAÇÕES
IP 1 (PONTO 5)I	I bege claro com manchas rosadas e cíngulas/ "brechóide"	I cristaloblastica/ 0,04 a 0,15 mm e >10 mm	I calcita I quartzo I mica branca I hidróx. ferro	I 100 I tr I tr I tr I	I Cristais subcentimétricos a centimétricos de calcita, com cristalização radiada, em poliçada, formam porções irregulares, entre as quais ocorre calcita granoblástica de granulação mais fina, impregnada por hidróxidos de ferro, e com grãos de quartzo, arredondados, associados.
IP 2 (PONTO 5)I	I cinza-escuro/ macia	I granular micro- cristalina/ 0,02 a 0,04 mm, localmente 0,15 mm	I calcita I dolomita I quartzo I mica branca I opacos I apatita I clorita	I 80-85 I 15 I METACALCARIO <5 I DOLOMITICO tr I tr I tr I tr I	I Quartzo, em agregados geralmente com clorita e mais raramente mica branca associadas, acha-se disperso em "matriz" carbonática microcristalina. Vénulas irregulares e subparalelas de calcita com granulação mais grossa cortam a rocha. Localmente, filetes de opacos margeiam estas vénulas ou acompanham descontinuidades.
IP 3 (PONTO 5)I	I cinza-escuro/ macia	I granular micro- cristalina/ 0,02 mm, em média	I calcita I dolomita I quartzo I opacos I mica I rutilo I hidróx. ferro	I 80 I 15-20 I METACALCARIO <5 I DOLOMITICO tr I tr I tr I tr I	I Rocha textural, mineralógica e granulometricamente muito semelhante à IP 2. Grande quantidade de micrólitos opacos impregnam os minerais. Vénulas de espessura muito fina achar-se preenchidas por calcita microcristalina.
IP 4 (PONTO 5)I	I cinza-médio (A) e cinza-escuro (B)/ bandada (acamada)	I granoblástica orientada/ entada (A) e granular microcristalina/ lar microcristalina (B)/ 0,2 a 0,5 mm (A) e 0,01 a 0,07 mm (B)	I calcita I dolomita I outros: I na (B)/ I opacos I pirita I clorita + mica I branca I hidróx. ferro	I 80-85 I 15 I DOLOMITA - CALCITA <5 I MARMORE I quartzo (+plag) I I I I I I tr I	I O bandamento é caracterizado por camadas alternadas e subparalelas constituídas ora por carbonato granular microcristalino (ao qual associam-se pequenas quantidades de quartzo e provavelmente plagioclásio) e ora por carbonato granoblástico orientado (0,2 a 0,5 mm). A passagem é gradual. Pirita (e possivelmente calcopirita) ocorrem com maior freqüência no contato entre as bandas e acha-se parcialmente substituída por hidróxidos de ferro. Microcris- talos de opacos estão disseminados por toda rocha.
IP 5 (PONTO 5)I	I cinza-médio/ macia	I granoblástica equilibrada/ granular orientada/ 0,2 mm, predominantemente	I calcita I opacos I quartzo (+feld) I mica branca + I clorita I rutilo	I 95-100 I <5 I CALCITA MARMORE tr I I tr I tr I	I Cristais de calcita acha-se alongados segundo direção preferencial. Microcristais de opacos estão disseminados por toda a rocha e, às vezes, ocorrem como cristais maiores, idiomórficos.
IP 6 (PONTO 5)I	I cinza-médio/ finamente bandada	I granular cripto a microcristalina/ variável (0,005 a 0,02 mm)	I calcita I opacos I hidróx. ferro	I 95-100 I <5 I METACALCARIO tr I	I Calcita de granulação muito fina forma manchas alongadas segundo direção preferencial, dispersas em calcita de granulação fina. Pigmentos opacos associam-se preferencialmente a estas manchas. Filetes de opacos configura estruturas estilolíticas. Localmente, observam-se vénulas milimétricas preenchidas por calcita de granulação mais grossa (0,1 a 0,2 mm).
IP 7 (PONTO 4)I	I branco com manchas cíngulas/ irregularmente bandada	I granoblástica poligonal eqüigranular/ 0,2 a 0,3 mm, em média	I dolomite I opacos	I 100 I tr I DOLOMITA MARMORE	I
IP 8 (PONTO 4)I	I cinza-claro (A) e cinza-escuro (B)/ irregularmente bandada	I granoblástica, localmente orientada/ 1,0 a 3,0 mm (A) e 0,3 mm (B)	I calcita I dolomita I opacos	I 65 I 35 I DOLOMITA - CALCITA tr I MARMORE	I O bandamento é caracterizado pela alternância de lâminas ou lentes de carbonato com granulação ora mais grossa, ora mais fina. A maior parte da rocha é formada por zonas calcíticas com cristais deformados e maiores (lâminas de gelação encurvadas). Dolomita forma-se em corpos irregulares de cristais granoblásticos menores, pouco ou não deformados. Microcristais de opacos ocupam espaços intergranulares ou descontinuidades.

IP 9	I branco-acinzentado/ I brechóide	I granoblástica/ I 0,3 mm (em média), I localmente 0,05 a I 0,1 mm	I dolomita I calcita I plag. albitico I + microclínio I outros: I rutilo I opacos I mica branca I hidróx. ferro	90-95 I <5 I I <5 I I I I I tr I	I DOLOMITA MARMORE	I Rocha de aspecto brechóide, fornecido pelo arranjo de por- I ções arredondadas e angulosas de dolomita granoblástica ci- I mentadas por dolomita de granulação mais fina (0,05-0,1 mm), I inegigranular, à qual se associa plagioclálio albitico I (por vezes como pequenos bolos). Rutílio (parcial a total- I mente leucoxenizado) ocupa espaços intergranulares. Mica I branca preenche microfraturas dispersas. I Calcita preenche raras microfraturas e vénulas.
(PONTO 4)	I	I	I	I	I	I
IP 10	I cinza-médio/ I orientada	I granoblástica eqüi- I granular orien- I tada/ I variável (0,3 a I 2,0 mm)	I calcita I opacos I quartzo I muscovita	95-100 I <5 I tr I tr I	I CALCITA MARMORE	I Rocha bastante deformada. Os cristais de carbonato acham-se I alongados segundo direção preferencial e frequentemente e- I xibem lamelas de geminação deformadas (encurvadas e/ou do- I bradas). Microcristais de opacos acham-se dispersos por to- I da rocha e geralmente formam filetes orientados concordan- I temente com sua estruturação. Raros grãos de quartzo e pla- I quetas de muscovita são observados.
(PONTO 4)	I	I	I	I	I	I
IP 11	I branco amareulado/ (PONTO 4) I maciça	I —	I calcita	100 I	MARMORE ONIX	I
(PONTO 6)	I	I	I	I	I	I
IP 12	I cinza-escuro/ I maciça	I granular microcris- I talina/ I 0,03 mm	I calcita I opacos I quartzo	100 I tr I tr I	I METACALCARIO	I Rocha apresentando grande homogeneidade granulométrica. Os I contatos entre os grãos acham-se ressaltados por minúscu- I los cristais opacos (ou inclusões opacas?) que ai se con- I centram. Raras vénulas submilimétricas, preenchidas por ma- I terial ligeiramente mais grosso, são observadas.
(PONTO 6)	I	I	I	I	I	I
IP 13	I cinza-avermelhado I a vermelho, com I vénulas brancas/ I brechóide	I granular microcris- I talina a granoblás- I tica/ I 0,05 a 0,1 mm; vê- I nulas: 0,5 a 3,0 mm	I calcita I quartzo I mica branca I óx./ hidróx. I ferro I clorita(?)	60-65 I 15 I MICA - QUARTZO - 15 I CALCITA MARMORE 5-10 I tr I	I	I O aspecto brechóide é dado por fragmentos rochosos, centi- I métricos e angulosos, ora carbonáticos granulares micro- I cristalinos, ora quartzosos (com menores quantidades de se- I ricita e hidróxidos de ferro), ora essencialmente sericiti- I cos. Os fragmentos estão separados por "vénulas" calci- I ticas brancas de granulação mais grossa ou por material I carbonático granular microcristalino impuro (com quartzo + I sericita e hidróx./óx. de ferro, de aparência fluidal, mos- I trando estruturação semelhante a acanamento gradacional. I Hidróxidos de ferro concentram-se nos contatos "vénulas"- I "fragmentos"; e estão preferencialmente associados aos I fragmentos enriquecidos em terrígenos.
(PONTO 6)	I	I	I	I	I	I
IP 14	I cinza-médio a es- I curo/ I maciça e vénulada	I granular macrocris- I talina a granoblás- I tica eqüigranular/ I 0,05 a 0,1 mm, lo- I calmente 0,5 mm	I calcita I quartzo I opacos I hidróx. ferro	100 I tr I tr I tr I	I CALCITA MARMORE	I Rocha constituída essencialmente por calcita eqüigranular I cortada por abundantes vénulas irregulares, de espessura I milimétrica, de carbonato com granulação mais grossa. Mi- I crocristais opacos dispersam-se por toda rocha.
(PONTO 6)	I	I	I	I	I	I
IP 15	I cinza-médio e bran- I co/ I irregularmente ban- I dada	I granoblástica in- I terlobada/ I variável: 0,03 a I 0,1 mm, 0,3 a 1,2 I mm e até 4,0 mm (PONTO 6) I (nas vénulas)	I calcita I dolomita I filossilicatos I (micasclorita) I rutilo I hidróx. ferro	95 I <5 I <5 I MAGNESIANO I tr I	I	I Filossilicatos (muscovita-sericita + clorita) estão preen- I chendo microdescontinuidades e, mais raramente, espaços in- I tergranulares. Vénula centimétrica de carbonato mais gros- I so corta a rocha. Hidróxidos de ferro impregnam os filossi- I licatos.
(PONTO 7)	I	I	I	I	I	I
AP 1	I cinza-médio e bran- I co/ I maciça e vénulada	I granoblástica iner- I gisgranular/ I 0,05 a 0,5 mm; ban- I das brancas: 0,1 a I 2,0 mm	I dolomita I opacos I hidróx. ferro	100 I tr I tr I	I DOLOMITA MARMORE	I Rocha essencialmente dolomítica cortada por vénulas brancas I de granulação ligeiramente mais grossa e de mesma composi- I ção. Microcristais opacos acham-se disseminados pela rocha.
(PONTO 7)	I	I	I	I	I	I
AP 2	I cinza-médio com I manchas e vénulas	I granoblástica/ I variável: de 0,2 a I 0,5 mm/ de 0,5 a I 1,0 mm/ de 1,0 a I 10,0 mm	I calcita I dolomita I mica branca I (+ talco?) I opacos	65 I 25-30 I DOLOMITA - CALCITA I MARMORE 5 I <5 I	I	I Rocha com aspecto brechóide fornecido por "fragmentos" cal- I cíticos, angulosos e centimétricos, em meio a dolomita gra- I noblástica e separados por vénulas dolomíticas brancas. I É constituída essencialmente por carbonatos em arranjo gra- I noblástico, dispostos em bandas irregulares e eqüigranula- I res diferenciadas entre si pela granulação. Naquelas dolo- I míticas, de granulação maior (cristais até subcentimétri- I cos), a mica branca e opacos ocupam espaços intergranula- I res. Abundantes microlitos opacos acham-se preferencialmen- I te associados àquelas com granulação mais fina (calcíticas).
(PONTO 7)	I	I	I	I	I	I

AP 3	I cinza-médio/ I macia	I granoblástica eqüi- I granular orientada/ I 0,1 a 0,2 mm	I calcita I quartzo I mica I pirita + opacos <5 I	90 I 5 I <5 I	I Cristais de calcita acham-se suborientados. Observa-se aca- I mamento, aparentemente reliquiar, definido por bandas enri- I quecidas em quartzo e muscovita isorientada, dispostas con- I cordantemente com a estruturação dos carbonatos; cristais I de pirita ai dispersos atingem até 0,5 mm. Fluorita e clo- I rita associam-se à pirita. I Micrólitos opacos distribuem-se por toda rocha, concentran- (PONTO 7)I I do-se preferencialmente nas bordas e contatos dos grãos.
AP 4	I cinza-claro esver- I deado/ I bandada	I granoblástica/ I 0,1 a 0,2 mm	I calcita I diopsídio 10-15 I I microclinio 5-10 I I escapolita 5-10 I	70 I 10-15 I 5-10 I	I Microclínio ocorre em pequenos grãos dispersos ou concen- I trados em bandas. Diopsídio apresenta-se freqüentemente co- I mo micropoiquiloblastos. Bandas finas constituidas por mi- I croclinio e poiquiloblastos de diopsídio e escapolita a- I cham-se intercaladas. Quartzo, em pequenos grãos, está es- I palhado na matriz calcítica.
AP 5	I cinza-médio esver- I deado/ I bandada	I granoblástica/ I 0,1 a 0,2 mm	I calcita I diopsídio 15-20 I I escapolita 5-10 I I microclinio 5-10 I	65-70 I 15-20 I 5-10 I	I O fino bandamento é devido às variações nas proporções re- I lativas dos constituintes principais. Escapolita freqüente- I mente forma micropoiquiloblastos.
(PONTO 3)I	I	I	I titanita I zoisita I quartzo	tr I tr I tr I	I
AP 6	I cinza-claro e bran- I co/ I bandada	I granoblástica/ I 0,05 a 0,3 mm	I calcita I diopsídio 20 I I microclinio 5 I I escapolita 5 I	70 I 20 I 5 I	I Rocha constituída por camadas centimétricas a decimétricas I de coloração cinza-claro, onde se alternam bandas subpara- I lelas, milimétricas a centimétricas, de coloração esverde- I ada. As camadas cinza-claro são compostas essencialmente I por calcite em agregado granoblástico fino, onde se distri- I buem agregados de diopsídio e poiquiloblastos de escapolit- I a alongados segundo a estruturação da roche; intersti- I cialmente ocorre microclinio. As bandas esverdeadas com- I põem-se de diopsídio, microclinio e quartzo em agregado I granoblástico muito fino. Escapolita preenche descontinui- I dades oblíquas à estruturação da rocha ou forma poiquilo- I blastos próximos ao contato com as camadas carbonáticas. (PONTO 3)I I
(PONTO 3)I	I	I	I titanita	tr I	I Cristais goticulares de titanita distribuem-se pela rocha.
AP 7	I cinza-claro/ I macia	I granoblástica/ I 0,3 mm, em média	I calcita I diopsídio 25 I I tremolita 10 I I clinozoisita 5 I I microclinio + 5 I	50 I 25 I 10 I 5 I	I Rocha composta principalmente por calcite e diopsídio em I agregado granoblástico eqüigranular fino, onde estão hete- I rogeamente dispersos cristais de tremolita, plaquetas ou I agregados de plaquetas de flogopita, clinozoisita e rara I escapolita. Microclinio, quartzo e algum plagioclásio ocu- I pam interstícios. Gotículas de titanita formam filetes sub- I paralelos que conferem estruturação à rocha.
(PONTO 3)I	I	I	I quartzo + I plagioclásio I escapolita <5 I I titanita <5 I I opacos tr I I flogopita tr I	I I I I I I	I
GP 1	I cinza-escuro/ I macia	I granoblástica poli- I gonal eqüigranular/ I 0,03 a 0,08 mm	I calcita I muscovita 1 CALCITA MARMORE I (+ clorita) 5 I	90-95 I 1 CALCITA MARMORE 5 I	I Micropoiquiloblastos de muscovita e cristais euédricos a I subédricos de pirita (ambos submilimétricos) ocorrem dis- I persamente. Quartzo ocupa espaços intergranulares.
(PONTO 8)I	I	I	I outros: <5 I I quartzo I I pirita I I rutile I	I I I I	I
GP 2	I cinza-escuro/ I macia	I granoblástica poli- I gonal/ I 0,03 a 0,15 mm, lo- I calmente até 0,3 mm	I dolomita I calcita 30 I I opacos (+ mat. I orgânica?) <5 I I filossilicatos <5 I	65 I 30 I I I I	I Rocha composta predominantemente por dolomita granoblástica I fina a média, disposta em porções irregulares ora cinzas I ora brancas; e "fragmentos" calcíticos angulosos, de cor I escura e granulação mais fina.
(PONTO 8)I	I	I	I quartzo tr I	I	I
GP 3A/ GP 3B	I cinza-escuro/ I macia	I granoblástica seri- I ada/ I 0,02 a 0,15 mm, lo- I calmente até 0,5 mm	I dolomita 95-100 I I outros: <5 I I filossilicatos I I ("sericitá" + I I clorita) I I pirita I I opacos I	I I I I I I	I Micrólitos opacos acham-se dispersos ou concentrados em fi- I letes, localmente com aspectos sugestivos de estilólitos. I Finas plaquetas suborientadas de filossilicatos (clorita I e, possivelmente, sericitá) encontram-se espalhadas na ma- I triz granoblástica. I Difere das amostras anteriores (GP 1 e GP 2) por apresentar I maior granulometria e textura interlobada (a seriada).
(PONTO 8)I	I	I	I	I	I

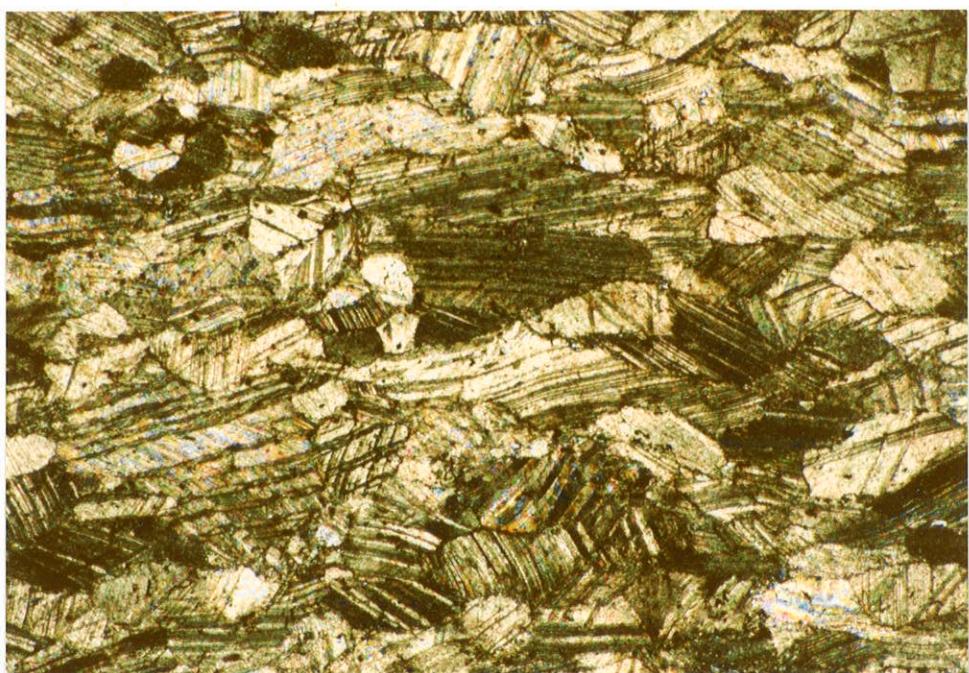


FIGURA 12 - Amostra IP 10. Calcita mármore. Aumento 38x. Nicóis cruzados.

Aspecto de textura granoblástica ineqüigranular orientada, com cristais de calcita exibindo geminações encurvadas.

As amostras coletadas nas proximidades do Granito Itaoca apresentam mineralogia diferente das demais rochas carbonáticas da unidade. Têm coloração cinza-claro esverdeado, estrutura bandada e granulação fina.

São compostas predominantemente de calcita (50-70%), com quantidades subordinadas de diopsídio, tremolita, microclínio e escapolita, dispostos em arranjo textural granoblástico poligonal, por vezes orientado. Quartzo, titanita, zoisita, flogopita e plagioclásio são acessórios.

O bandamento é definido por variações nas proporções relativas dos constituintes principais: calcita e diopsídio.

Escapolita em geral forma poiquiloblastos, associados às bandas diopsídicas.

Quartzo, plagioclásio e microclínio são observados preferencialmente junto às porções carbonáticas, na forma de grãos intersticiais ou agregados granoblásticos.

4.2.5 Formação Itaiacoca

As rochas da Formação Itaiacoca foram coletadas nas regiões de Itapeva, Itararé, Bom Sucesso e Ribeirão Branco, e equivalem respectivamente aos pontos 16 a 28 (Fig. 3). Suas principais características petrográficas e respectivos pontos de localização são apresentados na Tabela 6.

Os litotipos desta unidade geológica caracterizam-se, nas áreas pesquisadas, pela predominância de metadolomitos de coloração cinza-claro a médio, granulação fina e aspecto freqüentemente brechóide conferido por abundantes vênulas ou microfraturas irregulares também dolomíticas.

Em região próxima à localidade de Bom Sucesso este aspecto brechóide é fornecido por porções decimétricas de rocha dolomítica cortadas ou envolvidas por material escuro, usualmente acompanhado de talco (Fig. 13).

Petrograficamente, os metadolomitos mostram arranjo textural predominantemente granular cripto a microcristalino, localmente granoblástico, com granulação muito fina variando de 0,01 a 0,2 mm, podendo chegar a 1,0 mm, em média, no material de preenchimento de vênulas. Compõem-se de dolomita (85-100%) quase sempre acompanhada de pequenas quantidades de quartzo (até 5%) (por vezes com sílica microcristalina associada), e mais raramente de filossilicatos (talc, mica branca, clorita magnesiana) e rutilo.

Vênulas ou microfissuras também são preenchidas por dolomita granoblástica, subcentimétrica a centimétrica, localmente com hábito radiado.

Quartzo tende a formar agregados lenticulares, por vezes dobrados, com extinção ondulante e bordas de subgrãos; outras vezes preenchem fraturas ou vênulas.

Talc, quando existente, forma plaquetas submilimétricas, suborientadas, dispersas na dolomita; ou agregados ocupando bolsões e descontinuidades ou, ainda, intimamente associados às estruturas oolíticas.

Algumas amostras contém estruturas estromatolíticas (TE 2A, TA 15), percebidas ao microscópio somente pela alternância de lâminas granobláticas, ora mais finas ora mais grossas.

TABELA 6 - Descrição petrográfica de litotipos carbonáticos da Formação Itaiacoca.

AMOSTRA/ LOCALIZ.	COR/ESTRUTURA	TEXTURA/ GRANULOMETRIA	MINERALOGIA	CLASSIFICAÇÃO PETROGRÁFICA	OBSERVAÇÕES
TA 1 (PONTO 17)	I branco-acinzentado/ I macia a bandada	I granular cripto a/ I microcristalina/ I calmente 0,2 mm	I dolomita 90-95 I I quartzo + si- I 0,01 a 0,02 mm, lo- I lica microcrys- I talina 5 I I mica branca + I clorita mag- I nesiana <5 I I rutilo tr I	I METADOLOMITO	I Vénulas ou lentes de espessura submilimétrica a milimétrica, constituídas por carbonato, quartzo e mica + clorita em proporções variadas, cortam a rocha.
TA 2 (PONTO 17)	I branco/ I macia	I granular microcrys- I talina a granoblás- I tica/ I variável de 0,01 a I 0,3 mm; em média I 0,05 mm	I dolomita 85 I I calcita 15 I I quartzo tr I I	I METADOLOMITO CAL- I CITICO	I Quartzo é localmente observado, preenchendo vénulas. I Dolomita e calcita distribuem-se em bandas irregulares de espessura centimétrica.
TA 3 (PONTO 21)	I cinza-claro com vê- I nulas cinza-escuro/ I macia, irregular- I mente bandada	I granular microcrys- I talina/ I 0,02 a 0,07 mm, lo- I calmente 0,2 mm	I dolomita 100 I	I METADOLOMITO	I Rocha constituída essencialmente por dolomita granular microcristalina, com lentes esparsas (milimétricas a centimétricas) de dolomita mais grossa e com hábito radiado.
TA 4 (PONTO 24)	I cinza-médio com vê- I nulas brancas/ I "brechóide" e fra- I turada	I granular microcrys- I talina/ I em média 0,02mm; e I 0,5 a 1,0 mm nas vê- I nulas	I dolomita 100 I I METADOLOMITO	I METADOLOMITO	I O aspecto brechóide é conferido por porções (fragmentos?) angulosas de dolomita microcristalina, envoltas por dolomita mais grossa, prismática, com hábito radiado.
TA 5 (PONTO 24)	I cinza-claro e cin- I za-médio/ I bandada e fratura- I da	I granular microcrys- I talina a granoblás- I tica/ I 0,01 a 0,05 mm; e I 0,2 a 1,5 nas vê-	I dolomita 100 I I METADOLOMITO	I METADOLOMITO	I Rocha mineralogicamente semelhante à TA 4, porém apresenta granulometria pouco menor e matriz com aspecto turvo. I É cortada por abundantes vénulas irregulares e sem padrão definido, também dolomíticas, que localmente conferem aspecto brechóide à rocha.
TA 6 (PONTO 24)	I cinza-escuro/ I irregularmente ban- I dada	I granular microcrys- I talina a granoblás- I tica/ I 0,01 a 0,02 mm; e I 0,1 a 0,15 nas vê- I nulas	I calcita 90 I I quartzo 5-10 I I pirita I (+ opacos) <5 I I mica branca I I (+talco?) tr I I hidróx. ferro tr I	I METACALCARIO	I A estrutura bandada é dada, ao microscópio, pela alternância de lâminas ou lentes de material carbonático granoblástico mais grosso. Opacos formam filetes subparalelos e espirais estruturados; às vezes estão parcialmente substituídos por hidróxidos de ferro.
TA 7 (PONTO 23)	I cinza-claro/ I macia e fratureada	I granular microcrys- I talina / I em média 0,1 mm	I dolomita 100 I I quartzo tr I	I METADOLOMITO	I —
TA 8 (PONTO 25)	I cinza-claro/ I pisolítica e bre- I chóide	I granular cripto a/ I microcristalina e/ I granoblástica/ I 0,01 a 0,2 mm, lo- I calmente <0,01 mm	I dolomita 95-100 I I quartzo <5 I	I METADOLOMITO	I Localmente são observadas concentrações ovaladas (óclitos e pisólitos) e milimétricas (até 2 mm), de dolomita cripto-cristalina, dispersas em matriz predominantemente microcristalina. Quartzo ocupa espaços intergranulares. I Observa-se também, ao longo de descontinuidade, porção brechóide caracterizada por "fragmentos" carbonáticos angulosos (0,5 a 1,5 mm) dispostos em dolomita cripto a microcristalina. I Localmente, dolomita granoblástica ocupa bolhas.
TA 9A/ TA 9B (PONTO 16)	I cinza-escuro/ I macia	I granular cripto a/ I microcristalina e/ I granoblástica nas. I vénulas/ I 0,025 a 0,1 mm	I dolomita 100 I I rutilo tr I	I METADOLOMITO	I Rocha formada essencialmente por dolomita muito fina cortada por vénulas e microfraturas preenchidas por dolomita granoblástica de granulação fina a média. I As vénulas acham-se deslocadas ou cortadas por abundantes microfraturas também preenchidas por carbonato.

TA 10	I cinza-claro a cin- za-esbranquiçado/ oolítica e pisoli- tica	I granular cripto a microcristalina, localmente grano- blástica/ <0,01 a 0,3 mm	I dolomita quartzo hidróx. e/ou óx. ferro	95-100 I <5 I tr I	METADOLOMITO	I Rocha composta essencialmente por dolomite granoblástica fina, apresentando estruturas elípticas e ovaladas (óli- tos e pisólitos), com 3 a 6 mm, mostrando laminacões inter- nas concêntricas cripto a microcristalinas. Quartzo, em grãos submilimétricos a milimétricos e com ex- tincão ondulante, geralmente ocorre formando agregados ir- regulares. Fraturas estão preenchidas por hidróxidos e/ou óxidos de ferro e também por carbonato.
(PONTO 22)	I	I	I	I	I	I
TA 11	I cinza com vénulas brancas/ maciça	I granular cripto a microcristalina/ 0,005 a 0,05 mm	I dolomita quartzo	95 I <5 I	METADOLOMITO	I Rocha bastante deformada e microfraturada. São comuns lentes ou vénulas quartzosas fortemente dobra- das. Quartzo exibe forte extinção ondulante e bordas de subgrãos.
(PONTO 20)	I	I	I	I	I	I
TA 12A/ TA 12B	I cinza-claro/ brechóide	I granular cripto- cristalina a cris- taloblástica/ 0,01 a 1,5 mm	I dolomita hidróx. e/ou óx. ferro	100 I I tr I	METADOLOMITO	I Rocha formada por dolomite criptocristalina, em meio à qual distingue-se carbonato granoblástico arranjado caoticamente em bolsões, lentes ou fraturas. Este material passa abrupta- mente para outro, que consiste de carbonato turvo, lame- lar ou fibro-radiado, cripto a microcristalino e exibindo estrutura coloidal, sobrecrecido segundo estruturas irre- gulares a ovaladas e milimétricas a centimétricas preenchi- das por cristais maiores, granoblásticos e limpidos. Fraturas de espessura milimétrica cortam as estruturas.
(PONTO 20)	I	I	I	I	I	I
TA 13A/ TA 13B/ TA 17B	I cinza-escuro a cin- za-claro/ oolítica e pisoli- tica	I granoblástica e cristaloblásticas/ <0,01 a 1,5 mm	I dolomita mica branca quartzo (+ si- lica microcr.) hidróx. e/ou óx. ferro	90 I I 5-10 I <5 I I tr I	METADOLOMITO	I Rocha constituída por agregados de dolomite microcristalina a granoblástica, compondo estruturas oolíticas e pisóliti- cas, medindo 1,5 a 3,5 mm. Nestas estruturas, geralmente ocorre uma fina camada envol- tária de carbonato cripto a microcristalino e camadas con- cêntricas que gradam para agregados granoblásticos nos nú- cleos. A matriz presente entre as estruturas é relativamen- te turva em relação ao material mais grosso. Quartzo granoblástico também pode, localmente, ocupar o nú- cleo das estruturas.
(PONTO 20)	I	I	I	I	I	I
TA 14	I cinza-escuro a cin- za-claro/ pisolítica	I granoblástica e cristaloblástica/ <0,01 a 1,5 mm	I dolomita quartzo hidróx. e/ou óx. ferro	100 I tr I I tr I	METADOLOMITO	I Rocha apresentando abundantes estruturas circulares a ova- ladas, compondo pisólitos, medindo entre 2 e 5 mm, formadas por dolomite granoblástica fina em meio a dolomite crista- lina com hábito radiado e freqüentemente geminada.
(PONTO 20)	I	I	I	I	I	I
TA 18	I cinza-claro com estruturas ovala- das cinza-escuro/ oolítica e pisoli- tica	I granular microcrys- talina/ 0,03 a 0,2 mm	I dolomita talco quartzo	60 I 35 I 5 I	TALCO - DOLOMITA MARMORE	I Rocha composta por estruturas circulares ou ovaladas (óli- tos e/ou pisólitos), com 3 a 6 mm, formados por láminas concêntricas, submilimétricas, de dolomite granular cripto- cristalina bastante turva (grafita? matéria carboasa?) e geralmente com dolomite granular cripto a microcristalina, limpida, nos núcleos. Dolomite granular microcristalina, geralmente com hábito radiado e freqüentemente romboédrico está cimentando estas estruturas. Agregados de finas plaquetas de talco são observadas tanto no interior das estruturas como junto ao "cimento".
(PONTO 20)	I	I	I	I	I	I
TA 23	I cinza-rosado a avermelhado/ bandada e laminada	I granular micro- cristalina/ 0,02 a 0,8 mm	I dolomita clorita quartzo hidróx. ferro	70 I 15 I 15 I tr I	QUARTZO - CLORITA - DOLOMITA MARMOR	I Abundantes plaquetas suborientadas de clorita estão disper- sas na matriz dolomítica granular microcristalina. O bandamento é conferido por láminas subparalelas, de es- pessura submilimétrica a milimétrica e granulação mais fi- na, intercaladas neste material; estão compostas por dolo- mite e agregados cloríticos fortemente impregnados por hi- droxídos de ferro.
(PONTO 20)	I	I	I	I	I	I
TA 26A	I cinza-claro/ brechóide	I granular micro- cristalina/ 0,02 a 0,08 mm	I talco dolomita calcita quartzo	70 I 20-25 I 5 I <5 I	DOLOMITA - TALCO "XISTO"	I Rocha brechóide formada por "fragmentos" angulosos, milimé- tricos a subcentimétricos, de dolomite cripto a microcrys- talina dispostos em meio a finíssimos agregados de plaque- tas de talco. Nas bordas dos "fragmentos" são comuns cris- tais maiores, por vezes romboédricos, de dolomite.
(PONTO 18)	I	I	I	I	I	I

TA 27B	I cinza-claro e ver-	I granular cripto a	I dolomita	85-90 I.	I 0 material aqui analisado constitui possíveis fraturas ou
	I melho claro/	I microcristalina a	I calcita	10 I CALCITA - DOLOMITA	I vénulas que cortam rocha dolomítica maciça, cinza-claro.
	I bandada e brechada	I granoblástica/	I quartzo	<5 I "MARMORE"	I No contato rocha "vénula" ocorrem finíssimas lâminas alter-
	I 0,002 a 0,2 mm,	I hidróx. ferro	tr I		I nadadas ora cinza mais clara (granulometria mais grossa) e
	I localmente até	I			I com dolomita mostrando cristalização prismática, em palha-
	I 1,2 mm	I			I da, ora cinza mais escuro (granulometria mais fina).
	I	I			I Para o centro, estas estruturas são ocupadas por dolomita e
	I	I			I calcita, de granulação variável, em arranjo microcristalino
(PONTO 18)I	I	I			I (calcita predominante) a granoblástico (dolomita predomi-
					I nante) e com intensa pigmentação por hidróxidos de ferro.
TA 29A	I cinza-claro e cin-	I granular cripto a	I dolomita	100 I	I
I za-escuro/	I microcristalina e	I		I METADOLOMITO	I Rocha apresentando bandamento irregular devido a lâminas
I irregularmente	I cristaloblástica/	I		I	I alternadas compostas por dolomita ora cripto ora microcrys-
I bandada	I 0,002 a 0,2 mm	I		I	I talina, com boiões ou lentes esparsas de dolomita crista-
I	I	I		I	I loblástica.
I	I	I		I	I Este material passa abruptamente para outro, bastante seme-
I	I	I		I	I lhante, só que com estruturação convoluta, onde são notadas
I	I	I		I	I estruturas irregulares "grosso modo" ovaladas de dolomita
(PONTO 19)I	I	I		I	I criptocristalina nas bordas, mais turvas, e cristaloblásti-
				I	I ca nos núcleos.
TB 1	I cinza-claro e cin-	I granular cripto a	I dolomita	95-100 I	I
I za-médio/	I microcristalina e	I quartzo	<5 I METADOLOMITO	I Rocha composta por dolomita de granulação muito fina e va-	
I irregularmente ban-	I granoblástica/	I		I	I rável, cortada por abundantes vénulas irregulares de gra-
I dada e venulada	I 0,005 a 0,05 mm,	I		I	I nulação média, as quais podem apresentar sua porção inter-
I	I localmente até	I		I	I na preenchida por quartzo de mesma granulometria.
(PONTO 27)I	I 0,8 mm	I		I	I Quartzo exibe forte extinção ondulante e bordas de sub-
				I	I grãos.
TB 2A	I cinza-claro e cin-	I granular cripto a	I dolomita	90 I	I
I za-médio/	I microcristalina e	I quartzo	10 I METADOLOMITO	I Rocha mostrando estruturação caracterizada, ao microscópio,	
I laminadada	I granoblástica/	I		I	I por lâminas irregulares, submilimétricas a milimétricas,
I	I <0,01 a 0,2 mm	I		I	I ora mais finas (0,002 - 0,03 mm) ora mais grossas (0,004 -
I	I	I		I	I 0,15 mm). Dolomita também forma lentes concordantes.
I	I	I		I	I Microfraturas cortam obliqua ou perpendicularmente as es-
(PONTO 28)I	I	I		I	I truturas, e estão preenchidas por quartzo e subordinada-
				I	I mente dolomita.
RB 1	I cinza-esverdeado	I granoblástica a	I calcita	45-50 I	I
I claro a escuro/	I granolepidoblásti-	I dolomita	30 I QUARTZO - MUSCOVI-	I Rocha formada por lentes e camadas irregulares com granulo-	
I bandada e venulada	I ca/	I muscovita	10-15 I TA - DOLOMITA -	I metria ora mais fina, ora mais grossa. Plaquetas de musco-	
I	I 0,02 mm e 0,07 a	I quartzo	10 I CALCITA MARMORE	I vita tendem a se concentrar nas bandas mais finas (dolomi-	
I	I 0,15 mm	I opacos	tr I	I ticas) e quartzo nas mais grossas (calcíticas). Os minerais	
I	I	I		I acham-se fortemente orientados segundo a estruturação da	
I	I	I		I rocha, que está dobrada.	
(PONTO 26)I	I	I		I Vénulas calcíticas (0,2 a 0,4 mm) cortam a rocha.	
RB 2	I cinza-alaranjado	I granoblástica a	I calcita	50 I	I
I e castanho/	I granolepidoblásti-	I dolomita	25 I QUARTZO - DOLOMI-	I Rocha semelhante à RB 1. A estrutura bandada é caracteriza-	
I bandada	I ca/	I quartzo	I TA - CALCITA MAR-	I da por lâminas e camadas subparalelas compostas ora por	
I	I 0,05 a 0,1 mm	I (+ feldspato?)	15 I MORE	I calcita, quartzo e algum plagioclásio, ora por dolomite,	
I	I	I muscovita	I	I quartzo e filosilicatos isorientados. Nestas últimas os	
I	I	I (+ clorita)	10 I	I grãos de carbonato acham-se intensamente salpicados por hi-	
I	I	I hidróx. ferro	tr I	I dróxidos de ferro.	
I	I	I		I Abundantes vénulas irregulares, milimétricas a centimétrti-	
(PONTO 26)I	I	I		I cas, estão preenchidas por caicita e, menos comumente, por	
				I dolomita.	
RB 3	I cinza-claro (A) e	I granular micro-	I calcita	65 I	I
I cinza-escuro (B)/	I cristalina (A) e	I dolomita	15 I QUARTZO - DOLOMI-	I Rocha bastante deformada e dobrada mostrando estrutura ban-	
I bandada e dobrada	I granoblástica (B)/	I quartzo	15 I TA - CALCITA MAR-	I dada caracterizada pela alternância de camadas ora cinza-	
I	I <0,02 mm (A) e	I fluorita	5 I MORE	I escuro, essencialmente dolomíticas, ora cinza-claro, com-	
I	I 0,05 a 0,2 mm (B)	I	I	I postas predominantemente por calcita e subordinadamente por	
I	I	I	I	I quartzo fino (0,05 a 0,2 mm). As camadas cinza-escuro apre-	
I	I	I	I	I sentam estratificação definida por lâminas carbonáticas ora	
I	I	I	I	I cripto ora microcristalina.	
I	I	I	I	I Abundantes microfraturas cortam irregularmente a rocha. Es-	
I	I	I	I	I tão preenchidas por calcita com granulometria média de 0,5	
(PONTO 26)I	I	I	I	I mm; associadamente ocorre fluorita, preferencialmente nas	
				I bandas cinza-escuro.	

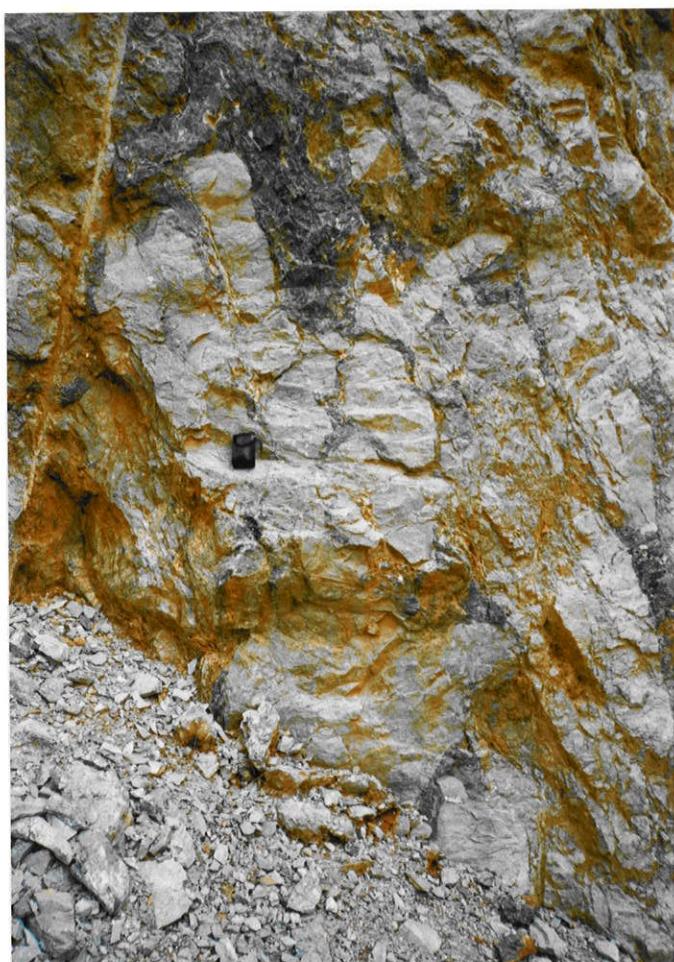


FIGURA 13 - Rocha dolomítica, da região de Bom Sucesso (Ponto 19), cortada por material escuro também dolomítico, usualmente acompanhado de abundante talco.

Macroscopicamente, a amostra TE 2A (quartzo metadolomito) exibe estrutura estromatolítica, na forma de domo construído por sucessões de lâminas de espessuras centimétricas, curvas, ora cinza-claro, ora cinza-médio que podem atingir até 30 cm de largura (Fig. 14); em afloramento mostram formas colunares aproximadamente retas, contíguas.

A amostra TA 15 (metadolomito) exibe uma homogênea alternância de lâminas curvas, milimétricas (Fig. 15), mas as reduzidas dimensões da amostra não permitem informações acerca da sua continuidade.

Uma das feições mais notáveis nesta unidade, principalmente em amostras coletadas nas proximidades de Bom Sucesso, é a presença de abundantes estruturas circulares a ovaladas, milimétricas (até 5 mm de diâmetro) configurando ólitos e pisólitos.



FIGURA 14 - Estrutura estromatolítica - amostra TE 2A, Ponto 28 (Pedreira Votorantim - Itapeva).



FIGURA 15 - Estrutura estromatolítica - amostra TA 15, Ponto 18 (Pedreira Cal Sinhá, norte de Bom Sucesso).

São constituídas por dolomita e apresentam, ao microscópio, estruturação interna concêntrica, por vezes com estruturas de sobrecrecimento e meia lua.

Mostram, comumente, finas laminationes concêntricas de carbonato cripto a microcristalino, que em parte das amostras pode gradar para agregados granoblásticos, mais límpidos e de granulação mais grossa, nos núcleos. Outros destes corpos são formados quase que exclusivamente por carbonato granoblástico. A Figura 16 (a, b, c, d) ilustra estas feições.

O material "cimentante" pode ser ou dolomita criptocristalina, turva, ou dolomita de granulação média, limpida, granoblástica, freqüentemente com hábito radiado.

Hachiro et al. (1992) distinguem, nestas amostras, seis tipos morfológicos diferentes. As microestruturas internas dos óides, predominantemente concêntricas, sugerem uma formação em ambientes marinhos de águas rasas e agitadas, comumente encontradas em barras de praias voltadas para mar aberto. O litoral raso pode ser inferido pela presença de sobrecrecimento de franjas fibrosas (Fig. 16 a e b), típicas de zonas marinhas vadas de plataforma.

Litotipos essencialmente calcários foram amostrados na região de Ribeirão Branco. São formados basicamente por calcita (50-90%) e dolomita (0-30%), com quantidades subordinadas de quartzo (5-15%), filossilicatos (mica branca, muscovita, clorita e possivelmente talco) (até 10%) e opacos (pirita e outros). Fluorita foi observada em uma amostra (RB 3). Estes minerais se arranjam em textura granoblástica fina (0,05-0,2 mm), por vezes granolepidoblástica.

As rochas calcárias da Formação Itaiacoca são bandadas, o que é demonstrado microscopicamente pela alternância de lentes ou camadas irregulares ora mais finas, ora mais grossas.

Os filossilicatos tendem a se concentrar nas bandas granulometricamente mais finas (predominantemente calcíticas) ficando o quartzo reunido nas mais grossas (predominantemente dolomíticas).

Fluorita, juntamente com a calcita, preenche microfraturas que cortam irregularmente as rochas.

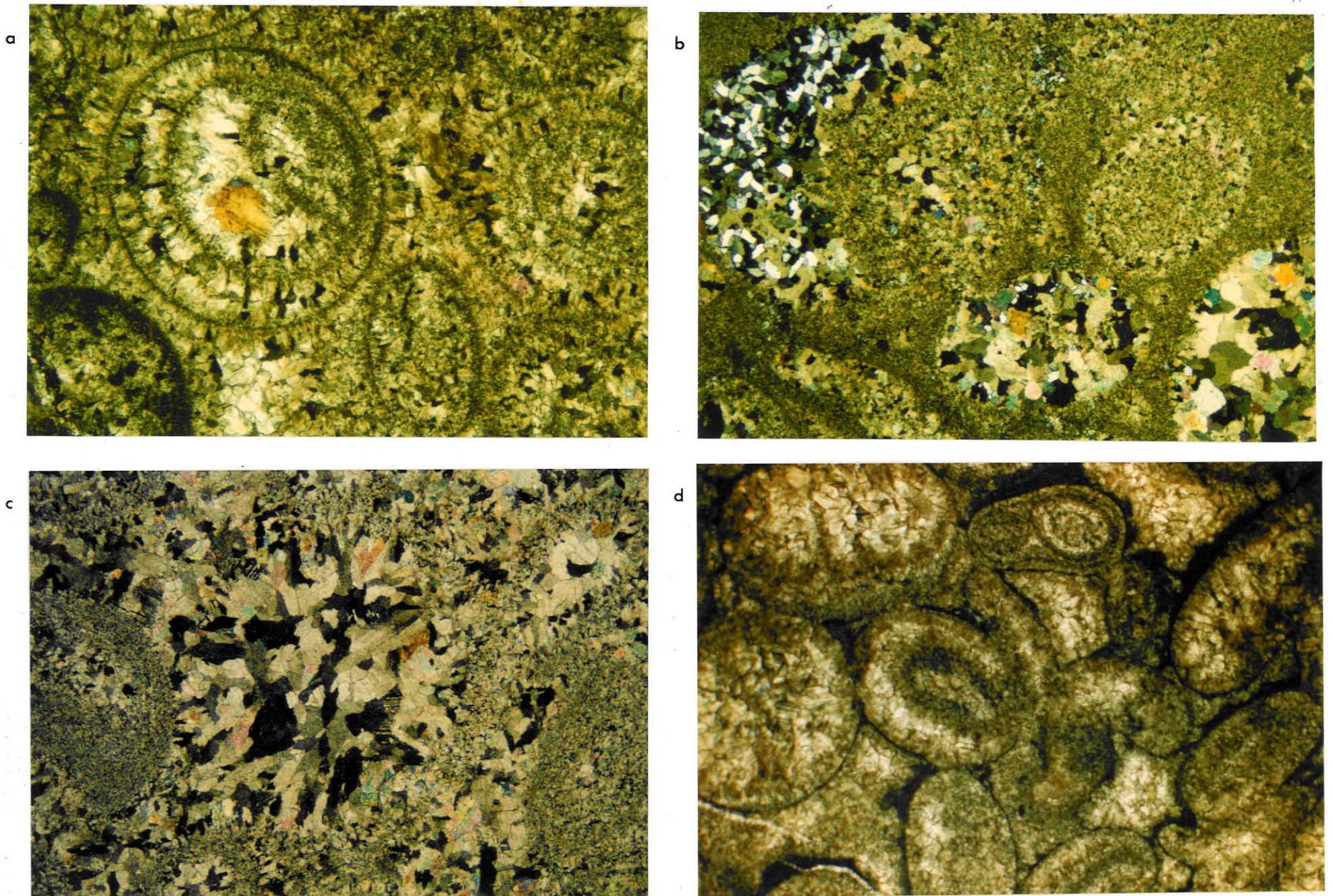


FIGURA 16 - Estruturas oolíticas e pisolíticas em metadolomitos da Formação Itaiacoca, na região de Bom Sucesso. (16a = am. TA 12B; 16b = am. TA 14A; 16c = am. TA 14B; 16d = am. TA. 17B. Aumento 15x e nicóis cruzados, exceto a Fig. 16d.

4.2.6 Grupo São Roque

No âmbito do Grupo São Roque foram amostrados litotipos em três regiões: Salto de Pirapora, Pirapora do Bom Jesus e Cajamar, que equivalem aos pontos 29 a 34 (Fig. 4). A descrição petrográfica destes litotipos, e respectivos pontos de localização, encontram-se na Tabela 7.

Na região de Pirapora do Bom Jesus ocorrem predominantemente rochas de composição dolomítica, com coloração cinza-claro a médio e estrutura maciça a irregularmente bandada e "brechóide". São compostos essencialmente por dolomita (~95%) com pequenas proporções de quartzo e calcita (<5%) e raros cristais de minerais opacos arranjados segundo textura granular microcristalina a granoblástica poligonal ineqüigranular (0,02 até 0,8 mm).

Quartzo pode ser encontrado em fraturas, bolsões ou espaços intergranulares.

Estruturas estromatolíticas (amostras BJ 8A, BJ 12) foram notadas nas pedreiras Cosipa e Lolli. Na primeira, os estromatólitos são metadolomitos puros, com estruturação laminada convexa, de espessura submilimétrica a milimétrica, com cerca de 10 cm de largura, mostrando alternadamente cores cinza-escuro e branca (Fig. 17).

Na pedreira Lolli são quartzo metadolomitos de cor branco-amarelada, com estruturação pouco nítida fornecida pela alternância irregular de lâminas convexas milimétricas a centimétricas (Fig. 18).

Algum talco pode ser observado na pedreira Cosipa. Suas lâminas formam agregados dispostos ao longo de descontinuidades da rocha dolomítica.

Nas proximidades de Salto de Pirapora predominam rochas calcárias, de coloração cinza-médio a cinza-escuro, em geral venuladas. Calcita perfaz 85 a 100% do volume da rocha, enquanto dolomita, quartzo, mica branca e opacos (sulfetos) chegam, em conjunto, até 15%. O arranjo textural varia de granular microcristalino a granoblástico, com grãos apresentando 0,03 a 0,15 mm e 0,1 a 0,8 mm, respectivamente.

TABELA 7 - Descrição petrográfica de litotipos carbonáticos do Grupo São Roque.

ANOSTRA/ LOCALIZ.	COR/ESTRUTURA	TEXTURA/ GRANULOMETRIA	MINERALOGIA	CLASSIFICAÇÃO PETROGRÁFICA	OBSERVAÇÕES
BJ 1/	cinza-claro/	granular microcris- talina a granoblás- tica/	dolomita quartzo 0,02 a 0,05 mm, lo- calmente até 0,4 mm	95 I <5 I	Rocha com grande variação granulométrica, mostrando bolsões de carbonato granoblástico em meio a carbonato de granulação fina (microcristalino).
BJ 4A/	maciça	talina a granoblás- tica/	calcita quartzo	<5 I	Quartzo granoblástico ocorre em lentes e filetes dispersos.
BJ 7					Calcita está preenchendo microfraturas ou vénulas.
(PONTO 33)					
BJ 2	cinza-claro a mé- dio/ irregularmente ban- dada	granoblástica po- ligonial ineqüigra- nular/	dolomita calcita quartzo opacos hidróx. ferro	95 I <5 I <5 I tr I tr I	Quartzo ocorre preenchendo fraturas, bolsões ou espaços intergranulares.
(PONTO 32)					
BJ 10	cinza-claro com manchas cinza-es- curo/ irregularmente ban- dada	granoblástica po- ligonial ineqüigra- nular/	dolomita quartzo 0,03 a 0,8 mm	95 I <5 I	I é formada essencialmente por dolomita granoblástica ineqüigranular, cujo aspecto macroscopicamente manchado, ora cinza-claro ora cinza-escuras, é devido a zonas granulometricamente distintas, ora mais grossas (0,04 - 0,8 mm) ora mais finas (0,005 - 0,1 mm), respectivamente. I Raros grãos de quartzo estão dispersos neste material.
(PONTO 31)					
BJ 12/	cinza-escuras com manchas brancas/	granoblástica ine- qüigranular/ laminada	dolomita clorite mag- nesiana pirita	95 I I <5 I tr I	Rocha mostrando bandas irregulares, alternadas, de dolomita granoblástica ora mais fina ora mais grossa. Clorite magnesiana ocupa pequenos bolsões ou descontinuidades, às quais localmente associa-se pirita.
(PONTO 31)					
SP 1	cinza-médio/ maciça e venulada	granular microcris- talina a granoblás- tica/	calcita dolomita(?) outros: quartzo opacos mica branca	95 I <5 I <5 I I I	Abundantes micrólitos opacos (grafita?) distribuem-se por toda rocha e tendem a se concentrar nas bordas dos grãos. Localmente ocorrem vénulas, de espessura submilimétrica, de carbonato granoblástico mais grosso que o da "matriz".
(PONTO 34)					
SP 2	cinza-médio/ maciça e venulada	granoblástica equi- granular, local- mente orientada/ média	calcita dolomita opacos (piri- ta e outros) opacos	95-100 I <5 I I tr I	Opacos ocorrem em filetes irregulares associados a carbonato de granulação mais fina, ou na forma de micrólitos dispersos por toda rocha. Algumas vénulas com carbonato mais grosso são observadas.
(PONTO 34)					
SP 3	cinza-médio/ maciça e venulada	granoblástica ori- entada a granular microcristalina/ média	calcita quartzo dolomita muscovita opacos	85-90 I 5 I <5 I <5 I <5 I	Rocha semelhante à SP 2, porém mostrando palhetas de muscovita e grãos de quartzo dispersos em carbonato granoblástico a granular microcristalino suborientado e com grande quantidade de micrólitos opacos associados. Está em contato com material também carbonático bastante deformado e com grande variedade textural e granulométrica; quartzo está associado às porções mais grossas.
(PONTO 35)					
CJ 1	cinza-escuras/ maciça e venulada	granoblástica equi- granular/ 0,1 mm, em média	dolomita quartzo hidróx. ferro	95-100 I <5 I tr I	A rocha é cortada por inúmeras vénulas irregulares, de espessura submilimétrica, preenchidas por quartzo e carbonato. São notadas pela sua limpidez em relação ao restante da rocha que é turva por micrólitos opacos.
(PONTO 29)					
CJ 2	cinza-escuras/ maciça e venulada	granular microcris- talina a granoblás- tica/	dolomita quartzo opacos	95-100 I <5 I tr I	A rocha é cortada por vénulas ou lentes com carbonato de granulação mais grossa e/ou quartzo granoblástico fino.
(PONTO 29)					
CJ 3	cinza-médio e cin- za-claro/ bandada	granular microcris- talina a granoblás- tica/ 0,02 a 0,08 mm	dolomita argilominer- ais + clori- ta magnesiana quartzo leucoxénio + anatásio mica branca pseudom. limoníticos	90-95 I I <5 I <5 I I I I I tr I tr I tr I	A estruturação é definida pela alternância de láminas ou camadas com granulações diferentes. I observado o contato com camada de granulação pouco mais grossa (0,1 mm, em média) apresentando abundantes estruturas ovaladas de carbonato microcristalino (de natureza não identificada) e quartzo e argilominerais ocupando espaços intergranulares ou descontinuidades. No contato há uma fina lámina silto-argilosa, com abundante leucoxénio associado.
(PONTO 29)					

CJ 4	I cinza-médio/ I maciça, levemente I orientada	I granular cripto a I microcristalina/ I 0,005 a 0,04 mm	I calcita I dolomita I opacos I quartzo I mica branca	90 I 5-10 I <5 I tr I tr I	METACALCARIO	I Rocha granulometricamente homogênea, cortada por vénulas e/ I ou fraturas preenchidas por calcita granoblástica mais I grossa (0,04 mm). I Os minerais opacos formam estruturas estilolíticas. I Abundantes micrólitos opacos distribuem-se por toda rocha.
(PONTO 29)I	I	I	I	I	I	I
CJ 5	I cinza-médio a es- I curo/ I maciça e venulada	I granular microcri- I talina/ I 0,02 a 0,08 mm	I calcita I fluorita I opacos I quartzo	95 I <5 I <5 I tr I	METACALCARIO	I Fluorita e calcita de granulação pouco mais grossa ocorrem I em vénulas ou bolsões. Microcristais opacos acham-se dis- I seminados por toda rocha e, por vezes, formam estruturas I estilolíticas.
(PONTO 30)I	I	I	I	I	I	I
CJ 6	I cinza-médio a es- I curo/ I maciça e venulada	I granular microcri- I talina/ I 0,02 a 0,04 mm, em I média	I calcita I dolomita I opacos + I quartzo I flogopita	80-85 I 15 I I <5 I tr I	METACALCARIO DO- LOMITICO	I Rocha muito semelhante a CJ 5, diferindo principalmente pe- I la ausência de fluorita.
(PONTO 30)I	I	I	I	I	I	I
CJ 7A	I cinza-escuras/ I maciça e venulada	I granoblásticas po- I ligonal equigrá- I nular/ I 0,04 a 0,08 mm	I dolomita I outros: I quartzo + I silíca mi- I crocristalina I mica branca + I clorita mag- I nesiana I argilominerais I + hidróx. I ferro	95-100 I <5 I I I I I I I I I	DOLOMITA MARMORE	I A rocha é cortada por inúmeras vénulas, de espessura submi- I limétrica a milimétrica, de carbonato de granulação mais I grossa (até 0,5 mm). Provavelmente relacionado a evento de- I formacional posterior, observa-se fraturamento que corta e I desloca as vénulas anteriores. A estas fraturas se associam I quartzo, filosilicatos e argilominerais + hidróxidos de I ferro. Algumas vénulas, percoladas por hidróxidos de ferro, I apresentam aspecto brechado, provavelmente devido a proce- I sos de dissolução.
(PONTO 30)I	I	I	I	I	I	I
CJ 7B	I vermelho-acinzen- I tado/ I maciça e fraturada	I granular cripto- I cristalina a grano- I blástica/ I 0,01 a 0,1 mm	I dolomita I quartzo + I silíca mi- I crocristalina I calcita I argilominerais I + hidróx. I ferro	90-95 I I I <5 I <5 I I I <5 I	DOLOMITA MARMORE	I Nas proximidades da amostra CJ 7A foi coletada outra, de co- I loração vermelho-acinzentado, cortada por abundantes micro- I fraturas irregulares e sem padrão definido, preenchidas por I calcita microgranular e quartzo e/ou silíca microcrista- I lina. É composta essencialmente por romboedros de dolomita I dispostos em dolomita criptocristalina, com hidróxidos de I ferro e argilominerais associados.
(PONTO 30)I	I	I	I	I	I	I
CJ 8	I cinza-escuras/ I maciça e venulada	I granoblástica poli- I gonal equigranular/ I 0,05 a 0,1 mm, em I média	I dolomita I opacos	100 I tr I	DOLOMITA MARMORE	I A rocha localmente apresenta aspecto brechado, fornecido I por porções irregulares ou vénulas com carbonato cripto- I cristalino dispostas entre cristais ou agregados de cris- I talis de granulação mais grossa. São observados romboedros I esparsos de dolomita. Opacos formam filetes irregulares. I Micrólitos opacos podem ser observados nas bordas de cris- I talis de dolomita.
(PONTO 30)I	I	I	I	I	I	I
CJ 9	I cinza-escuras/ I maciça e venulada	I granular microcri- I talina/ I 0,02 mm, em média	I calcita I dolomita I opacos (piri- ta e outros)	70-75 I 25 I <5 I	METACALCARIO DO- LOMITICO	I Inúmeras vénulas ou microfraturas de espessura submilimé- I trica a milimétrica cortam a rocha; estão preenchidas por I carbonato mais grosso (até 0,1 mm). São comuns estruturas I ovaladas, submilimétricas, de carbonato criptocristalino. I Opacos formam filetes irregulares.
(PONTO 30)I	I	I	I	I	I	I
CJ 10	I vermelho-acinzen- I tado/ I maciça, levemente I orientada	I granular cripto a I microcristalina e I granoblástica/ I <0,01 a 0,3 mm	I dolomita I quartzo I calcita I mica branca	50-55 I 35 I 5-10 I 5 I	QUARTZO - DOLOMITA MARMORE	I Rocha brechóide formada por fragmentos angulosos e irregula- I res, com dimensões variando de 0,3 a 3,0 mm, de carbonato I cripto a microcristalino. Entre este material ocorrem "len- I tes" irregulares e submilimétricas a milimétricas de quart- I zo granoblástico fino, mica branca e pouco carbonato re- I cristalizado (calcita).
(PONTO 30)I	I	I	I	I	I	I

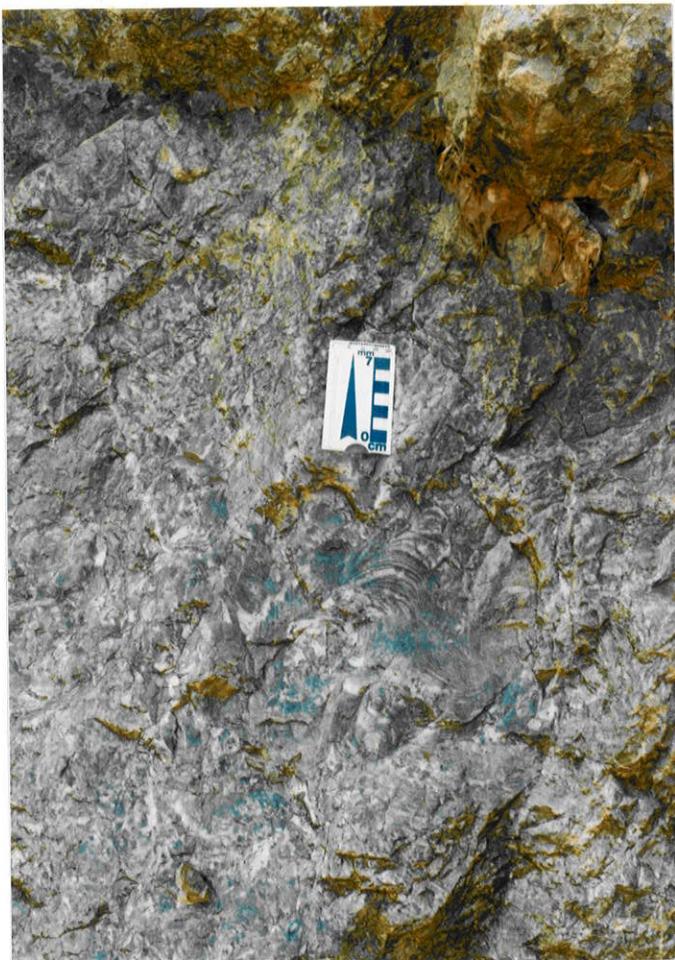


FIGURA 17 - Estrutura estromatolítica - amostra BJ 8A, Ponto 31 (Pedreira Cosipa).

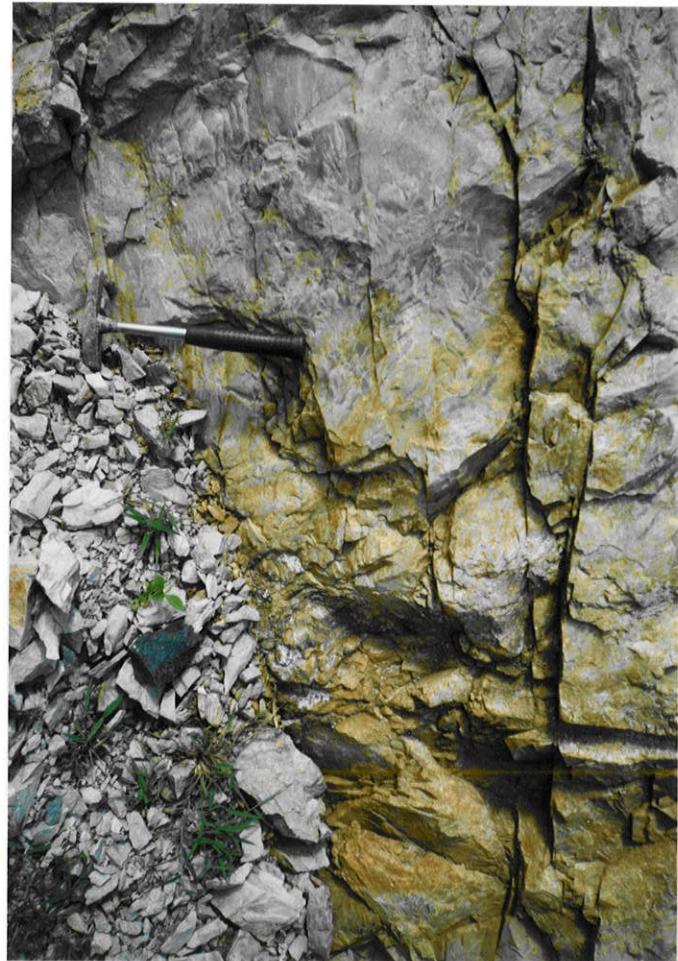


Figura 18 - Estrutura estromatolítica - amostra BJ 12, Ponto 33 (pedreira Lolli).

É característica a presença de abundantes micrólitos opacos (grafita ?), que podem estar homogeneamente distribuídos pela rocha ou concentrados nas bordas dos grãos.

Palhetas de muscovita e grãos de quartzo, por vezes orientados e/ou deformados, dispõem-se no material carbonático. Vênulas preenchidas por carbonatos de granulação mais grossa cortam as rochas.

Em Cajamar, rochas de composição dolomítica, calcário-dolomítica e calcária são observadas em proporções semelhantes, havendo variação para termos extremos em poucas dezenas de metros.

Os termos dolomíticos têm coloração cinza-médio a claro, estrutura freqüentemente maciça e venulada e, menos comumente bandada. A granulação é muito fina a fina (0,02 a 0,1 mm, em média). São constituídos de dolomita (95-100%), e quantidades acessórias de quartzo e opacos, podendo ser acompanhados de argilominerais, clorita magnesiana, leucoxênio, anatásio, mica branca e sílica microcristalina.

O bandamento é caracterizado pela alternância de lâminas ou camadas diferindo entre si basicamente pela granulação dos carbonatos. A amostra CJ 3 (Fig. 19) exibe abundantes estruturas ovaladas compostas por carbonato criptocristalino, eventualmente interpretáveis como de origem orgânica.

Vale notar a conspícua presença de romboedros de dolomita crescidos em carbonato criptocristalino (amostra CJ 7B - Fig. 20), ao qual se associam argilominerais e hidróxidos de ferro.

As rochas calcárias de Cajamar têm coloração cinza-médio a escuro e estrutura maciça, freqüentemente venulada.

Calcita (70-90%) é seu componente principal, seguida por dolomita (0-25%) e pequenas quantidades (<5%) de opacos, quartzo, mica branca e fluorita (amostra CJ 5). Os minerais carbonáticos arranjam-se em textura granular microcristalina (granulometria entre 0,02 e 0,08 mm), raramente criptocristalina (<0,02 até 0,005 mm).

Minerais opacos (provavelmente grafita) usualmente ocorrem em micrólitos disseminados por toda rocha, ou, por vezes concentram-se em filetes irregulares, na forma de estilólitos (Fig. 21).

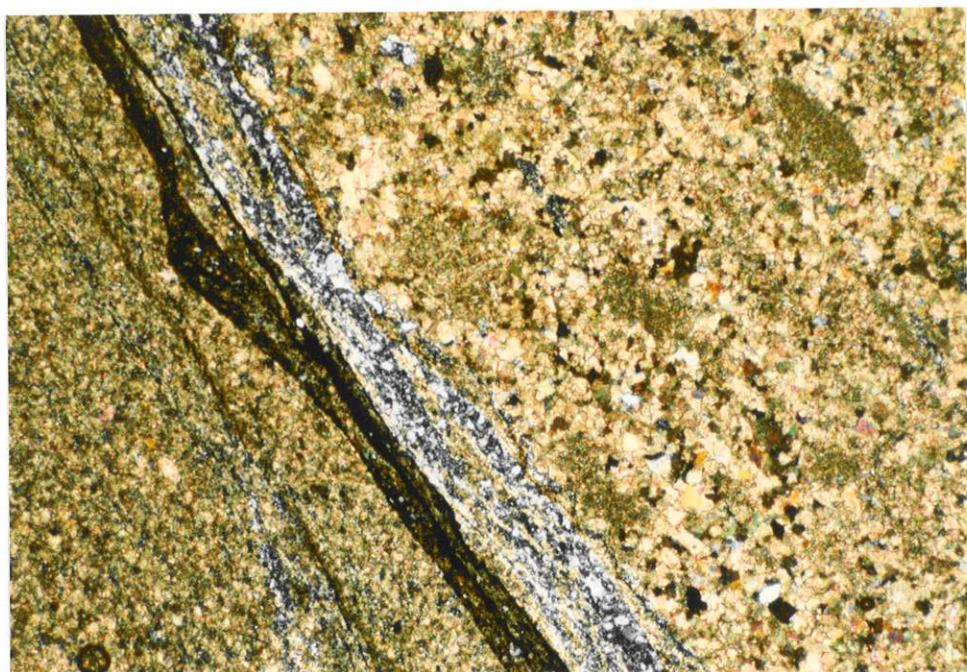


FIGURA 19 - Amostra CJ 3. Metadolomito. Aumento 38x. Nicóis cruzados.

Aspecto do bandamento definido por camadas de carbonatos com granulações diferentes. Na camada de granulação mais grossa, notar abundantes estruturas ovaladas formadas de carbonato criptocristalino. Opacos se concentram, em filetes, junto ao contato.

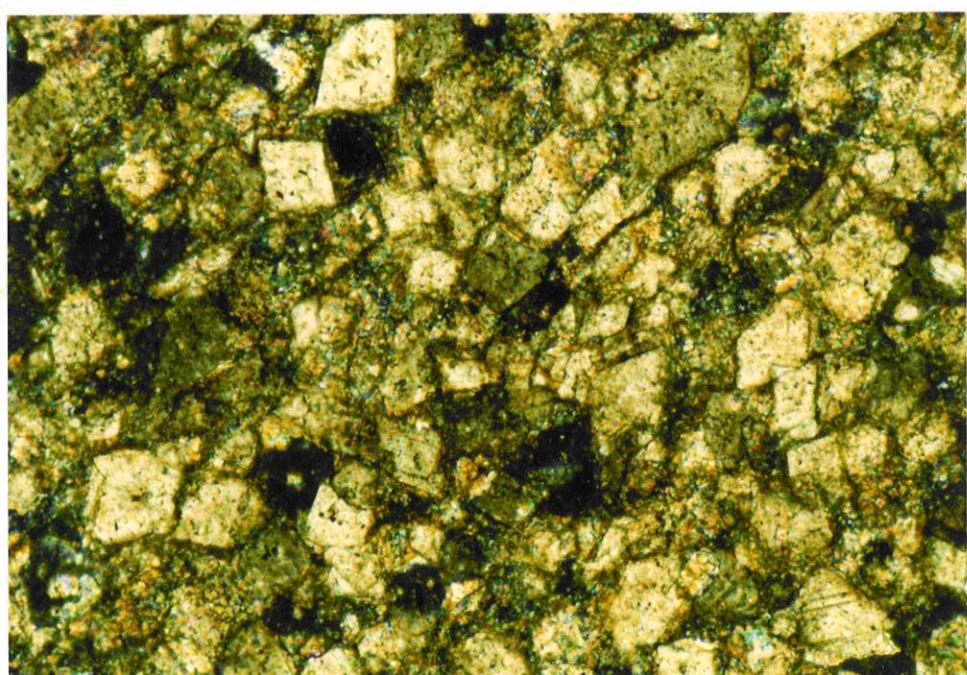


FIGURA 20 - Amostra CJ 7B. Metadolomito. Aumento 150x. Nicóis cruzados.

Cristais romboédricos de dolomita em "matriz" dolomítica criptocristalina.



FIGURA 21 - Amostra CJ 5. Metacalcário. Aumento 38x. Nicóis cruzados.

Filetes irregulares de opacos formam estilólitos em "matriz" calcítica microcristalina.

4.3 Inclusões Fluidas

Foram observadas inclusões fluidas presentes em todas as seções delgadas estudadas, seguindo os critérios sugeridos por Hollister & Crawford (1981) e Mullis (1987).

Os litotipos dos Complexos mostram uma concentração moderada de inclusões bifásicas, aquosas ou aquo-carbônicas, com formas arredondadas, ovaladas ou irregulares. Geralmente formam trilhas e, mais localmente, são essencialmente carbônicas. Inclusões com formas semelhantes a cristais negativos, possivelmente primárias, ou irregulares, carbônicas ou aquo-carbônicas, freqüentemente trifásicas e com até 0,008 mm são observadas nos locais com maiores concentrações de inclusões.

Os mármore da Formação Setuba mostram uma concentração moderada de minúsculas inclusões fluidas, irregulares, aquosas e bifásicas ou, mais raramente carbônicas.

As amostras do Subgrupo Lajeado geralmente apresentam uma grande quantidade de minúsculas inclusões fluidas ($<0,001$ mm), aquosas ou carbônicas (mais raras), muitas delas bifásicas. São arredondadas a alongadas, muitas vezes prismáticas (quadradas ou retangulares).

Na Formação Itaiacoca, é observada moderada concentração de inclusões fluidas de dimensões muito reduzidas ($<0,002$ a $0,006$ mm). Aparentemente predominam inclusões aquosas, às vezes bifásicas, com formas irregulares, localmente quadradas e por vezes arranjadas em trilhas. Algumas amostras (p. ex. TE 1) exibem poucas inclusões, irregulares, na sua maioria possivelmente aquo-carbônicas, raramente bifásicas.

Nas regiões de Pirapora do Bom Jesus e Salto de Pirapora (Grupo São Roque), as inclusões são mais freqüentes nas lentes quartzosas que cortam as rochas carbonáticas, onde são aquosas e bifásicas ou, menos comumente, carbônicas homogeneizadas. Encontram-se em quantidades moderadas e suas formas são ovaladas ou, às vezes, "prismáticas" sugestivas de cristais negativos, caso em que ocorrem isoladas. Geralmente formam trilhas.

Na região de Cajamar, elas são predominantemente aquosas e ocorrem em uma concentração moderada a elevada. As vezes alcançam $0,005$ mm e são nitidamente bifásicas. Têm formas irregulares a alongadas.

CAPITULO 5 - METAMORFISMO

O metamorfismo de rochas carbonáticas impuras tem sido exaustivamente estudado através do sistema CaO - MgO - SiO₂ - H₂O - CO₂ (CMSC).

Bowen (1940) *apud* Skippen (1974) formulou uma possível seqüência de formação de minerais durante o metamorfismo progressivo do sistema CMSC, à qual Tilley (1948) *apud* Skippen (1974) acrescentou o talco, como o primeiro mineral gerado. Esta seqüência é marcada pelo desenvolvimento sucessivo, com o aumento da temperatura, dos seguintes minerais: talco, tremolita, forsterita, diopsídio (representantes do metamorfismo regional dinamotermal), periclásio, wollastonita (derivados do metamorfismo de contato de baixas pressões e temperaturas médias a altas).

Korzhinskii (1959) *apud* Skippen (1974) demonstrou que não era possível prever uma seqüência única de formação dos minerais com o aumento do grau metamórfico sem que se considerasse a composição da fase fluida (CO₂ + H₂O), a pressão total de fluidos (soma das pressões parciais de CO₂ + H₂O) e a temperatura.

Embora o metamorfismo de dolomitos silicosos seja eminentemente um processo de descarbonatação, a situação é complicada pela presença de água. Diopsídio é precedido nos primeiros estágios de descarbonatação pelas fases hidratadas - tremolita, talco ou, muito raramente, brucita. As reações inicialmente envolvem hidratação e descarbonatação e, posteriormente, conforme as fases hidratadas são eliminadas com o aumento da temperatura, desidratação e descarbonatação (Turner 1981).

Os equilíbrios de interesse têm sido experimentalmente determinados e termodinamicamente testados num intervalo apropriado de P-T-X_{CO₂}. A maioria dos dados obtidos constituem um conjunto internamente consistente, útil para a calibração dos equilíbrios metamórficos mais comuns (Turner 1981).

Na Tabela 8 encontram-se listados os equilíbrios divariantes calculados para 15 reações do sistema CMSCH.

TABELA 8 - Equilíbrios divariantes para reações do sistema CMSCH

	I	I	(a)	(b)	(c)
	I	I			
3 do + 4 qz + H ₂ O = tc + 3 cc + 3 CO ₂	I	I	1	4	7
5 tc + 6 cc + 4 qz = 3 tr + 6 CO ₂ + 2 H ₂ O	I	I	2	12	1
2 tc + 3 cc = tr + do + CO ₂ + H ₂ O	I	I	3	17	6
5 do + 8 qz + H ₂ O = tr + 3 cc + 7 CO ₂	I	I	4*	19	5
2 do + tc + 4 qz = tr + 4 CO ₂	I	I	5	18	8
tr + 3 cc + 2 qz = 5 di + 3 CO ₂ + H ₂ O	I	I	6*	8	2
tr + 3 cc = do + 4 di + CO ₂ + H ₂ O	I	I	7*	20	4
do + 2 qz = di + CO ₂	I	I	8*	16	3
tc + 5 do = 4 fo + 5 cc + 5 CO ₂ + H ₂ O	I	I	9	28	-
11 tc + 10 cc = 4 fo + 5 tr + 10 CO ₂ + 6 H ₂ O	I	I	10	38	-
tr + 11 do = 8 fo + 13 cc + 9 CO ₂ + H ₂ O	I	I	11	32	-
13 tc + 10 do = 5 tr + 12 fo + 20 CO ₂ + 8 H ₂ O	I	I	12	39	-
3 tr + 5 cc = 11 di + 2 fo + 5 CO ₂ + 3 H ₂ O	I	I	13@	35	-
di + 3 do = 2 fo + 4 cc + 2 CO ₂	I	I	14@	27	-
4 tr + 5 do = 13 di + 6 fo + 10 CO ₂ + 4 H ₂ O	I	I	15	36	-
	I	I			

Obs.: nas colunas (a) a (c) são listados os números das reações segundo os trabalhos de:

a) Metz & Trommsdorff (1968); reações (5), (12), (15) ocorrem somente se magnesita estiver presente, juntamente com quartzo e dolomita, anteriormente ao metamorfismo. Winkler (1976) estuda estas reações, com a mesma numeração.

b) Skippen (1971, 1974)

c) Slaughter et al. (1975)

*) Metz (1970)

@) Metz (1976)

As considerações a seguir apresentadas serão discutidas à luz destes estudos. Serão empregadas as seguintes abreviações:

P_T = pressão total;

P_f = pressão de fluidos;

X_{CO₂} = fração molar de CO₂.

5.1 Complexos Embu e Piracaia e Grupo Itapira

As rochas dos complexos Embu e Piracaia e Grupo Itapira, aqui englobados sob a designação de Complexos, exibem

características marcantes de calcários dolomíticos silicosos submetidos a metamorfismo dinamotermal. Acham-se encaixadas em rochas migmatíticas, graníticas e xistos de grau metamórfico variando de médio a alto.

Considerando-se que este tipo de metamorfismo em geral se processa a profundidades entre 13 e 28 km - equivalendo a pressões entre 4 e 8 kbar, e que as reações metamórficas mais comuns geram fluidos enriquecidos em CO₂, ou seja, com X_{CO2}>0,5 (Ferry & Burt 1982); estima-se que o metamorfismo se deu nas seguintes condições: P_T = P_f > 3 kbar, X_{CO2} > 0,5 (provavelmente > 0,7).

Admite-se que as reações de desvolatilização ocorridas durante o metamorfismo progressivo das rochas carbonáticas liberaram fluidos ricos em CO₂, que, entretanto permaneceram, em equilíbrio, no sistema.

Considera-se sempre a associação mineralógica indicativa das máximas condições de P-T atingidas.

Listam-se, abaixo, as paragêneses encontradas e as siglas das amostras respectivas (Tab. 2):

- a) cc + do + tr (CZ 2, PI 1, TB 1, BA 1)
- b) cc + do + di ± tr (BA 2)
- c) do + cc + fo + tr (TB 4)
- d) cc + do + fo ± di ± tr (CZ 1)
- e) do + fo + tr + cc + clhum ± di (JO 1, 2)
- f) do + cc + fo ± clhum (TB 3)

A presença de dolomita em todas as amostras estudadas indica pobreza de quartzo original. A pouca sílica disponível foi totalmente consumida nas reações iniciais de descarbonatação (formação de tremolita). Com a descarbonatação haveria um enriquecimento de CO₂ na fase fluida, fato confirmado pela presença de abundantes inclusões fluidas ricas em CO₂. Conseqüentemente presume-se que X_{CO2} foi aumentando, com o progresso do metamorfismo, podendo localmente ter atingido valores próximos de 1,0.

As possíveis reações de formação destas associações seriam:

a) Grupo Itapira (amostra PI 1 - associação a)

A associação aí observada teria se originado pela seguinte reação:



Esta reação se dá a $P_f = 5 \text{ kbar}$ a $X_{\text{CO}_2} > 0,8$ (reação 4 de Winkler (1976) - Fig. 22) e a $P_f = 3 \text{ kbar}$ a $X_{\text{CO}_2} > 0,6$ (reação 19 de Skippen (1974) - Fig. 23); fornecendo no primeiro caso um intervalo de temperatura entre 600 e 640°C, e no segundo caso entre 490 e 540°C.

Para Slaughter et al. (1975), a uma $P_f = 5 \text{ kbar}$, ela pode ocorrer num amplo intervalo de X_{CO_2} e T (reação 5 - Fig. 24). Se for considerado uma X_{CO_2} mínima de 0,5, obter-se-ia uma $T_{\text{mínima}}$ de 530°C.

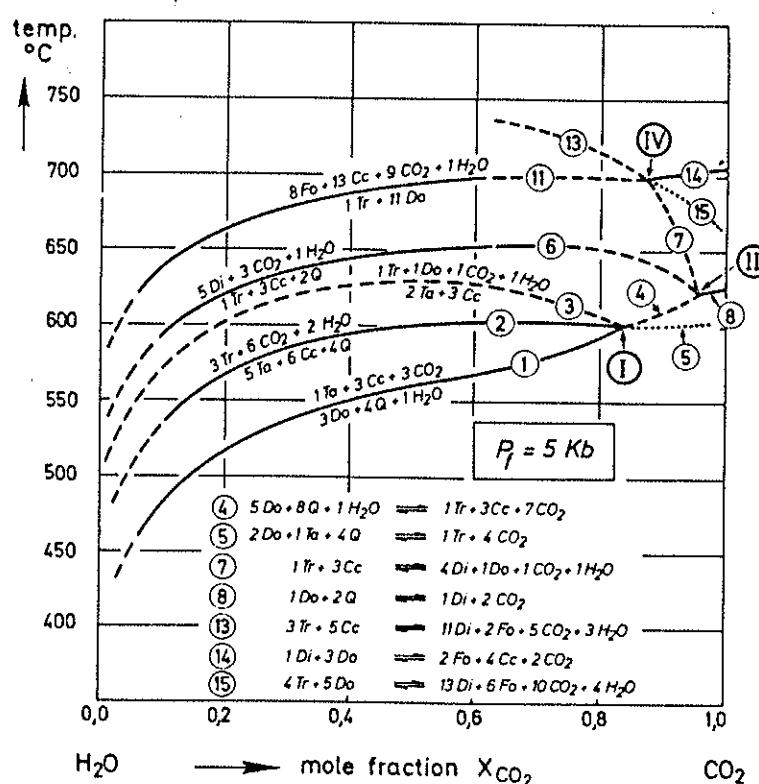


FIGURA 22 - Diagrama isobárico T-X_{CO₂} a P_f = 5 kbar, para reações em rochas dolomíticas silicosas (Winkler 1976).

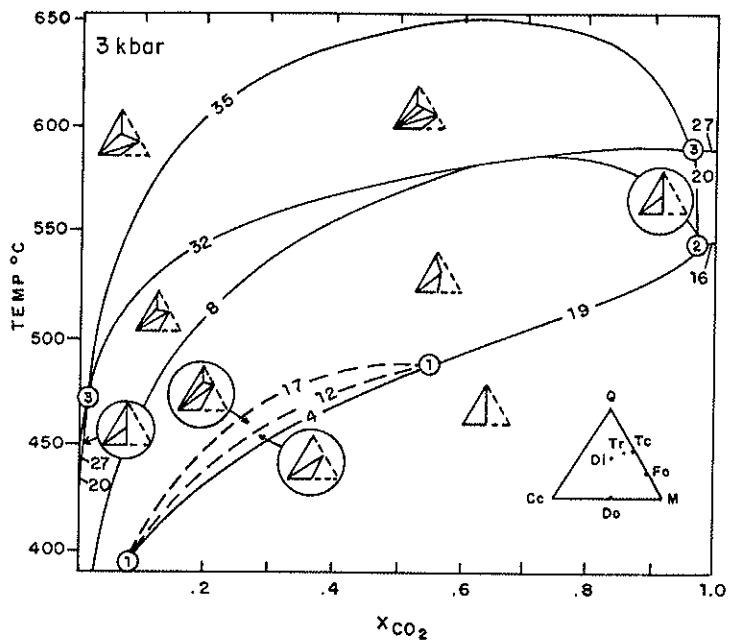


FIGURA 23 - Diagrama isobárico T-X_{CO₂} a P_f = 3 kbar, para reações em rochas dolomíticas silicosas (Skippen 1974). Reações listadas na Tabela B.

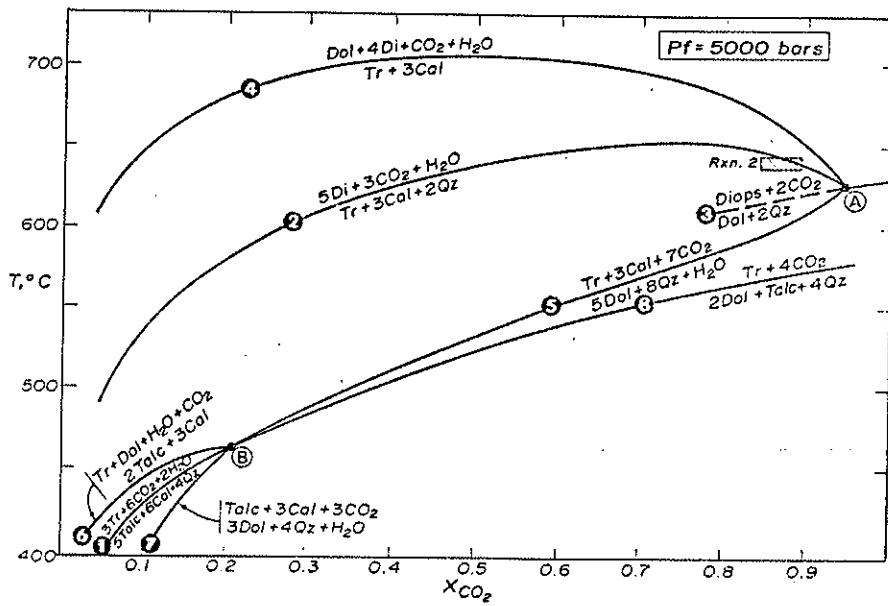


FIGURA 24 - Diagrama isobárico T-X_{CO₂} a P_f = 5 kbar, para reações em rochas dolomíticas silicosas (Slaughter et al. 1975).

b) Complexo Piracaia - Campos do Jordão (amostras JO 1, 2 - associação e)

A associação e ($do + fo + tr + cc \pm di$) teria sido gerada pelas seguintes reações:

$5 do + 8 qz + H_2O = tr + 3 cc + 7 CO_2$, para a formação da tremolita

e, $tr + 3 cc = 4 di + do + CO_2 + H_2O$

$tr + 11 do = 8 fo + 4 cc + 9CO_2 + H_2O$, para a formação do diopsídio e olivina.

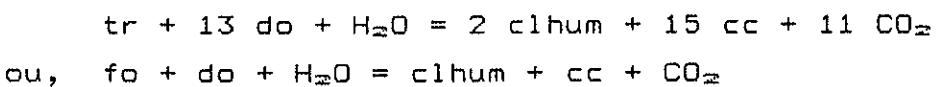
Esta associação configura o ponto invariante IV (Fig. 22) que, para $P_f = 5$ kbar, indica as seguintes condições: $T = 700^{\circ}C$ e $X_{CO_2} = 0,9$.

Alves et al. (1976), estudando litotipos da mesma localidade, inferiram temperaturas mínimas de metamorfismo de $600^{\circ}C$ e pressão ao redor de 5 kbar. Tomaram como base a mesma paragênese aqui utilizada, compatível com a presença generalizada de sillimanita nos metapelitos associados.

Käse & Metz (1980) determinaram diagrama de equilíbrio T-P para a associação $tr + do + fo + cc + di$ no sistema CMSHC puro. Neste caso a valores de P-T coincidentes com os do ponto invariante IV, o equilíbrio seria atingido numa fração molar de CO_2 sensivelmente menor ($X_{CO_2} \sim 0,75$).

A presença de minerais do grupo da humita é característica do metamorfismo de contato.

Moore & Kerrick (1976) apud Deer et al. (1982) reportaram a paragênese $clhum + tr + cc + do$ na auréola da intrusão granodiorítica de Alta, em Utah, EUA; provavelmente formada pelas reações:



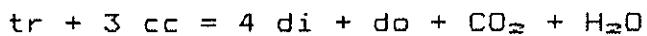
c) Complexo Embu

Na região de Cruzeiro, as amostras CZ 1 e CZ 2 exibem as mesmas paragêneses observadas nas amostras JO 1, 2 (associação e) e PI 1 (associação a). Não foi detectada a presença de mineral do grupo da humita.

Em Bananal foram observadas as associações a e b (amostras BA 1 e 2, respectivamente).

A associação a reflete condições similares àquelas do Grupo Itapira.

A associação b ($cc + do + di \pm tr$) revela condições um pouco mais energicas e deve ter se formado pelas reações:

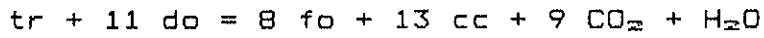


que a $P_T = 5$ kbar ocorre numa faixa de temperatura entre 620 e $700^{\circ}C$ a X_{CO_2} entre 0,9 e 0,95 (reação 7, Fig. 22).

Em Taubaté também é observada a associação a (amostra TB 1). Adicionalmente, as amostra TB 3 e 4 exibem as associações f e c, respectivamente.

A associação c ($do + cc + fo + tr$) pode se formar pelas reações:

$5 do + 8 qz + H_2O = tr + 3 cc + 7 CO_2$, onde em excesso de dolomita:



Esta reação se dá numa larga faixa de X_{CO_2} (até 0,9), mas a temperaturas próximas de $700^{\circ}C$ (reação 11 - Fig. 22).

A associação assim gerada foi estudada por Metz (1976). A Figura 25 mostra que, para $P_T = 3$ kbar e $X_{CO_2} = 0,3$, ela se formaria a $T = 600^{\circ}C$ e para, $P_T = 5$ kbar e $X_{CO_2} = 0,9$, a $T = 700^{\circ}C$. Nota-se uma boa concordância entre os dados de Winkler e os deste autor.

A humita na amostra TB 3 ($do + cc + fo \pm cl_{hum}$) parece ter se formado de maneira semelhante àquela das amostra JO 1.

5.2 Formação Setuva e Mármore da Tapagem

A paragênese observada: $do + cc + mu + qz + cl$, nos litotipos amostrados na Formação Setuva e Mármore da Tapagem não fornece indícios precisos do grau metamórfico a que foram submetidos.

Mostram, ao microscópio, conspicua brechação refletindo a ação de esforços deformacionais rúpteis, provavelmente pós-metamórficos.

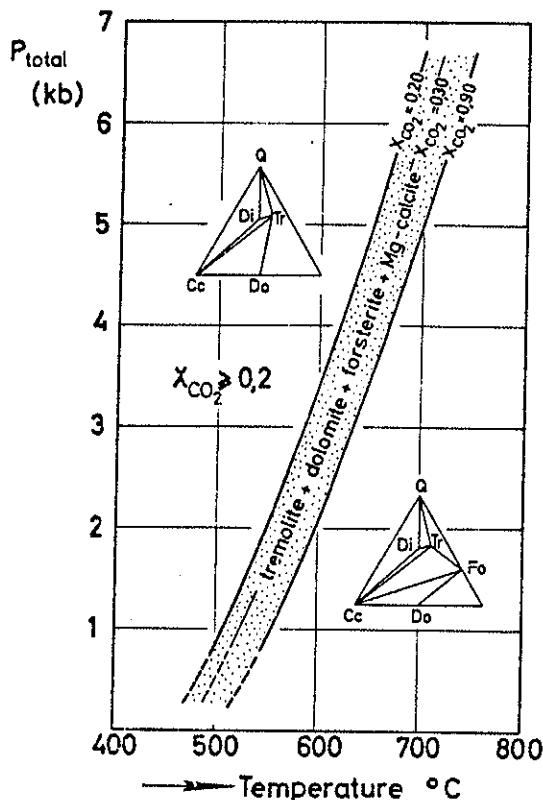


FIGURA 25 - Condições experimentais de estabilidade da associação $\text{tr} + \text{do} + \text{fo} + \text{cc}$ magnesiana para $X_{\text{CO}_2} > 0,2$ (Metz 1976).

A presença de clorita não detritica (amostra PA 1), recristalizada, indica um incipiente rearranjo mineral em condições metamórficas de grau muito baixo (zona da clorita).

Observa-se aparente desequilíbrio metamórfico entre rochas carbonáticas e encaixantes silicáticas da Formação Setúva. Campanha (1991) informa que o grau metamórfico na Formação Setúva é variável, principiando com associações contendo granada (indicando topo do grau baixo, Winkler 1976) e passando a sul a paragnaisse com quartzo + plagioclásio + biotita + granada + sillimanita ± feldspato potássico (evidenciando condições de grau médio a alto).

Como as rochas carbonáticas podem ser inicialmente inertes ao incremento da P-T, respondendo somente a partir do grau médio (Winkler 1976), é provável que os litotipos aqui estudados tenham atingido as condições metamórficas de topo do grau baixo.

5.3 Formação Água Clara

Almeida (1989) estudou o metamorfismo das rochas metassedimentares da Formação Água Clara que ocorrem na folha Araçáiba, a norte de Apiaí. Desta suíte foram separadas as amostras de rochas carbonáticas aqui estudadas. Este autor identificou nestes litotipos duas zonas metamórficas: da tremolita e do diopsídio.

a) Zona da tremolita

Nesta zona estão incluídas as amostras AR 10 e AR 225B - que exibem a paragênese cc + do + flo + qz, e AR 633A - com a paragênese cc + qz + flo + do + tr.

Suas possíveis reações de formação seriam:

- $$(I) \text{ 5 do} + 8 \text{ qz} + \text{H}_2\text{O} = \text{tr} + 3 \text{ cc} + 7 \text{ CO}_2$$
- $$(II) \text{ 3 do} + \text{Kfs} + \text{H}_2\text{O} = \text{flo} + 3 \text{ cc} + 3 \text{ CO}_2 \text{ (Puhan & Johannes 1974)}$$

Estas reações requerem a presença de H_2O , de modo que o fluido metamórfico não foi CO_2 puro. Em se tratando de metamorfismo regional, poderiam ser supostas as seguintes condições $P_f > 3 \text{ kbar}$ e $X_{\text{CO}_2} > 0,5$.

A reação (I) estaria restrita a altos valores de X_{CO_2} e ocorreria dentro da faixa de temperatura de 490°C ($P_f = 1 \text{ kbar}$) e 600°C ($P_f = 5 \text{ kbar}$) (Winkler 1976).

Para Slaughter *et al.* (1975) esta reação pode se dar num intervalo maior de X_{CO_2} . Se, no caso, a fração molar fosse maior que 0,8, as temperaturas atingidas estariam entre 470°C e 510°C ($P_f = 2 \text{ kbar}$) e 590°C e 630°C ($P_f = 5 \text{ kbar}$).

A reação (II) ocorre num grande intervalo de P-T e o componente KAlSi_3O_8 é, provavelmente, derivado da illita ou muscovita.

b) Zona do Diopsídio

Nesta faixa ocorrem rochas calciosilicáticas, com intercalações de xistos aluminosos, cálcio-xistos, quartzitos, metabasitos, mármore impuros e prováveis metatufos.

As amostras aqui estudadas, que pertencem a esta faixa, exibem as seguintes paragêneses:

- (AR 16D) do + di + qz + tr
 (AR 78B) do + cc + flo ± Kfs / do + cc + di + tr
 (AR 129) do + Kfs + di + tr

Cujas prováveis reações de formação seriam:

- (I) do + qz = tr + cc, onde havendo excesso de quartzo:
 (II) tr + 3 cc + 2 qz = 5 di + 3 CO₂ + H₂O

A flogopita pode ter sido gerada pela reação:

- (III) 3 do + Kfs + H₂O = flo + 3 cc + 3 CO₂, que na presença de calcita:
 (IV) 5 flo + 6 cc + 24 qz = 3 tr + 5 Kfs + 2 H₂O + 6 CO₂
 (Hoschek 1973)

Para Almeida (1989), de acordo com os critérios de Winkler (1976), a bivariância da reação (I) fornece uma faixa relativamente ampla da P-T: 455°C a P_f = 1 kbar e 625°C a P_f = 5 kbar.

A coexistência das paragêneses do + cc + di + tr e do + cc + flo ± Kfs (amostra AR 78B) sugere que as rochas podem ter atingido temperaturas de 610°C a P_f = 6 kbar (Hewitt 1973 *apud* Almeida 1989).

5.4 Subgrupo Lajeado

Melcher et al. (1973), em trabalho sobre a geologia e petrologia do Vale do Ribeira, descrevem as ocorrências de rochas carbonáticas (calcárias e dolomíticas) do Grupo Açuungui (*Iato sensu*). As paragêneses anotadas: cc + do + qz ± mu caracterizam um metamorfismo epizonal (fácies xisto verde).

Associações mineralógicas condizentes com fácies hornblenda e piroxênio hornfels são assinaladas apenas junto às auréolas de contato de corpos graníticos (p. ex. Itaoca).

As amostras do Subgrupo Lajeado, aqui estudadas, mostram paragênese muito semelhante (cc + do + qz ± mica branca), indicativa da atuação de metamorfismo muito brando (grau baixo a muito baixo, Winkler 1976).

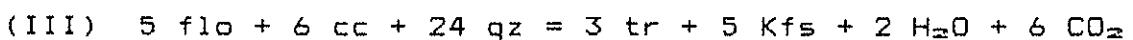
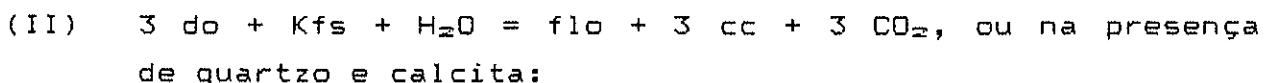
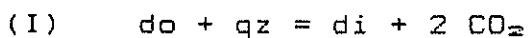
Os litotipos carbonáticos do Subgrupo Lajeado são essencialmente calcita mármore, rochas com paragênese pouco elucidativa das condições de metamorfismo, já que a calcita é estável até às temperaturas e pressões mais altas.

A despeito da ausência de reações mineralógicas, os calcita mármore podem sofrer marcantes arranjos texturais como a recristalização da calcita produzindo grãos maiores e freqüente orientação preferencial (Yardley 1989). Tais feições são observadas em parte das amostras (IP 4, IP 5, IP 8, IP 10 - pontos 4 e 5, Fig. 3 - região da Mina do Espírito Santo). Estes mármore se sujeitaram a intensa deformação mecânica, predominantemente plástica, como o demonstram o achatamento e isorientação mineral, encurvamento de geminações, etc. (Fig. 12).

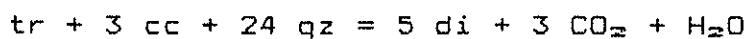
Williams et al. (1982) informam que os calcita mármore constituem um caso especial entre as rochas que respondem ao stress. A calcita, sob pressões confinantes de poucos quilômetros e temperaturas acima de 300°C, é um material altamente dúctil. Os cristais individuais tendem a se tornar marcadamente achatados e, correspondentemente, alongados em direção normal à do achatamento. A deformação é explicada por fluxo plástico intracristalino, principalmente pelo *twin gliding* em {0112} e *translation gliding* em {1011}.

Ens (1990) caracterizou o metamorfismo dos corpos carbonáticos encaixados no Granito Itaoca, região de Apiaí.

Nestes litotipos foram observadas as paragêneses: cc + di ± tr ± Kfs ± scp ± flo ± qz, que indicam ausência de dolomita ou seu completo consumo nas reações formadoras dos minerais metamórficos:



A uma $P_r = 2$ kbar e fração molar de CO_2 entre 0,5 e 0,9 a reação (III) se dá a aproximadamente 530°C. Nestas condições a tremolita reage com quartzo e calcita entre 530 e 550°C:



A coexistênciade diopsídio com calcita e quartzo indica que se atingiu a temperatura mínima de 530°C (a $P_f = 2$ kbar e X_{CO_2} entre 0,5 e 0,9).

5.5 Formação Itaiacoca

Esta unidade é caracterizada pela forte predominância de rochas dolomíticas puras; praticamente o único tipo carbonático que ocorre na região de Bom Sucesso (proximidades de Itapeva). Sua paragênese típica é: do ± qz ± mica branca.

A preservação de estruturas sedimentares e estromatolíticas e o não rearranjo mineralógico dentro da série clássica do metamorfismo progressivo de calcários dolomíticos silicosos indicam fracas condições de P-T ou mesmo anquimetamorfismo. Ao contrário do que se verifica com os calcita mármore do Subgrupo Lajeado, a dolomita é instável em presença de quartzo num largo intervalo de P-T, sendo estável apenas em condições de metamorfismo muito baixo (Winkler 1976).

O pequeno conteúdo de quartzo detectado em boa parte das amostras também deve ter contribuído para o incipiente rearranjo mineral.

Como única feição indicativa das condições metamórficas atuantes, assinala-se o conspícuo desenvolvimento de talco ao longo de descontinuidades (amostras TA 18, TA 26A), o que parece ter se dado através da reação:



A H_2O envolvida nesta reação pode ser explicada pelo fraturamento hidráulico da rocha e é provavelmente proveniente de metapelitos encaixantes, visto a ausência de corpos magmáticos básicos nas proximidades.

Segundo Yardley (1989), compactação, acompanhada da liberação de água estrutural e da expansão termal dos fluidos existentes, pode desenvolver pressão de fluidos aproximadamente igual à pressão litostática à medida em que a rocha é aquecida. Se a pressão de fluidos exceder a pressão litostática, superando a geralmente pequena resistência à tensão da rocha, esta se

romperá por fraturamento hidráulico. Neste processo, o fluido escapa ao longo das descontinuidades.

Winkler (1976) mostra que a reação acima se processaria numa $P_f = 1$ kbar em $T \sim 350-400^\circ\text{C}$ a $X_{\text{CO}_2} = 0,5$ ou $T \sim 400-420^\circ\text{C}$ a $X_{\text{CO}_2} = 0,75$. Como as amostras aqui analisadas apresentam muito pouca calcita associada ao talco, presume-se que deveria haver alguma magnesita presente. Nestas condições, a reação ocorre em temperaturas mais baixas.

As rochas predominantemente calcíticas, da região de Ribeirão Branco - Bairro do Alegre, são caracterizadas, em afloramento, por dobras fechadas e irregulares (Fig. 26) e, ao microscópio, pela forte isorientação mineral, principalmente dos filossilicatos. Não foram encontradas associações minerais metamórficas indicativas das condições de P-T em que se ocorreram estas deformações.

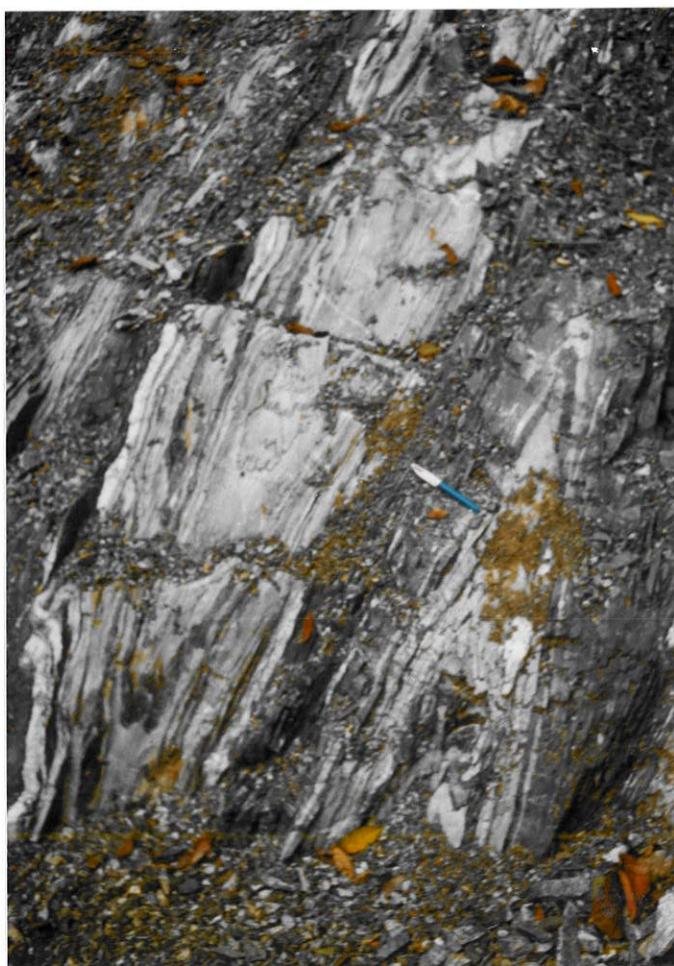


FIGURA 26 - Dobras fechadas observadas em afloramento da Formação Itaiacoca (Ponto 26 - amostra RB 3).

Nesta mesma região, porém mais próximo ao município de Itapeva, na localidade de Campina do Veado, Santoro & Frascá (1989) reconheceram metamorfismo de grau baixo a muito baixo em metassedimentos carbonáticos, psamíticos e pelíticos. Nos arredores do Granito Campina do Veado foram encontradas evidências de metamorfismo de contato (termal) em *hornfels* calciosilicático, formado por diopsídio, granada, vesuvianita prehnita e calcita, que deve corresponder a marga metamorfizada na fácies piroxênio *hornfels*.

5.6 Grupo São Roque

As rochas dolomíticas da região de Pirapora do Bom Jesus, são mineralogicamente muito semelhantes àquelas da Formação Itaiacoca (região de Bom Sucesso), inclusive pela presença de talco ao longo de descontinuidades, neste caso menos comum. Por isso, são aqui admitidas as mesmas condições de metamorfismo expostas no item anterior.

Os calcita mármore da região de Salto de Pirapora, à semelhança daqueles do Subgrupo Lajeado, apresentam a paragênese cc ± do ± qz ± mica branca. Cristais alongados e isorientados de calcita são a única feição indicativa de que foram submetidos a condições mais enérgicas de P-T.

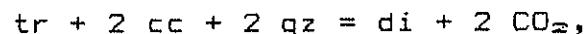
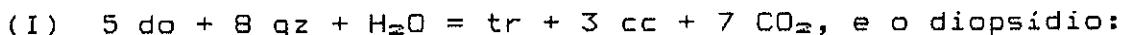
Na região de Cajamar são observados dolomita ou calcita mármore com as paragêneses do + qz ± mica branca e cc + do ± qz ± mica branca, respectivamente. A ausência de rearranjo mineral metamórfico nestas rochas indica, novamente, que as condições de P-T foram brandas ($T < 300^{\circ}\text{C}$), provavelmente correspondentes àquelas do grau muito baixo de Winkler (1976).

Estas considerações estão em concordância com as observações de campo fornecidas por Carneiro (1983). Na descrição deste autor os corpos carbonáticos estão encaixados em filitos foliados e crenulados compostos por mica branca e quartzo, com opacos e algum feldspato, acessórios. Localmente, ilmenita e/ou magnetita formam porfiroblastos, cuja presença representaria condições mais enérgicas de metamorfismo, embora não ultrapassando o grau baixo de Winkler (1976).

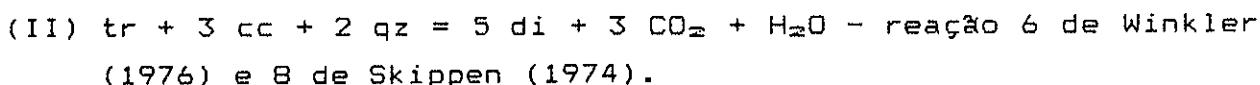
Abundantes romboebros de dolomita observados na amostra CJ 7B (Fig. 20) poderiam sugerir uma dolomitização secundária (bem posterior à litificação do calcário precedente), pela percolação de soluções magnesianas através de falhas e juntas (Deer et al. 1966).

Coutinho (1953) estudou rochas carbonáticas ocorrentes na região de Mairinque (proximidades de São Roque). São compostas por calcita, tremolita e diopsídio, com quantidades subordinadas de antigorita, talco e quartzo e acessoriamente feldspato alcalino e pirita. O autor estuda esta associação em dois contextos geológicos distintos: metamorfismo regional e metamorfismo de contato.

A tremolita teria se formado pela reação:



que equivale à reação:



Pela observação das rochas encaixantes, principalmente filitos com paragêneses indicativas de fácies xisto verde; o diopsídio estaria em aparente desequilíbrio. Sua presença poderia então, alternativamente, sugerir a influência termal quando da intrusão de corpo granítico próximo (Granito Mairinque).

As reações (I) e (II) se interceptam no ponto invariante II (Fig. 21 e 22) obtido em alta fração molar de $\text{CO}_2 (> 0,9)$. Para Skippen (1974) a temperatura varia de 515°C a $P_f = 2 \text{ kbar}$ a 540°C a $P_f = 3 \text{ kbar}$; para Winkler (1976) seria 495°C a $P_f = 1 \text{ kbar}$ e 620°C a $P_f = 5 \text{ kbar}$.

CAPITULO 6 - GEOQUIMICA

A despeito da sua importância econômica e geológica, raríssimos estudos regionais de caracterização química e variações geoquímicas foram efetuados para as rochas carbonáticas do Pré-Cambriano paulista.

A seguir serão apresentados e discutidos os dados químicos obtidos nos litotipos aqui estudados, suas variações nas diferentes unidades geológicas enfocadas e as afinidades geoquímicas de calcários e dolomitos.

Também será feito um breve relato dos principais trabalhos com enfoque geoquímico para rochas carbonáticas pré-cambrianas; abordando-se, de maneira sumária, a problemática que envolve a formação dos dolomitos.

6.1 Considerações Sobre a Gênese de Rochas Carbonáticas Pré-Cambrianas

Ronov & Yaroshevsky (1967) *apud* Cameron & Baumann (1972) estimaram que as rochas carbonáticas compõem 21% das seqüências plataformais, 13% dos sedimentos geossinclinais e 41,5% dos sedimentos oceânicos, e notaram que sua abundância relativa a partir do Proterozóico Médio contrasta com a sua virtual ausência no Arqueano.

Veizer et al. (1989a, b) procuram relacionar a origem das rochas carbonáticas pré-cambrianas (arqueanas) à massiva carbonatização, silicificação e sericitização (talbitização) de corpos silicáticos préexistentes, de caráter intermediário a ultramáfico. Notaram que a litologia carbonática dominante em greenstones mais jovens ($2,8 \pm 0,2$ Ga.) é calcária; enquanto dolomitos ferruginosos são dominantes naqueles mais antigos ($3,5 \pm 0,1$ Ga.) e nas formações ferríferas de todas as idades.

Veizer et al. (1990) estudaram associações carbonáticas plataformais do Supergrupo Pongola (África do Sul) e grupos Hamersley e Fortescue (Austrália). Estes autores formularam a

seguinte hipótese a respeito da origem das rochas carbonáticas pré-cambrianas; as águas marinhas arqueanas, tal como registrado nos sedimentos carbonáticos de *greenstone belts*, foram *mantle buffered*, ou seja, suas propriedades químicas e isotópicas resultaram da ativa interação entre água do mar e rochas vulcânicas e sedimentos.

Como consequência do decaimento exponencial da geração interna de calor, a troca hidrotermal foi sendo reduzida e o ciclo meteórico passou a influenciar os balanços químicos exogênicos. O ciclo meteórico, ou oceano-atmosfera-rio-oceano, aumentou sua importância com o crescimento e estabilização dos continentes, um processo concomitante com o declínio do fluxo térmico.

Esta evolução tectônica deve ter se refletido não somente nas propriedades químicas e isotópicas da água do mar, mas também na mudança dos tipos e proporção das fácies sedimentares. No caso dos carbonatos, o crescimento dos continentes - e consequentemente das margens passivas - resultaram em associações litológicas típicas de mares plataformais proterozóicos e fanerozóicos, com seus abundantes dolomitos, uma fácie conspicuamente rara nas assembléias *greenstone* arqueanas.

A geração das rochas carbonáticas ocorre, grosso modo, em três grandes ambientes (Sanders & Friedman 1967 *apud* Fairbridge *et al.* 1967):

- a) não marinho, em grandes bacias estruturais continentais internas (lagoas e leques aluviais);
- b) marinho de águas rasas e/ou marinho marginal (praias, lagunas, baías, interdunas e outros);
- c) mar aberto.

Rochas carbonáticas pré-cambrianas, onde preservadas da ação de deformação, freqüentemente contêm traços de algas calcárias tais como Collenia. Mármores pré-cambrianos comumente incluem grafita, sugerindo associação original com substâncias orgânicas (Fairbridge *et al.* 1967).

Os fácies carbonáticos pré-cambrianos parecem ser confinados a extremidades rasas de bacias freqüentemente restritas e hipersalinas, geralmente compostas por lamas carbonáticas bioquímicas (algas verde-azuis) e/ou de origem

inorgânica (?). Tais ambientes geológicos são favoráveis para formação de dolomita penecontemporânea (Veizer & Hoefs 1976).

Aparentemente há uma diminuição da proporção de dolomitos, em seqüências carbonáticas, com o aumento da idade (Chilingar 1956). Duas hipóteses básicas têm sido formuladas para explicar o decréscimo da razão Mg/Ca das rochas carbonáticas com o aumento da idade:

- (1) sendo mais velhos, os sedimentos originalmente CaCO_3 terão tido mais chance de interagir com fluidos dolomitizantes;
- (2) a água dos mares proterozóicos, ao contrário da fanerozóica, permitiu precipitação de dolomita e/ou extensiva dolomitização de calcários.

O predomínio de dolomitos no Pré-Cambriano torna bastante controvertido o quadro petrogenético geral, pois a existência de dolomita primária (precipitada diretamente) ainda não foi experimentalmente comprovada e dados disponíveis mostram que a dolomita sintética só se forma em temperaturas acima de 150°C.

As razões para este predomínio, segundo Veizer (1983), poderiam ser tectônicas, ambientais (preponderância de domínios cratônicos proterozóicos restritos e parcialmente hipersalinos), diagenéticas e químicas (altas pressões de CO_2).

É possível que uma alta razão Mg/Ca e baixo pH no mar pré-cambriano impediram a formação de proteções duras e estruturas esqueléticas dos organismos, ou dificultaram largamente sua formação. Por isto, durante esta época, as rochas carbonáticas aparentemente originaram-se não pela secreção dos organismos, mas pelo controle geoquímico do pH pelas algas em lagoas e pela precipitação direta a partir da água do mar (Fairbridge et al. 1967). O aparecimento de organismos secretores com carapaças, a aproximadamente 570 Ma. atrás provavelmente foi da maior importância no modo de formação e diagênese de carbonatos sedimentares.

Ingerson (1962) aponta vários fatores que favoreceriam a formação da dolomita: alta salinidade, temperatura elevada ($>35^\circ\text{C}$), excesso de CO_2 , águas rasas com pouco ou nenhum soterramento e pH alto. Para a dolomitização de calcita ou calcita magnesiana, a fonte mais plausível de Mg seria a água

oceânica, tanto com salinidade normal como modificada por soluções residuais (água conata).

Folk & Land (1975) discutem o papel da razão Mg/Ca e da salinidade na formação da dolomita, cuja cristalização é muito dificultada se for rápida ou se houver alta concentração de íons (Ca^{2+} , Mg^{2+} e CO_3^{2-}), tal como em condições evaporíticas. Neste caso, tipos minerais CaCO_3 de cristalização mais fácil irão se formar (aragonita e/ou calcita), e a razão Mg/Ca irá aumentar até concentrações extremas onde o Mg finalmente será forçado a precipitar, como protodolomitas* ricas em Ca e fracamente ordenadas. Estes autores concluem que não há um ambiente único para a cristalização da dolomita, mas aquele que mais a favorece é onde a água do mar ou do *sabkha* é diluída pela flutuante presença de água fresca (schizohalino), ou seja, onde a diluição permita que a razão Mg/Ca permaneça bastante alta, mas diminua a taxa de cristalização e a concentração de íons.

A aragonita é metaestável em relação à calcita nas condições superficiais; contudo é sugerido que a presença de íons como Pb^{2+} e Sr^{2+} em solução sólida forneceria condições para a estabilidade da aragonita (Goldsmith 1959).

Kinsman (1965) mostrou que dolomita hipersalina inicia sua cristalização quando a razão Mg/Ca excede 5:1 até 10:1; quaisquer carbonatos cristalizados em valores abaixo destes serão calcita de alto magnésio, com aproximadamente 1,6-7,5% de Mg, ou aragonita, esta última devido ao chamado "efeito de envenenamento do Mg" que retarda a precipitação da calcita.

Tucker (1982), em controvertido artigo, postula que os dolomitos proterozóicos, em especial o Dolomito Beck Spring (leste da Califórnia, EUA) foi precipitado no assoalho oceânico em zonas rasas de inframaré e intermaré, como lama carbonática e óides, que foram cimentados por dolomita fibrosa no próprio assoalho oceânico ou logo abaixo; cimentação tardia também foi dolomítica. Para tanto, aponta alguns fatores que permitiriam a

* protodolomitas são definidas como carbonatos romboédricos de fase única, semelhantes à dolomita e com significantes variações na concentração de Mg, que são estáveis num dado ambiente e/ou imperfeitamente ordenados, mas que se transformarão em dolomita se o equilíbrio for restabelecido (Graf & Goldsmith 1956 *apud* Goldsmith 1959).

precipitação direta: alta razão Mg/Ca, alta pressão parcial de CO_3^{2-} , temperatura mais elevada e baixo SO_4^{2-} . Parte ou a totalidade destes fatores operando conjuntamente poderiam provocar a precipitação de dolomita, talvez via protodolomita, no Pré-Cambriano.

A dolomitização é geralmente tida como sendo um processo a úmido que envolve dissolução e precipitação (Katz & Matthews 1977), e porque a água está envolvida, deve ocorrer intercâmbio isotópico entre as águas dolomitizantes e os carbonatos. Para estes autores a dolomitização ocorre a partir de calcita (ou aragonita) pelos seguintes caminhos: calcita-calcita de alto magnésio-dolomita ou aragonita-calcita de baixo magnésio-calcita de alto magnésio-dolomita.

O processo de dissolução-reprecipitação aquosa é verificado com águas meteóricas (seqüências marinhas rasas) ou marinhas (carbonatos de mar profundo e possivelmente carbonatos em bacias continuamente subsidentes).

Epstein *et al.* (1964) *apud* Matthews & Katz (1977), no entanto, mostram que este processo pode ocorrer pela difusão de Mg^{2+} na célula cristalina de CaCO_3 , sem intercâmbio isotópico entre CO_3^{2-} e a solução.

Weber (1964) individualiza dois tipos de dolomitos: primários e secundários, diferenciando-os com base em aspectos texturais e geoquímicos. Admite que há dificuldade estrutural para a dolomita se formar sob condições sedimentares, mas acredita que pelo menos uma pequena parte se forma nos estágios iniciais da diagênese.

Veizer & Hoefs (1976) apontam informalmente que o uso do termo primário não rejeita a possibilidade de alteração diagenética, porém assumem que as transformações diagenéticas de grupamentos carbonáticos metaestáveis em estáveis, e subsequente mudanças, são de pequenas magnitudes. O termo secundário se usa quando as mudanças epigenéticas tardí-diagenéticas são dominantes.

6.2 Aspectos Geoquímicos de Rochas Carbonáticas Pré-Cambrianas

Na literatura internacional, trabalhos de caracterização geoquímica têm sido elaborados principalmente a partir de meados da década de 60. Ingerson (1962), Weber (1964), Veizer (1978, 1983), Veizer & Demovic (1974), Veizer & Garret (1978) publicaram diversos trabalhos sobre a evolução química de rochas carbonáticas no tempo geológico, enfocando principalmente o comportamento do Sr, Ca, Mg, Fe, Mn, Si e elementos menores na composição destas rochas.

Ressalte-se que o químismo atual das rochas carbonáticas reflete a combinação de propriedades herdadas dos sedimentos carbonáticos originais e dos fenômenos de alteração pós-deposicionais. Quando se trata de dolomitos, lida-se com um ou vários estágios de dissolução/reprecipitação que se superpõem à já complexa história diagenética dos CaCO_3 precursores. Embora se apliquem as regras fundamentais de distribuição de elementos traços e isotópicos, o sistema é de difícil tratamento porque nem a natureza original dos CaCO_3 precursores, nem o número de estágios de recristalização são conhecidos com certeza.

Como regra, o padrão de covariância de Sr e Mn é usado para estabelecer o "grau de alteração". Devido a diversos fatores, particularmente o coeficiente de partição opostos, o aumento do "grau de alteração" pode ser percebido pela perda de Sr e Na e ganho de Mn. Ou seja, estabilização mineralógica pós-deposicional e recristalização de sedimentos carbonáticos resultam no empobrecimento em Sr (+Na) e enriquecimento em Mn (Veizer et al. 1989b).

A mineralogia da fase CaCO_3 é o primeiro fator determinante da concentração de elementos traços ou isótopos em sua estrutura (Veizer 1983). Elementos como Al, Ti, K, Cr, Ni, Cu, Rb, Ba e Zr são controlados, quase exclusivamente, pela fração terrígena; Ca, Mg e Sr são primariamente controlados pelos minerais carbonáticos; e Fe, Mn e Y são comuns em ambos componentes (Graf 1960a, b).

Kinsman (1969) estudou o comportamento do Sr em calcários diageneticamente alterados, analisando sua recristalização na

presença de solução aquosa em dois sistemas: o aberto, onde a alteração diagenética de sedimentos tipicamente aragoníticos resultam em calcitas com baixo Sr (<350 ppm) e envolvem grande quantidade de fluidos migrando pelos poros (provavelmente 10⁵ vezes o volume dos poros); e o fechado, no qual as calcitas resultantes teriam alto conteúdo de Sr (700-10.000 ppm). O baixo teor de Sr também pode indicar uma diagênese posterior, com água meteórica, mascarando fortemente as mudanças anteriores.

Para Garde (1979), durante a dissolução e reprecipitação da calcita marinha em água pura (ou em água meteórica com a razão Sr/Ca muito abaixo daquela da água do mar), a primeira calcita reprecipitada terá somente uma fração de seu Sr original; o mesmo se aplica, em maior intensidade, no caso da dolomita.

Alterações pós-depositionais de rochas sedimentares poderão ocorrer em diversos ambientes geoquimicamente diferentes: durante diagênese precoce e compactação, durante diagênese tardia na presença de água meteórica e durante o metamorfismo.

Trabalhos de cunho geoquímico para a caracterização de rochas carbonáticas pré-cambrianas são relativamente escassos na literatura nacional; podem ser citados aqueles de Bettencourt & Landim (1974), Bettencourt & Wernick (1976), Sighinolfi (1974) e Sighinolfi *et al.* (1977), estes últimos abordando unidades geológicas do Estado da Bahia.

Bettencourt & Landim (1974) procederam à análise fatorial (análise estatística multivariada) de dados químicos obtidos em rochas carbonáticas de furos de sondagem de Pirapora do Bom Jesus, Salto de Pirapora e Guapiara. Entre os resultados obtidos, destaca-se a correlação positiva entre R.I. (resíduos insolúveis) e Si, Al, Fe, Ni, Ba, Mn e Cu; a correlação positiva de Fe, Mn e Cu nos dolomitos de Pirapora do Bom Jesus; e altas concentrações de Sr na região de Guapiara e baixas entre Pirapora do Bom Jesus e Salto de Pirapora.

Bettencourt & Wernick (1976) acrescentaram àquelas mais algumas referentes à região de Campina do Veado e aplicaram estes dados ao modelo de Veizer & Demovic (1974). Suas principais conclusões foram:

- a distribuição de Sr é homogênea dentro de uma mesma região e heterogênea em se tratando de regiões diferentes (as rochas

calcárias de Guapiara são ricas em Sr e as de Salto de Pirapora são pobres).

b) as concentrações de Sr são elevadas em Guapiara, médias em Salto de Pirapora, baixas em Pirapora do Bom Jesus; ou seja, há diminuição de SW para NE.

c) o ambiente de sedimentação varia de SW para NE; na região de Guapiara o ambiente é de pequena a média profundidades com tendência euxínica. Em Salto de Pirapora o ambiente é litorâneo-nerítico de profundidade variável com tendência para batial raso. Em Pirapora do Bom Jesus o ambiente é litorâneo nerítico de profundidade variável; o mesmo que para os dolomitos da região de Campina do Veado.

d) nota-se aparente ausência de ambiente batial profundo e abissal. O mar seria, possivelmente, do tipo epicontinental raso, e seu fundo não deveria apresentar grandes desniveis topográficos.

O estudo geoquímico de mármores em cinturões metamórficos são enfocados nos trabalhos de Bollingberg *et al.* (1976), Garde (1979), Fairchild (1985), Rock (1986, 1987), Rock & Waterhouse (1986), Condé *et al.* (1991); a maior parte deles nos grupos Dalradian e Lewisian, Escócia.

6.3 Caracterização Química de Rochas Carbonáticas do Pré-Cambriano Paulista

6.3.1 Resultados obtidos

As rochas carbonáticas aqui estudadas foram submetidas a análises químicas, num total de 69, para elementos maiores e menores. Além destas, também foram incluídas 6 análises químicas de rochas carbonáticas da Formação Água Clara (Frasca *et al.* 1990). Os resultados estão dispostos nas Tabelas 9 a 14.

Como nos capítulos anteriores, as amostras dos complexos Embu e Piracaia e Grupo Itapira serão referidas pela designação comum de Complexos, exceto quando apresentarem características discriminantes do conjunto.

TABELA 9 - Valores analíticos dos litotípos carbonáticos dos complexos Embu e Piracaia e Grupo Itapira.

	DOLOMITOS						CARBONAT. IMPURAS			
	(1)	(2)	(3)	(2)	(2)	(2)	I	(2)	(2)	(2)
	JO 1	CZ 1	PI 1	BA 1	TB 1	TB 2	I	CZ 2	TB 3	TB 4
SiO ₂	2,00	14,80	7,30	0,78	1,50	0,14	:	34,60	28,70	26,50
TiO ₂	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	:	<0,05	<0,05	<0,05
Al ₂ O ₃	<0,10	<0,10	0,27	0,20	0,31	0,15	:	0,75	2,80	1,60
Fe ₂ O ₃ ^t	<0,10	0,13	0,20	0,16	0,11	<0,10	:	0,66	0,60	0,41
MgO	19,10	18,40	14,90	19,60	21,30	19,20	:	19,40	35,50	27,20
CaO	33,40	33,30	37,20	33,20	31,60	34,00	:	23,70	14,40	14,30
MnO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	:	0,04	0,01	<0,01
K ₂ O	<0,01	<0,01	0,04	0,04	0,04	<0,01	:	0,05	0,05	0,05
Na ₂ O	0,02	0,06	0,07	0,05	0,02	0,03	:	0,09	0,19	0,09
P ₂ O ₅	<0,05	<0,05	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	:	<0,05	0,05	<0,05
CO ₂	45,40	31,80	39,90	45,90	45,10	46,50	:	18,90	16,50	23,50
	:						:			
TOTAL	99,92	98,49	99,93	99,93	99,98	100,02	:	98,19	98,80	93,65
	:						:			
H ₂ O ⁻	0,08	0,06	0,04	0,05	0,05	0,02	:	0,07	0,11	2,06
P.F.	45,44	32,09	40,17	46,05	45,31	46,58	:	19,94	18,06	29,28
R.I.	3,50	19,20	8,00	1,20	2,00	0,30	:	55,60	32,60	27,30
	:						:			
Cu	<2	4	4	4	4	4	:	4	3	3
Zn	7	28	6	12	6	5	:	10	8	5
Rb	5	8	8	7	10	8	:	8	13	14
Sr	81	90	160	35	690	85	:	200	1870	1040
Y	<5	<5	<5	6	<5	<5	:	<5	<5	<5
Zr	<5	5	10	<5	6	5	:	8	18	7
Ba	<10	<10	18	15	34	14	:	<10	240	150
Pb	20	26	38	30	27	28	:	14	24	19
	:						:			

Nota: Óxidos em %

traços em ppm

Fe₂O₃^t = Fe total como Fe₂O₃

(1) Complexo Piracaia

(2) Complexo Embu

(3) Complexo Itapira

TABELA 10 - Valores analíticos dos litotipos carbonáticos da Formação Setúva e Mármore da Tapagem.

	I		
	I	DOLOMITOS	
	I	(1)	(2)
	I	PA 1	BT 1
	I	BT 2	
	:		
SiO ₂	:	8,10	2,40
TiO ₂	:	<0,05	<0,05
Al ₂ O ₃	:	0,21	0,36
Fe ₂ O ₃ t	:	0,11	0,10
MgO	:	15,10	15,30
CaO	:	34,50	36,60
MnO	:	0,01	<0,01
K ₂ O	:	0,04	0,02
Na ₂ O	:	0,18	0,06
P ₂ O ₅	:	0,11	<0,05
CO ₂	:	41,20	44,80
	:		
TOTAL	:	99,56	99,64
	:		
H ₂ O-	:	0,07	0,06
P.F.	:	41,39	45,01
R.I.	:	12,70	2,90
	:		
Cu	:	<2	5
Zn	:	4	8
Rb	:	7	8
Sr	:	90	140
Y	:	<5	<5
Zr	:	<5	8
Ba	:	21	<10
Pb	:	13	25
	:		

Nota: Oxidos em %

traços em ppm

Fe₂O₃t = Fe total como Fe₂O₃

(1) Formação Setúva

(2) Mármore da Tapagem

TABELA 11 - Valores analíticos dos litotipos carbonáticos da Formação Água Clara.

	CALCARIOS			DOLOMITOS		CARBON. IMPURAS		
	AR 10*	AR 129*	AR 633A*	RI 1	AR 225B*	RI 2	AR 16D*	AR 78B*
SiO ₂	17,64	23,46	18,09	2,10	15,11	18,40	33,88	27,39
TiO ₂	0,12	0,02	0,05	<0,05	0,07	0,06	0,07	0,10
Al ₂ O ₃	3,48	0,76	1,47	1,00	1,70	2,50	1,47	2,29
Fe ₂ O ₃ ^t	1,82	1,04	1,46	0,12	0,74	0,98	1,40	1,82
MgO	5,15	2,05	2,47	0,78	12,82	11,30	6,33	10,92
CaO	31,05	31,19	40,92	52,60	28,83	30,10	27,68	27,78
MnO	0,27	0,05	0,30	<0,01	0,03	0,03	0,86	0,05
K ₂ O	1,19	0,25	0,57	0,01	0,76	0,50	0,06	0,93
Na ₂ O	0,55	0,50	0,67	0,04	0,65	0,03	1,41	0,79
P ₂ O ₅	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,07	0,06	<0,05	0,05
CO ₂	na	na	na	42,40	na	35,80	na	na
	:	:	:		:	:		
TOTAL	61,32**	59,32**	66,00**	99,05	60,78**	99,76	73,16**	72,12**
	:	:	:		:	:		
H ₂ O ⁻	na	na	na	0,08	na	0,51	na	na
P.F.	na	na	na	42,79	na	35,85	na	na
R.I.	na	na	na	3,10	na	21,30	na	na
	:	:	:		:	:		
V	18	5	5	na	14	na	5	15
Cu	na	na	na	8	na	8	na	na
Zn	na	na	na	9	na	17	na	na
Rb	51	10	12	na	31	29	10	46
Sr	239	555	213	na	806	410	229	82
Y	14	17	20	na	2	11	2	13
Zr	na	na	na	na	na	40	na	na
Ba	673	45	92	<10	773	390	29	121
Pb	15	15	15	34	15	23	15	15
	:	:	:		:	:		

Nota: óxidos em %

traços em ppm

na = não analisado

Fe₂O₃^t = Fe total como Fe₂O₃

* dados extraídos de Frascá et al. (1990)

** valores parciais

TABELA 12 - Valores analíticos dos litotipos carbonáticos do Subgrupo Lajeado.

	CALCARIOS														BONITOS							CARBONATICAS INFURAS						
	IP 1	IP 2	IP 3	IP 4	IP 5	IP 6	IP 7	IP 8	IP 9	IP 10	IP 11	IP 12	IP 13	IP 14	IP 15	AP 2	AP 3	GP 11	GP 12	GP 13	GP 2	GP 31	GP 32	IP 13	AP 4	AP 5	AP 6	AP 7
SiO ₂	<0,10	4,80	6,70	4,80	2,20	2,10	0,20	0,71	<0,10	0,85	<0,10	0,27	0,38	2,60	3,40	<0,10	3,80	0,72	0,51	1,10	21,80	23,30	32,50	23,40	42,40			
TiO ₂	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,17	0,13	0,30	0,34	0,40			
Al ₂ O ₃	<0,10	0,84	1,60	1,20	0,33	0,78	0,20	0,29	<0,10	<0,10	<0,10	0,23	0,30	0,32	0,94	<0,10	1,30	0,55	0,15	0,31	6,10	5,30	5,80	8,60	6,80			
Fe ₂ O ₃ t	<0,10	0,48	1,10	0,71	0,31	0,25	0,11	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,11	<0,10	0,31	0,29	<0,10	0,50	0,17	<0,10	<0,10	1,20	1,70	3,60	3,00	3,90			
MgO	0,56	2,59	3,40	2,90	0,39	0,46	8,60	0,28	0,53	0,67	0,15	1,10	6,80	0,28	0,74	18,40	18,60	20,30	15,20	20,50	0,51	0,70	4,20	2,40	7,10			
CaO	35,30	49,30	46,20	48,70	54,10	53,50	45,40	55,20	55,49	54,80	55,90	54,30	47,70	53,50	53,20	34,50	30,70	31,50	38,20	31,70	35,90	33,90	35,50	26,70				
MnO	<0,01	0,01	0,02	0,04	0,08	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,05			
Li ₂ O	<0,01	0,17	0,41	0,35	0,35	0,08	0,23	0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,14			
Na ₂ O	0,07	0,15	0,20	0,06	0,13	0,07	0,16	0,05	0,03	0,03	0,02	0,03	0,06	0,08	0,05	0,05	0,06	0,04	0,06	0,06	0,11	0,39	0,67	0,56	0,48			
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,08	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	0,16	0,07	0,15	0,08		
CO ₂	43,90	41,40	39,90	41,00	42,00	45,00	43,30	43,80	43,50	43,70	43,50	44,40	42,00	40,90	47,00	44,30	46,50	45,40	45,90	28,60	27,30	17,20	18,90	10,60				
TOTAL	99,30	99,70	99,53	99,82	99,62	99,63	99,68	99,96	99,76	99,84	99,80	99,62	99,69	99,67	99,76	99,97	99,81	99,84	99,55	99,64	99,59	98,93	99,12	99,85	99,80			
H ₂ O-	0,05	0,93	0,07	0,05	0,04	0,05	0,07	0,04	0,06	0,07	0,06	0,07	0,06	0,08	0,08	0,23	0,06	0,21	0,07	0,05	0,05	0,05	0,08	0,01	0,04	na	na	
P.F.	43,86	41,35	40,12	40,99	42,26	42,34	45,12	43,47	43,91	43,57	43,82	43,71	44,60	41,97	40,99	46,99	44,34	46,53	45,57	46,01	28,75	27,41	17,29	na	na			
R.I.	0,10	5,89	8,60	6,20	3,20	3,10	0,45	1,10	0,11	1,10	0,12	0,75	0,68	4,30	4,60	0,11	5,30	0,74	0,60	1,40	31,20	30,50	51,50	na	na			
Cu	7	8	11	9	10	9	5	7	8	8	8	7	6	10	8	4	4	5	4	4	10	6	8	9	34			
Zn	232	12	24	13	9	6	8	9	55	8	8	7	8	5	9	25	13	6	5	7	21	10	4	77	55			
Rb	na	na	12	21	7	11	5	9	na	6	6	10	11	7	9	7	8	7	7	32	na	na	41	44				
Sr	na	na	200	1570	690	990	1140	2510	na	540	2230	810	1020	1730	2450	91	380	81	630	77	73	na	na	230				
Y	na	na	11	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	15	na	na	na	na			
Zr	na	na	19	31	14	18	11	25	na	12	23	17	9	18	32	10	24	7	5	5	42	na	na	na	na			
Ba	<10	54	55	120	37	34	11	37	10	30	33	<10	18	38	56	<10	23	19	20	13	140	500	280	580	210			
Pb	64	31	31	34	31	32	33	32	33	32	33	32	34	36	35	22	26	24	30	31	33	32	22	48				

Nota: Oxitos em %
tratados em ppm
na = não analisado
Ferdat = Fe total como Fe2O₃

TABELA 13 - Valores analíticos dos litotipos carbonáticos da Formação Itaiacoca.

	CALCARIOS						DOLOMITOS										
	TA 2	TA 6	RB 1	RB 2	RB 3	I	TA 1	TA 3	TA 4	TA 5	TA 7	TA 8	TA 9	TA 10	TA 11	TA 12	TE 1
SiO ₂	5,40	5,10	17,50	20,90	15,40	:	10,00	0,29	<0,10	0,34	0,26	0,99	0,45	1,80	8,30	0,48	3,00
TiO ₂	<0,05	<0,05	<0,05	0,09	<0,05	:	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Al ₂ O ₃	<0,10	0,47	3,40	4,80	0,44	:	1,40	<0,10	<0,10	0,17	0,12	<0,10	0,20	0,20	0,30	0,10	0,21
Fe ₂ O ₃ ^t	0,13	0,53	1,70	2,00	0,25	:	0,56	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,19
MgO	3,80	0,56	5,80	4,40	3,50	:	19,40	19,80	19,30	19,80	19,30	18,20	20,70	21,00	19,20	20,50	20,20
CaO	49,40	51,70	35,50	34,20	42,60	:	27,20	32,90	33,40	32,90	33,20	34,10	32,30	31,20	28,60	32,30	30,30
MnO	0,16	0,20	0,04	0,06	0,01	:	0,06	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
K ₂ O	<0,01	0,14	1,50	2,00	0,14	:	0,05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,09
Na ₂ O	0,08	0,12	0,12	0,11	0,06	:	0,09	0,08	0,06	0,10	0,07	0,03	0,11	0,05	0,10	0,06	0,13
P ₂ O ₅	<0,05	0,06	0,06	0,07	<0,05	:	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
CO ₂	40,80	41,00	34,10	31,10	37,20	:	41,10	46,90	47,10	47,00	46,70	46,50	46,20	45,60	43,30	46,50	45,80
TOTAL	99,77	99,88	99,72	99,73	99,60	:	99,86	99,97	99,86	100,36	99,65	99,82	99,96	99,85	99,96	99,94	99,93
H ₂ O ⁻	0,06	0,08	0,07	0,07	0,05	:	0,07	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,04	0,06	0,05	0,05	0,03
P.F.	40,90	40,95	34,20	31,12	37,36	:	41,06	46,92	47,17	47,00	46,86	46,49	46,40	45,70	43,54	46,78	45,73
R.I.	7,20	5,50	21,30	27,20	15,90	:	11,70	0,30	0,09	0,60	0,39	1,00	0,69	2,00	6,70	0,48	3,20
Cu	2	10	5	6	7	:	3	<2	2	<2	5	5	4	3	4	3	5
In	6	7	32	34	8	:	13	6	8	7	9	9	6	4	5	8	10
Rb	<5	7	54	61	20	:	7	5	na	<5	9	6	7	8	6	6	7
Sr	77	280	82	61	250	:	63	24	na	45	35	38	46	37	42	32	31
Y	<5	7	11	10	9	:	<5	na	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Zr	5	11	56	57	25	:	8	<5	na	<5	8	<5	6	<5	8	<5	5
Ba	1090	22	110	130	19	:	46	11	<10	12	<10	<10	<10	<10	<10	<10	25
Pb	28	30	24	23	24	:	21	22	21	22	20	22	25	28	34	36	33

Nota: óxidos em %

traços em ppm

na = não analisado

Fe₂O₃^t = Fe total como Fe₂O₃

TABELA 14 - Valores analíticos dos litotipos carbonáticos do Grupo São Roque.

	CALCARIOS						DOLOMITOS								
	I	SP 1	SP 2	CJ 4	CJ 5	CJ 6	CJ 9	I	BJ 1	BJ 2	CJ 1	CJ 2	CJ 3	CJ 7A	CJ 7B
:	:	:	:												
SiO ₂	1,20	1,30	4,70	2,10	4,00	2,20	:	2,70	6,20	1,30	4,40	17,10	2,80	2,80	0,67
TiO ₂	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	:	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,10	<0,05	<0,05	<0,05
Al ₂ O ₃	0,36	0,18	1,30	0,51	0,90	0,98	:	0,17	0,18	<0,10	0,52	3,00	0,92	0,92	0,22
Fe ₂ O ₃ t	0,26	0,16	0,44	0,20	0,40	0,44	:	1,20	1,10	0,35	0,27	1,20	0,56	0,56	0,34
MgO	3,40	1,20	1,90	0,30	2,20	4,90	:	18,70	17,3	18,50	17,90	14,60	19,00	19,00	19,70
CaO	50,90	53,50	49,90	53,80	50,60	47,90	:	31,60	31,3	33,40	32,00	26,00	31,40	31,40	32,20
MnO	0,02	0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,02	:	0,17	0,24	0,02	0,02	0,04	0,08	0,08	0,03
K ₂ O	0,23	0,05	0,25	0,07	0,22	0,24	:	0,03	0,02	<0,01	0,18	1,10	0,34	0,34	0,07
Na ₂ O	0,04	0,13	0,05	0,04	0,11	0,08	:	0,09	0,07	0,05	0,11	0,06	0,10	0,10	0,09
P ₂ O ₅	<0,05	<0,05	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	:	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,10	<0,05	<0,05	<0,05
CO ₂	43,40	43,00	41,20	42,60	41,60	42,70	:	45,20	43,40	46,00	44,40	36,30	44,40	44,40	46,40
:	:	:													
TOTAL	99,81	99,53	99,79	99,62	100,05	99,46	:	99,86	99,81	99,62	99,80	99,60	99,60	99,60	99,72
:	:	:													
H ₂ O-	0,06	0,07	0,05	0,07	0,06	0,06	:	0,05	0,05	0,06	0,06	0,10	0,07	0,07	0,06
P.F.	43,42	43,05	41,28	42,74	41,79	42,90	:	45,20	43,53	46,24	44,56	36,54	44,66	44,66	46,50
R.I.	1,60	1,60	6,20	1,80	5,00	3,50	:	3,80	8,00	1,50	5,30	20,60	4,10	4,10	0,98
:	:	:													
Cu	4	4	10	8	7	6	:	3	10	5	5	8	36	36	4
Zn	7	9	11	11	12	16	:	9	10	11	9	15	14	14	10
Rb	6	8	13	7	9	13	:	7	8	6	10	35	19	36	8
Sr	120	87	770	1110	B30	670	:	19	21	89	150	140	83	150	86
Y	11	6	5	<5	8	5	:	<5	6	<5	6	14	7	12	7
Zr	9	7	16	12	19	15	:	<5	<5	<5	10	40	16	40	<5
Ba	24	24	64	66	77	51	:	<10	11	<10	88	130	110	140	22
Pb	33	36	30	39	69	39	:	23	23	23	25	20	32	32	36
:	:	:													

Nota: Óxidos em %

traços em ppm

Fe₂O₃t = Fe total como Fe₂O₃

6.3.2 Classificação química

A fim de facilitar a discussão, os termos utilizados neste item baseiam-se em critérios puramente químicos. A classificação petrográfica de cada amostra já foi efetivada no Cap. 4.

Baseando-se na distribuição de SiO₂ e MgO dividiu-se as amostras em: carbonáticas puras (SiO₂<25%) e impuras (SiO₂>25%); critério também utilizado por Rock (1986).

Devido à ausência de consenso entre os autores pesquisados (Rock 1986, Condé *et al.* 1991), quanto ao teor limite de MgO para distinção de calcários e dolomitos, optou-se por aquele definido por Pettijohn (1975), que classifica as misturas calcita-dolomita de acordo com a Tabela 15. Pettijohn (*op. cit.*) também considera que para quantidades muito pequenas de MgO (até 10% de dolomita estequiométrica), este óxido está presente como MgCO₃ em solução sólida na calcita e o mineral dolomita está ausente; a calcita pode conter até 2% de MgCO₃ em solução sólida.

Neste sentido, as rochas carbonáticas puras foram subdivididas em calcários, quando com teores de MgO<10,8%, e dolomitos, quando com teores de MgO>10,8%.

TABELA 15 - Nomenclatura de carbonatos sedimentares calcíticos e dolomíticos (Pettijohn 1975).

Tipo de rocha	I	I	I
	Porcentagem de dolomita	Porcentagem aproximada de MgO	Porcentagem de MgCO ₃
calcário	I	I	I
alto cálcio	I 0-10	I 0-1,1	I 0-2,3
magnesiano	I	I 1,1-2,1	I 2,3-4,4
calcário dolomítico	I 10-50	I 2,1-10,8	I 4,4-22,7
dolomito calcítico	I 50-90	I 10,8-19,5	I 22,7-41,0
dolomito	I 90-100	I 19,5-21,6	I 41,0-45,4

Na Figura 27 percebe-se facilmente a separação destes dois grupos a aproximadamente 11% de MgO.

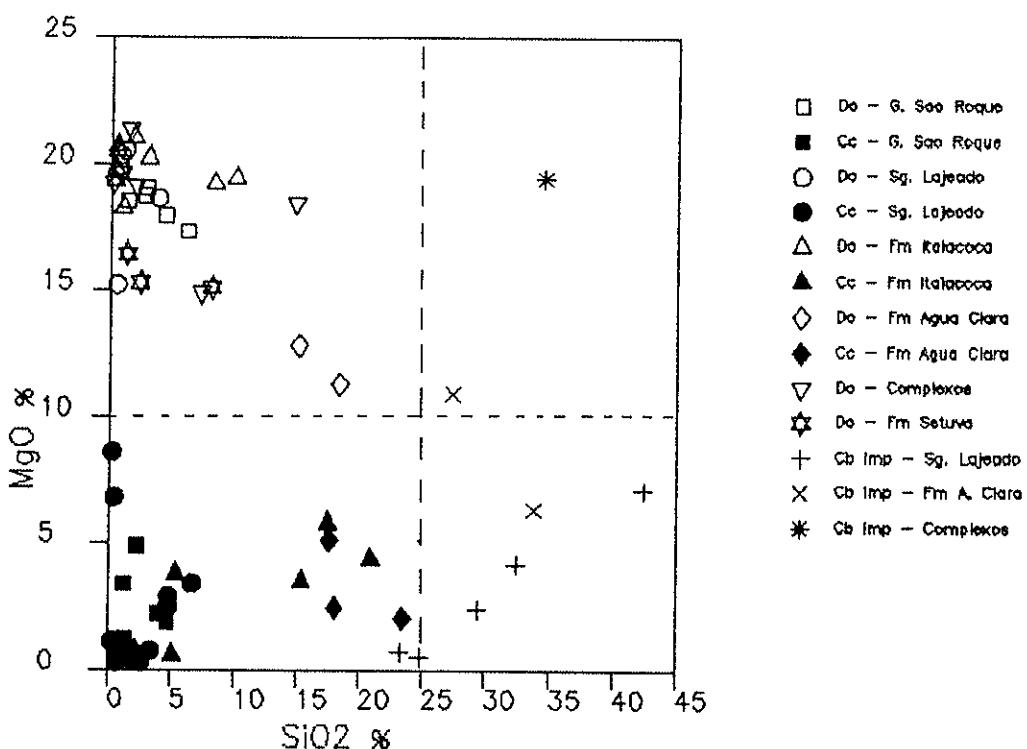


FIGURA 27 - Diagrama SiO₂ x MgO para as rochas carbonáticas pré-cambrianas em estudo.

Também com base em Pettijohn (1975) construiu-se o histograma (Mg *versus* unidades geológicas) da Figura 28. Nota-se aí um predomínio de dolomitos nos Complexos, Formação Setuba, Formação Itaiacoca e Grupo São Roque, e de calcários nos Subgrupo Lajeado e Formação Água Clara.

Os calcários do Subgrupo Lajeado, principalmente da região da Mina do Espírito Santo, com base na proporção de MgO, são em grande parte de alto cálcio (menos de 1,1% MgO). No Grupo São Roque, na região de Salto de Pirapora, são do tipo magnesiano (1,1-2,1% de MgO) ou de alto cálcio. Dolomitos puros são abundantes na Formação Itaiacoca.

Os termos calcário dolomíticos e dolomito calcíticos também são bastante comuns nas unidades estudadas.

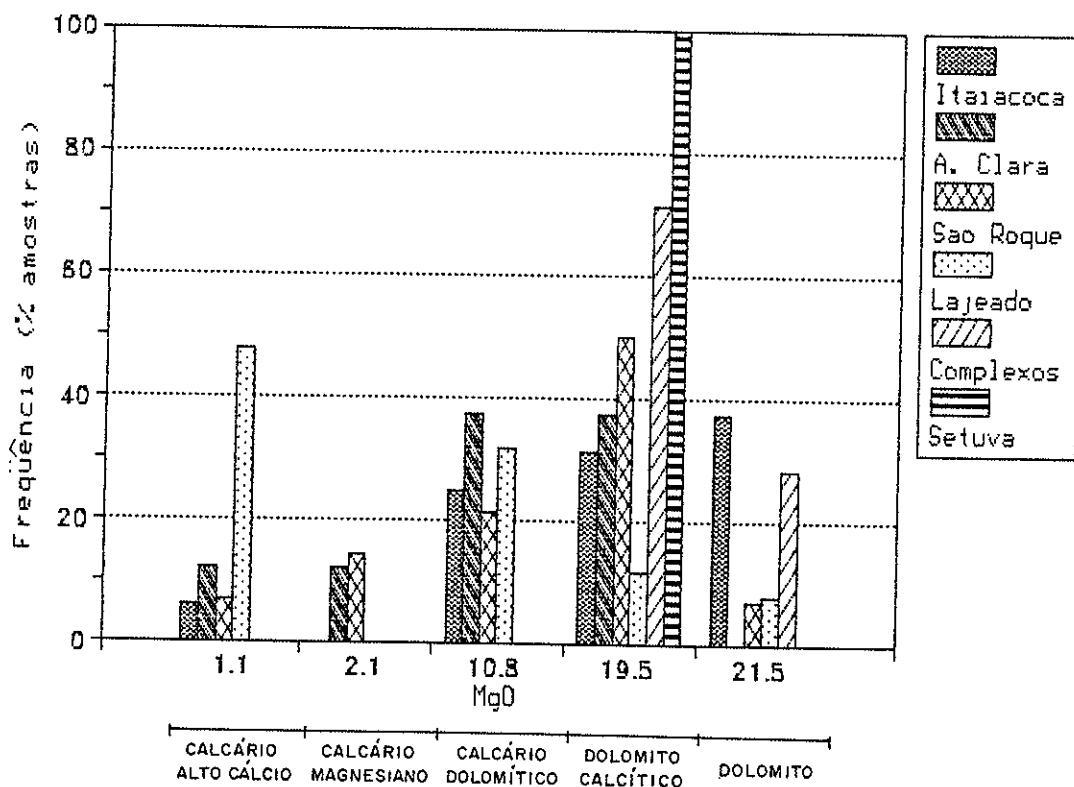


FIGURA 28 - Freqüência dos litotipos carbonáticos conforme as unidades geológicas estudadas.

6.3.3 Influência do metamorfismo

O metamorfismo pode afetar a distribuição dos elementos químicos das rochas carbonáticas nas seguintes situações (Rock 1986):

- perdas ou ganhos devido à mobilidade do elemento; nas rochas carbonáticas há uma perda progressiva de álcalis com o incremento do metamorfismo (Ferry 1983).
- metassomatismo de contato nas proximidades de plutões ígneos. Neste caso há a formação de *skarns*.
- mineralização; pode mascarar as características químicas inerentes aos carbonatos aumentando seu conteúdo em elementos traços, especialmente Cu, Zn e Ba.
- descarbonatação; enquanto calcários calcíticos puros permanecem inertes até alto grau de metamorfismo, dolomitos impuros submetem-se a reações de descarbonatação formando talco,

tremolita, diopsídio, etc; o que implica na perda de peso. Em rochas com $\text{SiO}_2 < 25\%$, a máxima perda teórica em peso é de 15%, na reação:



Tendo em vista estes pontos, e antes de se analisar a distribuição dos elementos, deve-se considerar que:

- a) as rochas carbonáticas da Formação Setuba, Subgrupo Lajeado, Formação Itaiacoca e Grupo São Roque exibem baixo grau metamórfico.
- b) os litotipos dos Complexos foram afetados por metamorfismo predominantemente de grau alto.
- c) os litotipos da Formação Água Clara submeteram-se, na sua maior parte, a metamorfismo de baixo a médio grau.
- d) alguns litotipos calcários do Subgrupo Lajeado estão nas proximidades do Granito Itaoca.
- e) algumas amostras do Subgrupo Lajeado, Complexos e Formação Água Clara apresentam $\text{SiO}_2 > 25\%$.

6.3.4 Distribuição dos elementos

A seguir é feita uma análise do comportamento dos elementos químicos nos calcários e dolomitos das diferentes unidades geológicas. Seus valores médios e desvio padrão estão apresentados na Tabela 16.

a) elementos maiores

Cálcio e Magnésio

Os valores de CaO e MgO obtidos estão dentro da faixa de teores típicos de rochas carbonáticas sedimentares de Wedepohl (1969) e daqueles de calcita e dolomita apresentados por Deer *et al.* (1962).

Nos litotipos calcários os valores médios de CaO variam de ~52% (Grupo São Roque e Subgrupo Lajeado) a ~40% (formações Itaiacoca e Água Clara), e os de MgO ficam em torno de 2%.

TABELA 16 - Valores médios dos dados químicos de litotipos carbonáticos de unidades geológicas pré-cambrianas paulistas.

	GRUPO SAO ROQUE	FORM. ITAIACOCA	FORM. AGUA CLARA		SUBGRUPO LAJEADO	F. SETUVA	COMPLEXOS						
	dolomitos calcários	dolomitos calcários	dolomitos calcários carb. imp.		dolomitos calcários carb. imp.	dolomitos calcários carb. imp.							
	(8)	(6)	(11)	(5)	(2)	(4)	(2)						
SiO ₂	4,75±4,94	2,58±1,32	2,36±3,33	12,86±6,46	16,75±1,64	15,32±7,97	30,64±3,24	1,23±1,34	1,93±2,06	30,48±6,8	3,93±2,98	4,42±5,2	29,93±3,42
TiO ₂	0,01±0,03	0,00±0,00	0,00±0,00	0,02±0,04	0,07±0,01	0,05±0,05	0,09±0,01	0,00±0,00	0,00±0,00	0,27±0,1	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00
Al ₂ O ₃	0,74±0,91	0,71±0,39	0,25±0,38	1,82±1,92	2,10±0,4	1,68±1,07	1,88±0,41	0,46±0,46	0,50±0,48	6,52±1,15	0,30±0,06	0,15±0,12	1,72±0,84
Fe ₂ O ₃ t	0,70±0,38	0,32±0,11	0,08±0,17	0,92±0,77	0,86±0,12	1,11±0,63	1,61±0,21	0,13±0,19	0,24±0,31	2,68±1,06	0,12±0,02	0,10±0,08	0,56±0,11
MgO	18,09±1,48	2,32±1,49	19,76±0,77	3,61±1,72	12,06±0,76	2,61±1,59	8,63±2,30	18,60±1,90	1,98±2,48	2,98±2,45	15,60±0,57	18,75±1,94	27,37±6,57
CaO	31,16±2,05	51,10±2,04	31,67±2,06	42,68±7,07	29,46±0,63	38,94±8,84	27,73±0,05	33,32±2,76	52,17±3,51	34,24±4,15	35,63±0,87	33,78±1,69	17,47±4,41
MnO	0,09±0,07	0,01±0,01	0,01±0,02	0,09±0,07	0,03±0,00	0,15±0,13	0,46±0,40	0,00±0,00	0,01±0,02	0,10±0,07	0,00±0,00	0,02±0,02	0,00±0,00
K ₂ O	0,26±0,34	0,18±0,08	0,01±0,03	0,76±0,83	0,63±0,13	0,50±0,44	0,49±0,44	0,06±0,03	0,12±0,13	1,11±0,48	0,05±0,02	0,02±0,02	0,05±0,00
Na ₂ O	0,08±0,02	0,07±0,04	0,08±0,03	0,10±0,02	0,34±0,31	0,44±0,24	1,10±0,31	0,13±0,16	0,08±0,05	0,44±0,19	0,12±0,05	0,04±0,02	0,12±0,05
P ₂ O ₅	0,01±0,03	0,01±0,02	0,00±0,01	0,04±0,03	0,07±0,01	0,01±0,02	0,03±0,03	0,01±0,02	0,02±0,03	0,12±0,04	0,04±0,05	0,01±0,02	0,02±0,02
Mn	659±580	90±70	49±133	729±587	233±0	1201±1020	3526±3139	0±0	93±165	806±560	26±37	0±0	129±132
Cu	13±13	7±2	3±2	6±3	8±0 (1)	8±0 (1)	n.a.	4±0	8±2	13±10	4±3	3±1	3±0
Zn	12±2	11±3	8±2	17±13	17±0 (1)	9±0 (1)	n.a.	12±7	31±68	33±28	6±2	11±8	8±2
Rb	16±12	9±3	6±2 (10)	28±25	30±1	24±19 (3)	28±18	8±1	10±4 (12)	39±6 (3)	8±1	8±1	12±3
Sr	92±49	598±374	39±10 (10)	150±95	608±198	336±155 (3)	156±74	264±242	1330±724 (12)	194±108 (3)	123±24	190±227	1037±682
Y	7±5	6±3	0±0 (10)	7±4	7±5	17±2 (3)	8±6	2±3	1±3 (12)	15±0 (1)	2±2	1±2	0±0
Zr	13±16	13±4	4±4 (10)	31±22	40±0 (1)	n.a.	n.a.	9±8	19±7 (12)	42±0 (1)	3±4	4±3	11±5
Ba	63±57	51±21	9±14	274±410	582±192	203±274	75±46	15±8	35±29	342±170	7±10	14±12	130±99
Pb	27±5	41±13	26±6	26±3	19±4	20±8	15±0	27±3	41±23	32±9	20±5	28±5	19±45

Nota: óxidos em %
traços em ppm

Fe₂O₃t = Fe total como Fe₂O₃

(5) = número de amostras

Nos dolomitos, os valores médios de CaO situam-se numa estreita faixa de 30 a 34% e os de MgO entre 12 a 19%. Teores anormalmente altos de MgO são observados nas amostras TB 3 e 4 (Complexo Embu), 35 e 27% respectivamente. A anomalia deve encontrar explicação na possível presença de magnesita no sedimento original.

Sílica

Conforme mostrado na Figura 27, a grande maioria das amostras analisadas corresponde à rocha carbonática pura no que tange aos valores de SiO₂. Em geral não ultrapassam 10%, à exceção dos litotipos da Formação Água Clara, que apresentam teores superiores a 16% e dos calcários da Formação Itaiacoca, com 18%, em média.

Rochas carbonáticas impuras (SiO₂>25%) foram coletadas no Complexo Embu, Subgrupo Lajeado e Formação Água Clara.

Ferro

Os dolomitos dos Complexos e Formação Setuba comparecem com os teores mais baixos de Fe₂O₃ (<0,20%). Nas demais unidades os valores ficam abaixo de 1,0%, com os calcários mostrando, em geral, teores mais altos que os dolomitos. No Grupo São Roque, entretanto, ocorre o contrário (Fig. 29).

Algumas amostras de rochas carbonáticas impuras do Subgrupo Lajeado, nas proximidades do Granito Itaoca, apresentam valores superiores a 3,0%, o que deve ser explicado pela introdução metassomática de Fe.

Alumínio

Os teores de Al₂O₃ são geralmente baixos (<0,5%) na grande maioria das amostras. Os litotipos com Al mais alto são os calcários da Formação Itaiacoca (geralmente com alta proporção de filossilicatos), calcários e dolomitos da Formação Água Clara e os termos carbonáticos impuros.

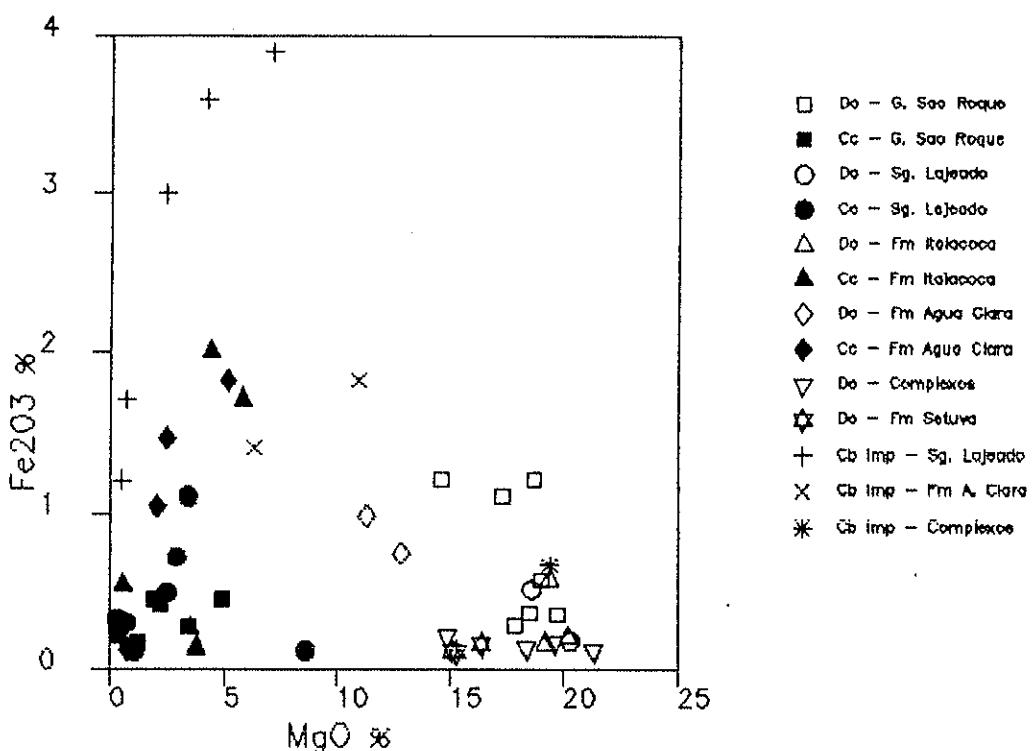


FIGURA 29 - Diagrama MgO x Fe₂O₃ para as rochas carbonáticas pré-cambrianas em estudo.

Titânio

Este elemento foi detectado em poucas amostras, basicamente apenas naquelas com altos teores de silíca, e nos metamorfíticos da Formação Água Clara.

Os dolomitos dos Complexos, Formação Setúva, Subgrupo Lajeado e Formação Itaiacoca e calcários dos Grupo São Roque e Subgrupo Lajeado não acusaram a presença deste elemento.

Manganês

Ocorre em teores muito baixos, e não foi detectado em muitas amostras.

Os valores são homogêneos, embora se note nos calcários dos Subgrupo Lajeado, Formação Água Clara e Formação Itaiacoca valores ligeiramente maiores que nos dolomitos das mesmas unidades. No entanto, no Grupo São Roque, são os dolomitos que têm os maiores valores.

Sódio

Como já observado com relação ao Fe e Al, os Complexos e Formação Setuba apresentam os menores valores detectados. Nas demais unidades os teores são pouco mais elevados. Calcários e dolomitos apresentam quantidades semelhantes. Na Formação Água Clara detectaram-se os maiores valores absolutos.

Os baixos teores observados nos Complexos devem estar relacionados à perda progressiva de álcalis com o incremento do grau metamórfico (Ferry 1983). Os inesperados altos teores na Formação Água Clara dever-se-iam à uma composição inicial relativamente elevada em Na, insuficientemente obliterada com o metamorfismo.

Potássio

Os carbonatos impuros, calcários da Formação Itaiacoca e alguns calcários e dolomitos da Formação Água Clara discriminam-se dos demais por teores relativamente mais elevados de K ($>1,0\%$) (Fig. 30). Isto pode ser devido à maior contribuição detritica e alto conteúdo de filossilicatos.

Os calcários apresentam teores de K_2O levemente mais altos que os dolomitos.

Fósforo

Também é um elemento pouco detectado nas análises efetuadas. Sempre em teores muito baixos, é mais observável em calcários, principalmente aqueles dos Subgrupo Lajeado e Formação Itaiacoca.

b) elementos menores

Cobre, chumbo, zinco

Os valores obtidos são relativamente homogêneos.

O Cu varia de 2 a 12 ppm, com os calcários do Subgrupo Lajeado exibindo os maiores valores.

O Zn tem a maior parte de seus teores situados entre 4 e 30 ppm. Os calcários dos Subgrupo Lajeado e Grupo São Roque são os mais enriquecidos.

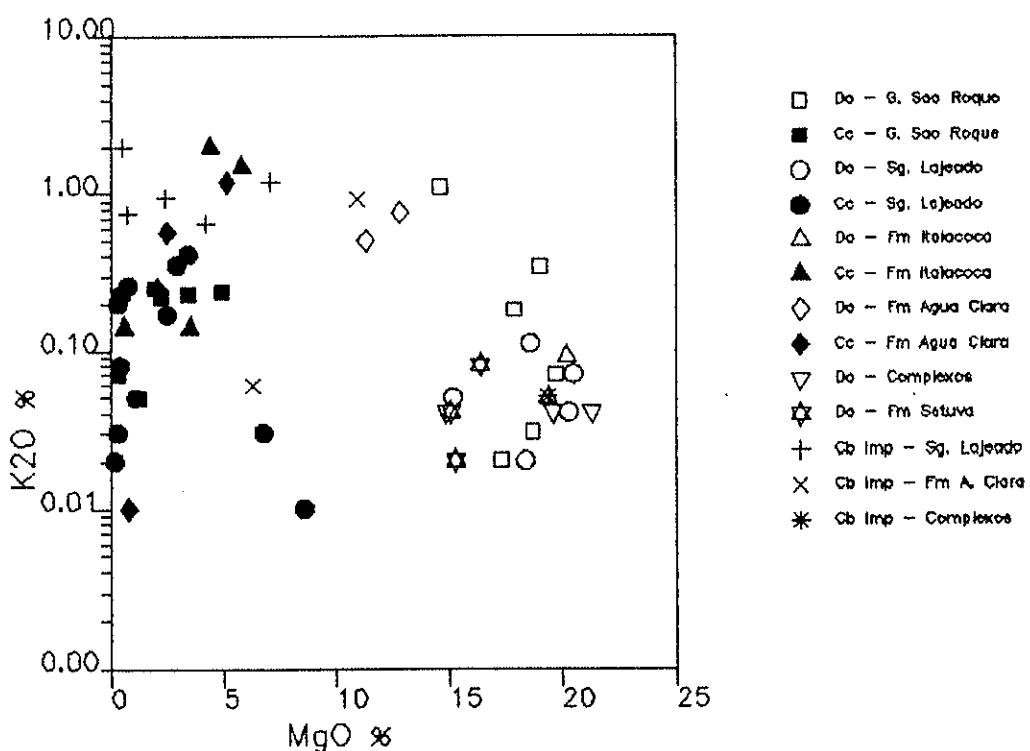


FIGURA 30 - Diagrama MgO x K₂O para as rochas carbonáticas pré-cambrianas em estudo.

Tanto os calcários como os dolomitos de grande parte das unidades amostradas têm valores de Pb muito semelhantes, geralmente entre 20 e 40 ppm. Litotipos do Formação Água Clara, Complexos e Formação Setuva apresentam valores ligeiramente mais baixos. Alguns calcários do Subgrupo Lajeado e Formação Itaiacoca exibem teores de Pb anormalmente altos.

Rubídio

Os teores de Rb não excedem, em geral, 14 ppm. Alguns calcários da Formação Itaiacoca, dolomitos do Grupo São Roque, carbonáticas impuras do Subgrupo Lajeado e calcários e dolomitos da Formação Água Clara exibem teores acima de 30 ppm, chegando até 60 ppm.

Bário

Os dolomitos dos Complexos e Formação Setuva exibem baixos teores de Ba (<50 ppm), embora nos "dolomitos magnesianos" (amostras TB 3 e 4) do Complexo Embu possa ultrapassar 100 ppm.

Os litotipos dos Subgrupo Lajeado, Formação Agua Clara e Formação Itaiacoca são os mais ricos neste elemento (até 1000 ppm), mas não se observa um padrão definido distribuição. Na Formação Agua Clara a seqüência de enriquecimento em Ba é: dolomitos>calcários>carbonáticas impuras; no Subgrupo Lajeado: carbonáticas impuras>calcários>dolomitos; na Formação Itaiacoca: calcários>dolomitos.

No Grupo São Roque os valores máximos são pouco superiores a 100 ppm (dolomitos) e há ligeiro enriquecimento nos dolomitos em relação aos calcários.

Estrôncio

Os dolomitos dos Complexos e Formação Setuba mostram valores relativamente baixos e homogêneos, ao redor de 100 ppm.

Na Formação Agua Clara, os dolomitos são mais enriquecidos em Sr que os calcários. Seus valores estão entre 300 e 900 ppm.

Nos Subgrupo Lajeado, Formação Itaiacoca e Grupo São Roque verifica-se nítida separação de calcários e dolomitos (Fig. 31), sendo os primeiros os tipos mais ricos. No Subgrupo Lajeado, especialmente, os calcários exibem valores ao redor de 1000 ppm contra cerca de 250 ppm, em média, para os dolomitos.

No Grupo São Roque, os calcários também se mostram enriquecidos em Sr (~1000 ppm) enquanto nos dolomitos os teores ficam ao redor de 100 ppm.

Na Formação Itaiacoca, apesar dos calcários exibirem os maiores valores, estes são mais baixos que os dos Subgrupo Lajeado e Grupo São Roque (~150 ppm para os calcários e ~50 ppm para os dolomitos).

Zircônio

É bastante homogêneo nos Complexos, independente do tipo de rocha, e acha-se ao redor de 10 ppm.

O Zr foi detectado em apenas uma amostra tanto na Formação Setuba e como na Agua Clara.

Nos Subgrupo Lajeado e Formação Itaiacoca os valores são mais altos (até 57 ppm), sendo os calcários mais enriquecidos que os dolomitos.

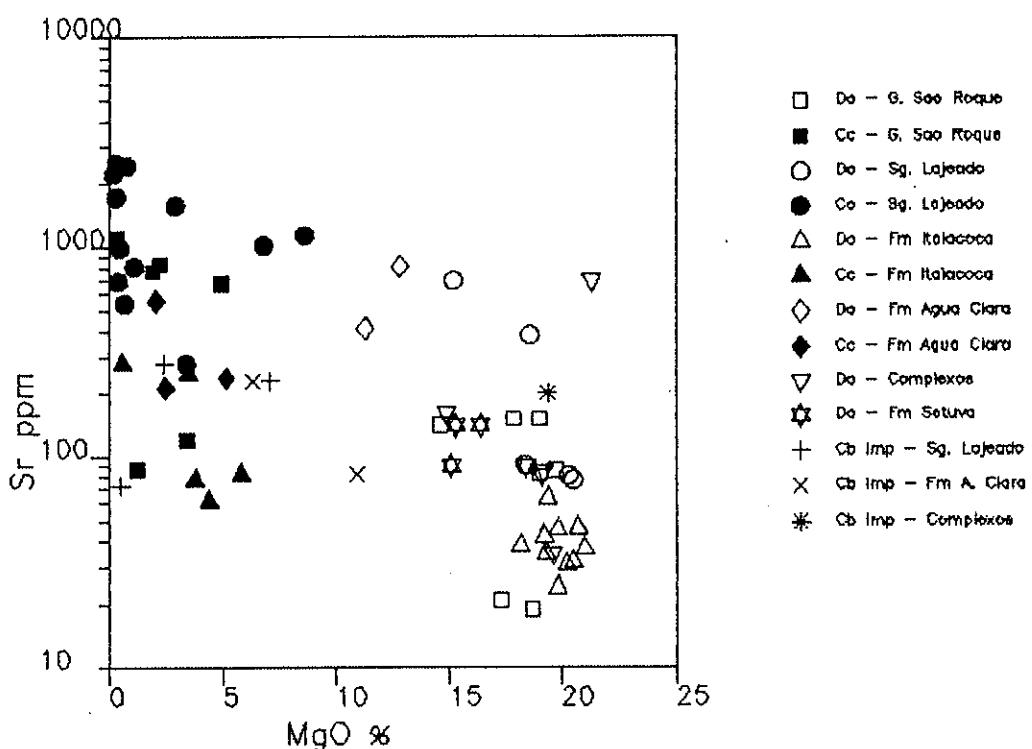


FIGURA 31 - Diagrama MgO x Sr para as rochas carbonáticas pré-cambrianas em estudo.

No Grupo São Roque, ocorre o contrário, porém o padrão de distribuição nos dolomitos é muito heterogêneo; em grande parte das amostras os valores ficaram abaixo do limite de detecção (5 ppm), enquanto em outras atingiram 40 ppm.

Itrio

Este elemento não foi detectado na maioria das unidades amostradas. Apenas no Grupo São Roque a quase totalidade dos litotipos acusou sua presença. Na Formação Itaiacoca, foi detectado em calcários.

Nos Complexos e Formação Setuba os teores são menores que 10 ppm. Nas demais unidades, independentemente do tipo rochoso, os valores situaram-se em 10 ppm.

6.3.5 Análise factorial

Os dados químicos foram tratados estatisticamente pelo método da análise factorial - modo R.

A matriz de correlação obtida está sintetizada na Tabela 17. O conjunto de elementos com correlação positiva está assinalado por (+), negativa por (-) e aqueles com valores de correlação limítrofes (arbitrariamente estimados em 0,500) por (\pm).

As cargas dos fatores da matriz rotada estão listados na Tabela 18.

A análise factorial dos dados geoquímicos mostra que a composição global é controlada por seis fatores principais:

- R1: Si, Ti, Al, Fe, K, P, Rb, Ba, (Na)
- R2: Mg, Ca, Pb, (Sr)
- R3: Y, Zr, (Rb, K)
- R4: Sr, Zn
- R5: Mn, Na
- R6: Cu

O fator R1 é fortemente controlado pelas fases aluminossilicáticas (filossilicatos, silicatos de Ca e Mg), quartzo, rutilo, ilmenita, apatita, sulfetos e/ou óxidos de ferro.

A Figura 32 mostra que o incremento do fator R1 está ligado aos termos carbonáticos impuros do Subgrupo Lajeado, calcários da Formação Itaiacoca e litotipos diversos dos Complexos e formações Água Clara e Setuba, que contém a maior proporção dos elementos acima mencionados.

Os metais alcalinos estão fortemente correlacionados com Al e Si, sendo os aluminossilicatos dominante, porém não exclusivamente, as fases hospedeiras de K, Rb e Na. Nestas condições devem refletir o fator proveniência (contribuição detritica) (Veizer & Garret 1978).

O fator R2 representa a fase carbonática. O Ca controla a distribuição do Pb e parcialmente do Sr, que estão freqüentemente presentes na estrutura cristalina da calcita, ou em solução controlando a formação da aragonita (Goldsmith 1959).

O fator R3 (Y, Zr) também parece estar relacionado à fase aluminossilicática (formações Água Clara e Itaiacoca) (Fig. 33).

TABELA 17 - Matriz de correlação para os litotipos carbonáticos de unidades geológicas pré-cambrianas paulistas.

I	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Mn	K	Na	P	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Ba	Pb
Si :	+	+	+	+			±	+	+	+			+		±			
Ti :	+	+	+	+				+	+	+			+			+		
Al :	+	+	+	+				+	±	+			+			+		
Fe :	+	+	+	+			±	+	+	+			+			±		
Mg :					+	-												
Ca :					-	+							±			+		
Mn :	±				±		+											
K :	+	+	+	+				+		+			+		+	+	±	
Na :	+	+	±	+			+		+									
P :	+	+	+	+				+		+	+		+					
Cu :										+								
Zn :										+								
Rb :	+	+	+	+				+		+			+		+	+		
Sr :					±								+					
Y :								+				+		+	±			
Zr :												+		±	+			
Ba :	±	±	±	±			±		+						+			
Pb :							+			±	+					+		

TABELA 18 - Carga dos fatores da matriz de correlação rotada.

I	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Si :	+0,715	+0,250	+0,138		+0,436	
Ti :	+0,859			-0,119	+0,283	+0,234
Al :	+0,923		+0,198		+0,131	+0,165
Fe :	+0,788		+0,188		+0,431	+0,222
Mg :	-0,226	+0,896	-0,192	-0,114	-0,185	
Ca :	-0,214	-0,927		+0,146	-0,121	
Mn :					+0,906	
K :	+0,717		+0,631			
Na :	+0,413				+0,820	-0,137
P :	+0,824	-0,130	+0,160		-0,130	
Cu :	+0,124		+0,141			+0,879
Zn :	+0,204	-0,375	-0,119	-0,581	-0,194	+0,218
Rb :	+0,555	+0,147	+0,669			+0,173
Sr :		-0,312		+0,827	-0,134	+0,102
Y :			+0,857	-0,171	+0,253	
Zr :	+0,129	-0,125	+0,712	+0,357	-0,312	+0,251
Ba :	+0,633			+0,107		-0,285
Pb :	-0,107	-0,600	-0,185	-0,279	-0,205	+0,416

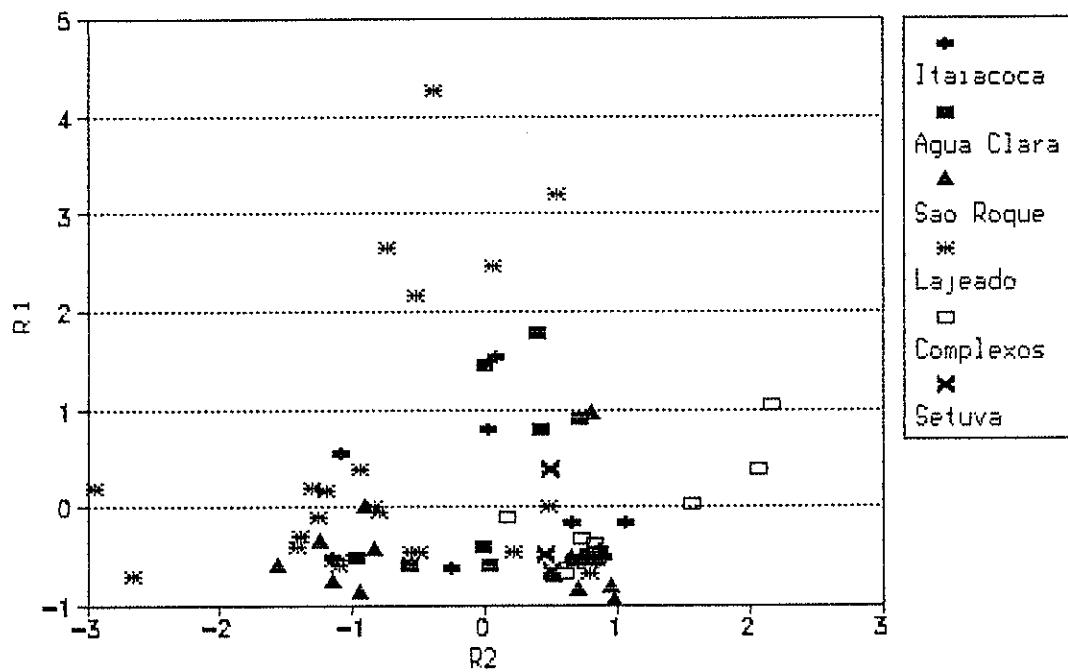


FIGURA 32 - Diagrama mostrando a relação entre os fatores R1 e R2 e os litotipos carbonáticos pré-cambrianos em estudo.

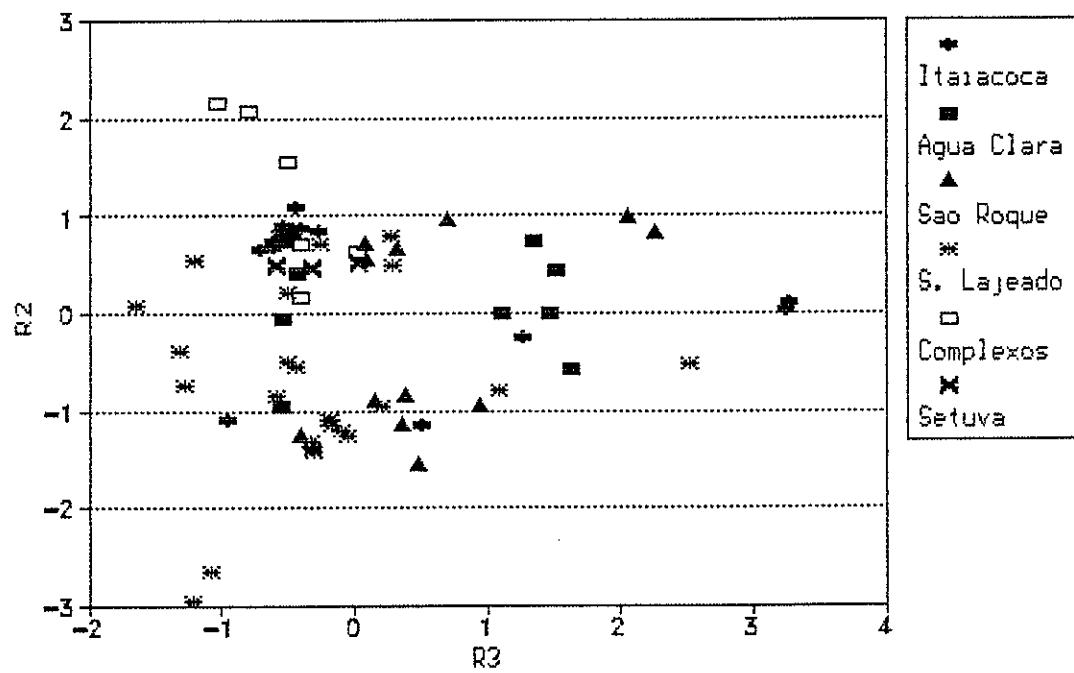


FIGURA 33 - Diagrama mostrando a relação entre os fatores R2 e R3 e os litotipos carbonáticos pré-cambrianos em estudo.

Por outro lado, pode, alternativamente refletir o ambiente geológico de deposição, com influência de elementos provenientes de corpos magmáticos básicos que ocorrem nas proximidades, justificando assim a discriminação de amostras das porções vulcanossedimentares do Grupo São Roque e formações Água Clara e Itaiacoca.

O fator R4 (Sr, Zn) é controlado pela fase carbonática, principalmente aquela mais rica em Ca.

O fator R5 (Mn, Na) também deve estar relacionado à fase carbonática. O Mn é considerado elemento indicativo de recristalizações pós-depositacionais de sedimentos carbonáticos. O Na, por outro lado, poderia indicar as condições de salinidade das águas de deposição.

Finalmente, o fator R6, que correlaciona isoladamente o Cu, é de difícil interpretação.

6.3.6 Discussão dos resultados

Foram construídos aranhogramas com os valores médios encontrados nos litotípos carbonáticos normalizados para a média dos calcários marinhos fanerozóicos - MPL (Condé *et al.* 1991) (Fig. 34 e 35) e média global dos sedimentos carbonáticos (Rock 1987, baseado em Wedepohl 1978) (Fig. 36 e 37).

A distribuição dos elementos nas diversas unidades, aliada aos dados anteriormente apresentados e examinada à luz de informações obtidas na literatura disponível, permitem as seguintes considerações.

Inicialmente deve ser destacado que os poucos dados da Formação Setuba, o metamorfismo superimposto aos mármoreos dos Complexos e o maior número de variáveis relacionadas à natureza das rochas carbonáticas impuras não permitem a análise destas unidades sem um grande grau de incertezas.

O padrão de distribuição dos valores químicos nas Figuras 34 a 37 é bastante semelhante, embora variações nos valores médios de normalização possam mostrar ora enriquecimento, ora empobrecimento em alguns elementos. As Figuras 34 e 35, de visualização mais clara, serão as mais discutidas.

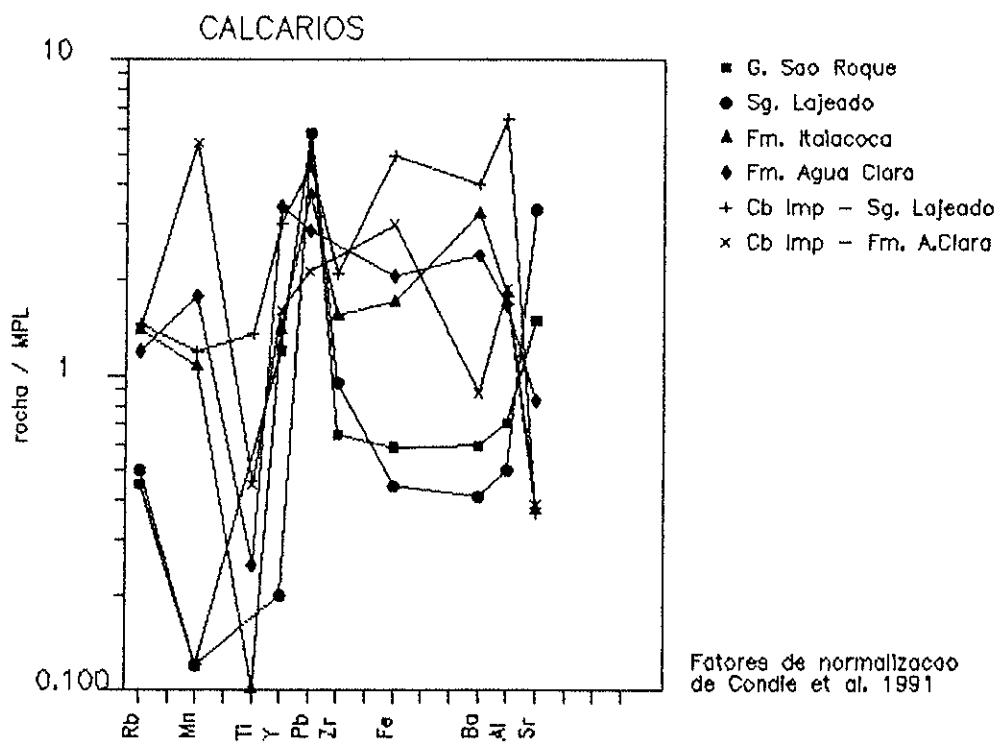


FIGURA 34 - Padrões geoquímicos (aranhogramas), dos litotipos calcários pré-cambrianos em estudo, normalizados pela média dos calcários fanerozícos - MPL (Condie et al. 1991).

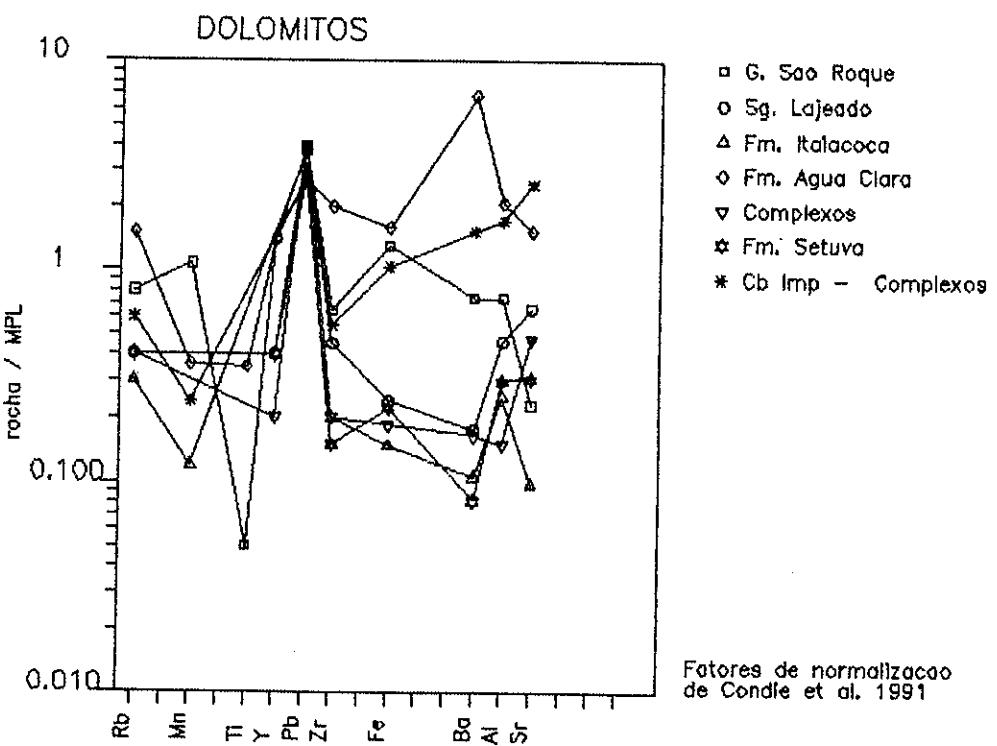


FIGURA 35 - Padrões geoquímicos (aranhogramas), dos litotipos dolomíticos pré-cambrianos em estudo, normalizados pela média dos calcários fanerozícos - MPL (Condie et al. 1991).

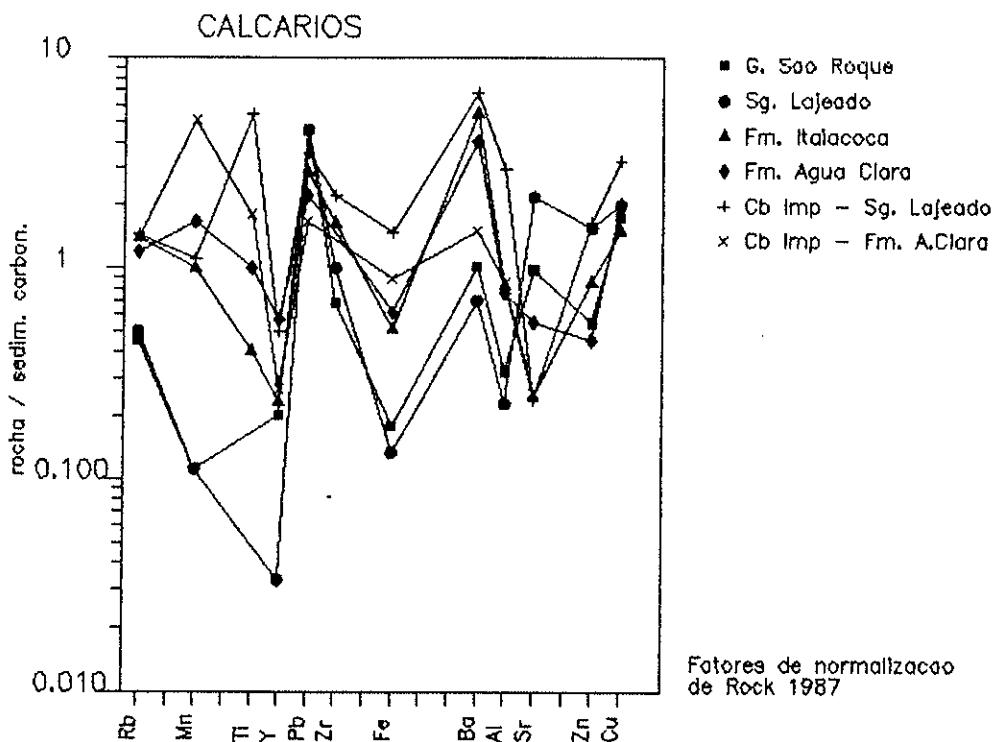


FIGURA 36 - Padrões geoquímicos (aranhogramas), dos litotipos calcários pré-cambrianos em estudo, normalizados pela média global dos sedimentos carbonáticos (Rock 1987).

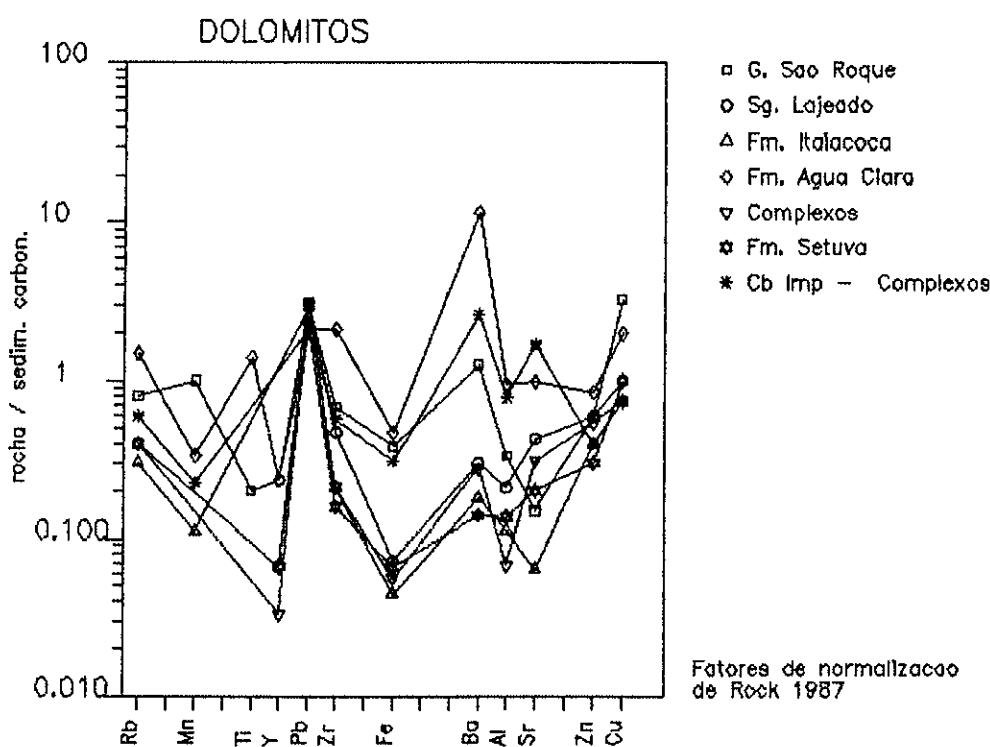


FIGURA 37 - Padrões geoquímicos (aranhogramas), dos litotipos dolomíticos pré-cambrianos em estudo, normalizados pela média global dos sedimentos carbonáticos (Rock 1987).

Os litotipos de todas as unidades mostram, invariavelmente, "anomalia positiva" de Pb e tendência positiva (enriquecimento) em Cu (principalmente os calcários).

De uma maneira geral, os calcários distinguem-se dos dolomitos pelos maiores valores absolutos dos diversos elementos analisados. Fazem exceção os dolomitos da Formação Água Clara, que apresentam valores mais altos, semelhantes aos de calcários.

As rochas carbonáticas impuras do Subgrupo Lajeado, incorporadas aos calcários por apresentarem $MgO < 10,8\%$, destacam-se pelos teores muito acima da média (MPL) - com exceção do Sr, que está notavelmente empobrecido - indicando a existência de grande contribuição terrígena e também algum metassomatismo (Fe e Al). As carbonáticas impuras da Formação Água Clara também apresentam teores elevados, porém menores que os do Subgrupo Lajeado.

As rochas carbonáticas impuras dos Complexos, incluídas nos dolomitos, têm um padrão de distribuição muito semelhante ao aquele dos demais dolomitos, mas nela se verifica um comparativo enriquecimento em Fe, Ba, Al e Sr. Os maiores valores de Fe e Al podem ser justificados pela proximidade de corpos intrusivos ácidos que imporiam algum metassomatismo. Todavia, o enriquecimento em Ba e Sr, elementos com grande afinidade com a fase carbonática, deve refletir as características dos sedimentos originais.

Os dolomitos dos Complexos, Formação Setuba, Subgrupo Lajeado e Formação Itaiacoca mostram-se quimicamente semelhantes, geralmente com os menores valores absolutos. Na Formação Itaiacoca observam-se os mais baixos valores de Mn e Sr.

Já os dolomitos dos Grupo São Roque e Formação Água Clara têm padrões de distribuição diferentes dos demais e entre si.

Os dolomitos da Formação Água Clara, em relação aos demais dolomitos, mostram-se mais ricos nos elementos químicos em questão. Mesmo que isto se deva à alta contribuição de material terrígeno ou mesmo ao metamorfismo; a semelhança do padrão de distribuição com aquele exibido pelos calcários da mesma Formação sugere que o teor de Mg possa, pelo menos em parte, não estar associado aos carbonatos.

Os dolomitos do Grupo São Roque estão claramente diferenciados dos demais pelo seu enriquecimento em Mn e Fe, e empobrecimento em Ti e Sr. De acordo com o padrão de covariância postulado por Veizer *et al.* (1989b), estes litotipos são os que mais se aproximam de um modelo de dolomitização com estabilização pós-deposicional e recristalização(ões) provocando um progressivo empobrecimento em Sr e enriquecimento em Mn.

A Figura 34 mostra que os calcários formam dois grupos com comportamentos distintos. No primeiro estão aqueles dos Subgrupo Lajeado e Grupo São Roque, e no segundo os das Formação Itaiacoca e Formação Água Clara. O primeiro acha-se enriquecido em Sr e empobrecido em Mn, Rb, Fe, Ba e Al em relação ao segundo.

O baixo teor observado, destes últimos elementos, nos Subgrupo Lajeado e Grupo São Roque parece estar ligado ao seu caráter quimicamente mais puro, com pouca contribuição detritica. Isto sugere que sua deposição ocorreu via precipitação direta, em assolho oceânico (mar aberto?), de provável lama aragonítica (indicada pelo relativamente alto teor de Sr, principalmente no Subgrupo Lajeado), que posteriormente se recristalizou em calcita ou calcita magnesiana.

Os calcários do Subgrupo Lajeado são os mais enriquecidos em Cu, Zn e Pb, o que reflete a abundância de depósitos sedimentares de metais-base na região (mineralizações de Pb-Zn de Furnas e outras), que apareceram em número significante no Proterozóico Médio-Superior (Veizer 1984).

Os calcários do segundo grupo, por sua vez, parecem se relacionar a ambientes com maior contribuição detritica. Os teores altos de Mn e baixos de Sr podem indicar as características químicas dos materiais precursores ou, alternativamente, que estes calcários sofreram vários estágios de recristalização, talvez num sistema aberto (Kinsman 1969). Contudo, os altos valores de Mn não seriam explicados somente pelo progressivo enriquecimento com a diagênese e recristalização e devem também refletir as particularidades do sedimento original, talvez originados em zonas de baixa energia, com maior acúmulo de material argiloso.

CAPITULO 7 - COMPOSIÇÕES ISOTÓPICAS DE CARBONO E OXIGÉNIO

7.1 Generalidades

Isótopos são átomos cujos núcleos contém o mesmo número de prótons, porém diferente número de nêutrons. Podem ser estáveis, aqueles que não são prontamente radioativos, ou instáveis, aqueles radioativos.

São conhecidos cerca de 300 isótopos estáveis, sendo os de carbono, oxigênio, enxofre e hidrogênio os mais estudados.

O carbono tem dois isótopos estáveis: ^{12}C e ^{13}C que perfazem, respectivamente, 98,89% e 1,11% da abundância deste elemento na natureza. Sabe-se que os carbonatos tendem a concentrar mais ^{13}C que os compostos orgânicos.

Em águas oceânicas ($\text{pH}=8,2$) mais de 99% do carbono inorgânico dissolvido é HCO_3^- , fase onde preferencialmente se concentra o ^{13}C ; em águas mais ácidas, como certas águas doces, o CO_2 molecular (onde o ^{13}C é relativamente mais abundante) torna-se a fase importante. Isto deve, em linhas gerais, controlar a composição isotópica do carbono: água doce (leve) e marinha (pesada).

O oxigênio tem três isótopos estáveis: ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O que perfazem na natureza 99,763%, 0,0375% e 0,1995%, respectivamente (Garlick 1969 *apud* Hoefs 1987). A água do mar e a atmosfera são enriquecidos em ^{18}O , enquanto a água doce concentra ^{16}O .

Estudos isotópicos datam desde o início da década de 50, com os pioneiros trabalhos de Urey (1948), McCrea (1950), Craig (1953) e Epstein & Mayeda (1953) que tratam dos isótopos de carbono e oxigênio como indicadores de paleotemperatura de águas oceânicas, gênese e ambientes de deposição de carbonatos marinhos.

Estes estudos partem do princípio de que, durante sua formação, os sedimentos carbonáticos estariam em equilíbrio com as águas do ambiente deposicional e, então, os valores dos isótopos de carbono e oxigênio refletiriam as condições

originais, bem como qualquer alteração pós-deposicional ou metamórfica.

7.2 Composições Isotópicas de Carbono e Oxigênio em Rochas Carbonáticas Pré-Cambrianas

Keith & Weber (1964) concluíram, após investigação dos isótopos de carbono e oxigênio de sedimentos carbonáticos de todo o Fanerozóico, que:

- a composição média dos isótopos de carbono de calcários marinhos é praticamente constante do Cambriano ao Recente;
- a composição dos isótopos de oxigênio destes carbonatos (originalmente em equilíbrio com as águas do ambiente de deposição) foi sujeita a alteração secundária, pois as rochas geologicamente mais velhas mostram um aumento progressivo no seu conteúdo de ^{18}O .

Keith & Weber (*op. cit.*) encontraram os valores médios de $\delta^{13}\text{C} = -0,26 \pm 3,09\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -11,39 \pm 4,95\text{‰}$, ambos em PDB, para 24 calcários e mármore pré-cambrianos.

Schidlowski *et al.* (1975), em vista da escassez de dados isotópicos pré-cambrianos, realizaram ampla pesquisa em rochas carbonáticas sedimentares inalteradas coletadas na porção sul do continente africano, cobrindo todo o intervalo pré-cambriano. Os valores médios obtidos, para 260 calcários e dolomitos, foram: $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = +0,4 \pm 2,7\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = +20,0 \pm 4,2\text{‰}$. Constataram que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos são quase constantes desde o início do registro sedimentar, parecendo não haver correlação entre $\delta^{13}\text{C}$ e idade geológica.

A aproximada constância ao redor de 0‰ de $\delta^{13}\text{C}$ dos carbonatos marinhos através do tempo geológico implica numa proporção relativamente constante de carbono orgânico (C_{org}) no reservatório de carbono total desde cerca de $3,3 \times 10^7$ anos (Schidlowski *et al.* 1975).

O conhecimento da composição isotópica do carbono é particularmente útil na identificação dos ambientes geradores de sedimentos carbonáticos. Nos ambientes marinhos aquela composição é consideravelmente mais pesada que nos continentais.

Weber *et al.* (1964) relacionando valores de razões isotópicas com o conteúdo fossilífero de carbonatos propuseram limites de $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) para os diversos ambientes: $>+1,0\text{‰}$, marinho; $<-2,5\text{‰}$, água doce; entre $-2,5$ a $+1,0\text{‰}$, marinho restrito.

Veizer & Hoefs (1976) obtiveram composições isotópicas de carbono e oxigênio em 170 amostras de rochas carbonáticas cujas idades variavam de cerca de 100 a 2.800 Ma. Estes autores ressaltam a tendência das razões isotópicas $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$ tornarem-se mais leves, ou seja, de ocorrer o enriquecimento em $\delta^{18}\text{O}$, com o aumento da idade geológica. O consenso geral é de que isto é causado por um contínuo reequilíbrio pós-deposicional com águas meteoríticas isotopicamente leves.

Veizer & Hoefs (1976) também sugerem que dolomitos devem ser mais pesados em $\delta^{18}\text{O}$ (com valores mais positivos) que os calcários coexistentes, desde que ambos tenham se formado em equilíbrio com suas soluções parentais. E que os dolomitos são menos susceptíveis a reequilíbrios pós-deposicionais em águas meteoríticas, podendo, em comparação com os calcários, reter mais facilmente o $\delta^{18}\text{O}$ original. Os carbonatos evaporíticos exibem $\delta^{13}\text{C}$ mais positivo e $\delta^{18}\text{O}$ mais negativo que os carbonatos penecontemporâneos de ambientes não restritos.

Garde (1979) estudou as composições isotópicas de carbono e oxigênio em 42 amostras de calcita e dolomita mármoreis da Formação Marmorilik, faixa móvel Rinkian do oeste da Groenlândia, de idade Proterozóico Inferior e que foi deformada e metamorfizada em condições de fácies xisto verde a anfibolito. Obteve os valores médios $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -0,2 \pm 1,0\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -9,9 \pm 1,5\text{‰}$, compatíveis com aqueles de carbonatos não-metamórficos de idade semelhante. Concluiu que a dolomita geralmente é enriquecida em $\delta^{13}\text{C}$ relativamente à calcita coexistente (cerca de 0,6‰); e que, aparentemente, os valores isotópicos de oxigênio não são resultantes do intercâmbio metamórfico com águas meteoríticas, mas sim da diagênese precoce.

Torquato (1980) efetuou análises isotópicas em 836 amostra de rochas carbonáticas pré-cambrianas, a maioria metamorfizadas, coletadas nos estados da Bahia, Goiás, Minas Gerais e Ceará. Comparou os resultados obtidos àqueles disponíveis na literatura

internacional e relativos ao Proterozóico. Torquato (1980) adotou-os como referências de escala mundial. A média das composições de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ encontrada para o Proterozóico Superior é de $-6,65 \pm 2,75 \text{ ‰}$ e de $-16,75 \pm 2,66 \text{ ‰}$ para o Proterozóico Inferior. Para o Proterozóico Médio foi obtido o valor médio de $-13,39 \pm 1,96 \text{ ‰}$, diferente daquele para a escala mundial: $-10,84 \pm 3,41 \text{ ‰}$. Segundo Torquato (*op. cit.*), estes valores poderiam vir a datar os carbonatos pré-cambrianos.

Schidlowski *et al.* (1983) consideram que os valores extremos positivos de $\delta^{13}\text{C}$ estão relacionados a carbonatos depositados em bacias restritas ou semi-restritas. Por outro lado, flutuações negativas indicam participação de CO_2 biogênico no processo de formação dos carbonatos. Bacias hipersalinas são caracterizadas por carbonatos isotopicamente pesados, pois o ^{18}O é preferencialmente concentrado na fase vapor durante a evaporação.

Kaufman *et al.* (1991) estudaram as composições isotópicas de carbonatos do Supergrupo Damara (Proterozóico Superior) na Namíbia. Foram obtidos dados referentes à rocha total e de subamostras de carbonato microesparítico e doloesparítico, que representariam porções "menos alteradas" da rocha. Não foram detectadas diferenças notáveis entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ das subamostras e do carbonato total, sugerindo que as abundâncias de ^{13}C não foram significantemente alteradas pela diagênese meteórica, embora as abundâncias de ^{18}O freqüentemente apresentem diferenças significantes. A Tabela 19 sintetiza os resultados obtidos nas unidades que compõem o Supergrupo Damara.

Comparando os dados por eles obtidos com aqueles de sucessões carbonáticas da Sibéria, Groenlândia, Índia, China e Canadá, Kaufman *et al.* (1991) constataram que a ampla distribuição de sucessões, com assinaturas isotópicas comparáveis, suportam a hipótese de que a variação em $\delta^{13}\text{C}$ reflete as mudanças globais na composição isotópica da água do mar do Proterozóico Superior. Para eles, carbonatos empobrecidos em ^{13}C teriam se depositado durante e imediatamente após os episódios glaciais; e aqueles enriquecidos em ^{13}C se associariam a rochas imediatamente pré-glaciais.

GRUPO	SUBGRUPO (nº amostras)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ (‰)
NAMA	Schwarzrand (26)	+1,22±1,54	-9,44±2,32
	Kuibis - Fm. Zaris (21)	+3,00±2,22	-9,77±1,85
	Fm. Dabis (06)	-3,71±1,82	-6,96±3,21
WITLEI	Buschmannsklippe (05)	-3,67±0,66	-4,69±2,45
	Court (07)	-0,50±2,47	-4,86±4,62
OTAVI	Tsumeb (28)	+1,89±3,83	-7,34±2,19
	Abenab (05)	+3,77±1,57	-4,48±1,35
GARIEP	- (09)	+1,06±4,30	-11,10±4,40

TABELA 19 - Composições isotópicas de carbono e oxigênio de unidades do Supergrupo Damara (Proterozóico Superior) (Kaufman *et al.* 1991).

Um assunto que tem sido bastante pesquisado é o enriquecimento de ^{13}C em rochas carbonáticas do Pré-Cambriano Superior em relação àquelas do Fanerozóico, caracterizando a transição Pré-Cambriano/Cambriano (PC-C).

Haveria uma dispersão de aproximadamente 3‰ nas $\delta^{13}\text{C}$ no limite Pré-Cambriano/Fanerozóico (Schidlowski *et al.* 1975).

Aharon *et al.* (1987) consideram o limite PC-C um dos marcos mais significativos na escala do tempo geológico porque assinala, no registro fossilífero, a passagem da presença única de organismos não esqueléticos (*softed body*) para faunas com esqueleto.

Knoll *et al.* (1986), Magaritz *et al.* (1986), Tucker (1986), Aharon *et al.* (1987), Lambert *et al.* (1987) estudaram as variações nas composições de isótopos de carbono em seções estratigráficas em Svalbard e leste da Groenlândia; Plataforma Siberiana; Anti-Atlas, Marrocos; Himalaias; Plataforma Yangtze (sul da China), respectivamente. Nestes locais foi detectada uma tendência positiva (até +7‰) nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ nos limites PC-C. Os motivos disto ainda não foram unanimemente estabelecidos, mas parece que a tendência estaria relacionada a um prolongado intervalo, em escala mundial, de aumento de soterramento orgânico, logo antes do aparecimento dos metazoários (Knoll *et al.* 1986).

Estas flutuações positivas também são interpretadas como eventos de transgressões oceânicas amplas. Nestas condições uma maior produtividade orgânica extrairia desproporcionalmente ^{12}C do reservatório oceânico de carbono.

7.3 Fracionamento Isotópico

Na natureza pode ocorrer o fracionamento (ou segregação/separação) dos isótopos de um elemento (no caso, carbono e oxigênio) por influência de processos químicos, físicos e biológicos. Esta separação tem resultado em pequenas diferenças na abundância relativa dos isótopos constituintes de vários compostos.

Apesar de, em determinadas situações, ocorrer o predomínio de processos físicos, como evaporação ou difusão, os fracionamentos se dão principalmente por reações químicas e processos biológicos. Estes últimos, por sua complexidade, ainda não estão suficientemente compreendidos. Por outro lado, os processos químicos podem ser explicados com base nas diferenças de massas e propriedades de ligação dos isótopos.

Como os isótopos diferem em número de massa, duas moléculas com a mesma fórmula química (ex. CO_2), mas com isótopos diferentes (C^{14}O_2 e C^{12}O_2), serão portadoras de freqüências vibracionais diferentes, consequentemente exibindo comportamento levemente diferentes nas reações químicas.

Da mesma forma, devido às diferenças de massa entre dois isótopos de um mesmo elemento, durante uma reação de troca entre duas fases minerais distintas, poderá haver um fracionamento que resultará em composições isotópicas diferentes para os compostos de cada fase. O equilíbrio deste fracionamento está relacionado à temperatura do meio, uma vez que a energia das moléculas varia em função da temperatura.

As composições isotópicas de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas mostram variações sistemáticas que podem fornecer informações sobre sua origem e refletir a temperatura do equilíbrio isotópico final. Este aspecto é particularmente importante, pois as diferenças sistemáticas nos valores de $\delta^{18}\text{O}$

de minerais cogenéticos podem ser interpretadas em termos da temperatura na qual eles equilibraram seu oxigênio com o do reservatório comum.

Segundo Faure (1986) esta termometria isotópica assume que:

- a) as reações de intercâmbio devem ter atingido o equilíbrio;
- b) as composições isotópicas não foram alteradas após a obtenção do equilíbrio;
- c) a dependência da temperatura dos fatores de fracionamento pode ser conhecida a partir de determinações experimentais.

Os efeitos do metamorfismo na composição isotópica de rochas carbonáticas silicosas se evidenciam através de várias reações de descarbonatação, produzindo silicatos de Ca e Mg. Este processo provoca mudanças negativas (até -4‰) evidentes nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos minerais carbonáticos residuais, sendo que a magnitude dos efeitos está proporcionalmente relacionada à abundância modal dos minerais neoformados. Nas reações de descarbonatação, o CO₂ liberado do sistema é relativamente enriquecido em ^{13}CO e em ^{13}C . Como consequência, ocorre uma diminuição nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ nos carbonatos metamórficos (Hoefs 1987).

No entanto, Schidlowski et al. (1983) consideram que os grandes corpos de mármore puro constituem uma marcante exceção, pois este reteriam a relação $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, dos seus sedimentos precursores, virtualmente inalterada, mesmo após sucessivos estágios de metamorfismo.

A variação relativamente sistemática dos resultados de fracionamento isotópico de acordo com o grau metamórfico, quando comparados com curvas de calibração experimentalmente determinadas, indica que a temperatura revelada nos minerais é análoga à do provável ápice metamórfico. Em certas situações, contudo, o equilíbrio não é observado, o que se explicaria tanto por efeito de fenômenos retrógrados diferenciais como, alternativamente, pelo fato dele jamais ter sido atingido. Composições isotópicas da rocha total são, muitas vezes, significantemente diferentes daquelas presumidas para os protolitos. Intercâmbios com fluidos ricos em oxigênio, presentes nos poros; ou desidratação e/ou descarbonatação (Sheppard & Schwarcz 1970) justificariam as diferenças.

7.3.1 Geotermometria

O fracionamento de ^{18}O e ^{16}O entre carbonatos coexistentes em rochas metamórficas pode ser utilizado como um geotermômetro para determinar a temperatura do último equilíbrio isotópico entre estes minerais (Schwarcz *et al.* 1970).

A possibilidade do uso desta ferramenta foi demonstrada por Clayton & Epstein (1958), Schwarcz (1966), Sheppard & Schwarcz (1970) e outros. Estes estudos mostraram um decréscimo progressivo do fracionamento isotópico entre minerais metamórficos com o aumento da temperatura.

Em alguns geotermômetros, dificilmente se encontra preservada a maior temperatura atingida pela associação mineral. Provavelmente devido ao subsequente intercâmbio isotópico dos minerais até temperaturas mais baixas, ou ao intercâmbio parcial, durante o resfriamento, de uma das fases com fluidos aquosos ricos em oxigênio.

Schwarcz *et al.* (1970) notam que o fracionamento quartzo-calcita em rochas não dolomíticas diminui regularmente com o aumento da temperatura; e que em rochas dolomíticas desviam irregularmente dos valores esperados. Neste caso, se a P_{CO_2} (correspondente à pressão de fluidos) for alta, deve ocorrer intercâmbio isotópico da calcita formada nas reações de descarbonatação com a calcita préexistente.

Northrop & Clayton (1966) estimaram o fracionamento dolomita-calcita, a 25°C , no intervalo de 4 a 7‰ ; ou seja, haveria um Enriquecimento de ^{18}O na dolomita comparado à calcita depositada no mesmo ambiente. Para estes autores o fracionamento dolomita-calcita a baixas temperaturas é maior quando a dolomita é bem cristalizada e ordenada; e, se o fracionamento entre protodolomita e calcita é realmente pequeno ($\sim 3\text{-}4\text{‰}$, Fritz & Smith 1970) ou nulo, não há fundamento para postular os mecanismos de difusão (como sugerido por Epstein *et al.* 1964 *apud* Matthews & Katz 1977), se a integridade do grupo CO_3^{2-} não precisa ser preservada.

Fritz & Smith (1970) sugerem que pequenos fatores de fracionamento poderiam refletir uma mudança no ambiente entre a

deposição do calcário e sua dolomitização; ou então que a dolomita foi depositada como protodolomitas metaestáveis.

O'Neil & Epstein (1966) sugerem que o par calcita-dolomita poderia constituir um geotermômetro útil, com a mesma sensibilidade da do par quartzo-calcita. O fracionamento de oxigênio entre dolomita e calcita deveria ser de 6 a 10‰ a 25°C e 1 a 2‰ a 500°C. No entanto, comentam que os estudos em associações naturais dolomita-calcita fornecem interpretações conflitantes, como valores de 2 a 4‰ em rochas de altas temperaturas e de 0 a 1‰ naquelas de baixas temperaturas. Concluem que, nestes casos, os litotipos não se formaram em equilíbrio isotópico.

O fracionamento isotópico assume sua dependência com a temperatura através da expressão:

$$\ln \alpha = 1/T^2$$

onde α é o fator de fracionamento isotópico e T é a temperatura (K) de equilíbrio.

Esta relação é expressa pela equação:

$$(I) \quad 1000 \ln \alpha = A (10^4 T^{-2}) + B$$

O fator de fracionamento isotópico do oxigênio entre duas fases (do e cc) é expresso pela relação:

$$\alpha_{\text{do}-\text{cc}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{do}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{cc}}}$$

Para fracionamentos relativamente pequenos:

$$1000 \ln \alpha_{\text{do}-\text{cc}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{do}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}} = \Delta^{18}\text{O}_{\text{do}-\text{cc}}$$

E a equação (I) pode ser assim expressa:

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{do}-\text{cc}} = A (10^4 T^{-2}) + B$$

Vários autores determinaram experimentalmente equações de fracionamento para dolomita e calcita:

a) $1000 \ln \alpha_{\text{do}-\text{cc}} = 0,50 (10^4 T^{-2})$ (Northrop & Clayton 1966)

b) $1000 \ln \alpha_{\text{do}-\text{cc}} = 0,45 (10^4 T^{-2}) - 0,40$ (Sheppard & Schwarcz 1970)

c) $1000 \ln \alpha_{\text{do}-\text{cc}} = 0,56 (10^4 T^{-2}) + 0,45$ (Matthews & Katz 1977)

Sheppard & Schwarcz (1970) calibraram sua equação pelo conteúdo de magnésio da calcita coexistente com a dolomita (geotermometria do solvus).

7.4 Resultados das Análises das Composições Isotópicas ^{13}C e ^{18}O

Foram efetuadas 22 determinações das composições isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em calcita e dolomita de amostras selecionadas das unidades estudadas. A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos, onde também são recalculados os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ para $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$.

Estas análises foram efetuadas com o objetivo de caracterizar as unidades geológicas enfocadas e comparar os resultados entre si e com os de outros corpos carbonáticos pré-cambrianos, visando interpretações paleoambientais e exploração de seu eventual uso potencial na datação de metacarbonatos.

A Tabela 21 mostra os valores médios calculados para estas composições isotópicas.

UNIDADE GEOLOGICA	$\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{do}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{do}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{do}}$
	(PDB)	(PDB)	(PDB)	(PDB)	(SMOW)	(SMOW)
G. São Roque	: 0,73±2,18	: 0,54±1,74	: -10,24±2,49	: -9,61±2,55	: 20,31±2,57	: 20,96±2,63
F. Itaiacoca	: 0,76±1,10	: 1,02±0,90	: -5,60±2,17	: -4,72±1,91	: 25,09±2,23	: 26,00±1,97
Sg. Lajeado	: 1,27±1,33	: 1,32±1,15	: -7,37±1,27	: -6,82±1,43	: 23,26±1,31	: 23,83±1,47
F. Água Clara	: -1,40	: 1,49	: -8,02	: -6,65	: 22,59	: 24,00
M. Tapagem	: -1,04	: -0,01	: -13,13	: -9,53	: 17,32	: 21,04
Complexos	: 2,34±0,01	: 2,77±0,07	: -7,05±1,05	: -6,42±1,06	: 23,59±1,08	: 24,24±1,09

TABELA 21 - Valores médios das composições isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (‰) de rochas carbonáticas de unidades geológicas pré-cambrianas paulistas.

TABELA 20 - Composições isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ ($^{\circ}/\text{oo}$) de rochas carbonáticas das unidades geológicas pré-cambrianas estudadas.

UNIDADE GEOLOGICA	AMOSTRA	COMPOSIÇÕES ISOTÓPICAS ($^{\circ}/\text{oo}$)						CARBONATOS* (%)	COMP. QUIMICA (%)	CLASS. PETROGRAFICA	
		$\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ (PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{do}}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{do}}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$ (SMOW)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{do}}$ (SMOW)				
G. São Roque	BJ 1	-0,70	-0,78	-10,96	-11,41	19,56	19,10	:	:	:	:
	BJ 8A	-1,03	-0,98	-10,73	-10,81	19,80	19,72	-	95	31,60	18,70
	BJ 12	-1,55	-1,54	-12,35	-12,48	18,13	17,99	-	77	na	na
	SP 2	1,86	2,48	-10,58	-9,63	19,95	20,93	91	100	na	na
	CJ 1	0,96	1,12	-4,86	-4,59	25,85	26,13	-	6	53,50	1,20
	CJ 5	4,83	2,94	-11,95	-8,73	18,54	21,86	97	100	33,40	18,50
										0,02	cc mármore
										0,46	do mármore
										0,01	metacalcário
F. Itaiacoca	TA 3	1,22	1,46	-6,38	-6,07	24,28	24,60	-	100	32,90	19,80
	TA 10	1,37	1,56	-4,52	-3,71	26,20	27,04	-	97	31,20	21,00
	TA 15	1,48	1,61	-3,49	-2,75	27,26	28,03	-	88	na	na
	TE 1	-0,03	0,13	-4,12	-3,19	26,61	27,57	-	93	30,30	20,20
	TE 2A	1,85	1,91	-5,07	-4,30	25,63	26,43	-	100	na	na
	RB 3	-1,32	-0,53	-10,01	-8,28	20,54	22,32	53	12	42,60	3,50
										0,07	qz-do-cc mármore
Sg. Lajeado	GP 1	0,84	1,00	-8,93	-7,90	21,65	22,72	95	-	0,74	53,20
	GP 3	0,79	0,79	-7,24	-7,09	23,40	23,55	-	98	31,70	20,50
	AP 1	0,64	0,78	-7,66	-7,63	22,96	22,99	-	99	31,50	20,30
	AP 3	0,90	1,08	-5,37	-4,36	25,32	26,37	96	-	53,50	0,28
	IP 5	4,22	3,89	-6,25	-5,51	24,42	25,18	94	-	54,10	0,39
	IP 7	0,25	0,35	-8,76	-8,41	21,83	22,19	-	100	34,50	18,40
										0,01	cc mármore
										0,45	do mármore
F. Água Clara	RI 2	-1,40	1,49	-8,02	-6,65	22,59	24,00	24	44	30,10	11,30
H. Tapagem	BT 1	-1,04	-0,01	-13,13	-9,53	17,32	21,04	17	79	35,80	16,40
Complexos	JO 1	2,35	2,84	-6,01	-5,36	24,66	25,33	3	87	33,40	19,10
	TB 2	2,33	2,70	-8,10	-7,48	22,51	23,15	-	97	34,00	19,20
										0,48	tr-do mármore
										0,47	do mármore

Nota: cc = calcita, do = dolomita, qz = quartzo, tr = tremolita, mu = muscovita.

na = não analisado.

(*) Valores obtidos por difratometria de raios X, fração carbonática na rocha total.

7.5 Discussão dos Resultados

De uma maneira geral, os resultados obtidos para $\delta^{18}\text{O}_{\text{de}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{de}}$ são bastante homogêneos dentro de cada unidade.

Na Figura 38 de Borscthevsky (1981) *apud* Zhang (1988) estão lançados os valores médios das composições isotópicas de calcita e dolomita das unidades estudadas. Todos os pontos estão dentro do campo definido para carbonatos marinhos metamórficos pré-cambrianos.

As composições isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$) determinadas para calcita e dolomita das rochas carbonáticas dos Complexo Embu (1 amostra), Complexo Piracaia (1 amostra), Mármore da Tapagem (1 amostra), Formação Água Clara (1 amostra), Subgrupo Lajeado (6 amostras), Formação Itaiacoca (6 amostras) e Grupo São Roque (6 amostras) estão dispostas nas Figuras 39 e 40.

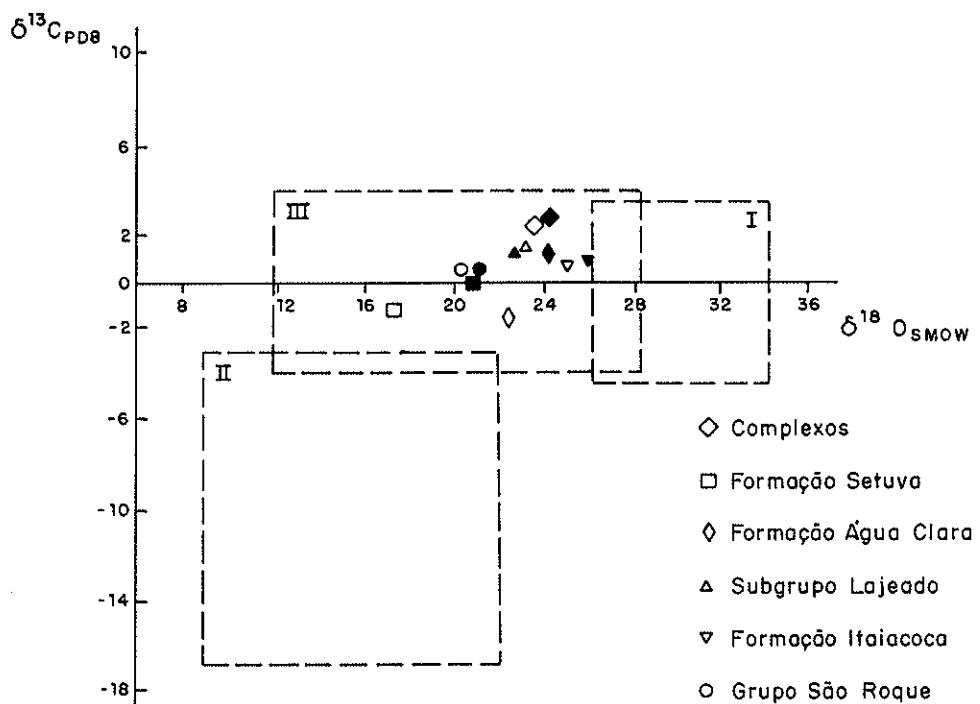


FIGURA 38 - Diagrama $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de rochas dolomíticas e calcíticas das unidades geológicas em estudo: I - carbonatos marinhos, II - carbonatos de água doce, III - carbonatos marinhos pré-cambrianos metamorfitizados (Borscthevsky *et al.* 1981 *apud* Zhang 1988). (Símbolos vazios = valores para calcita; símbolos cheios = valores para dolomita).

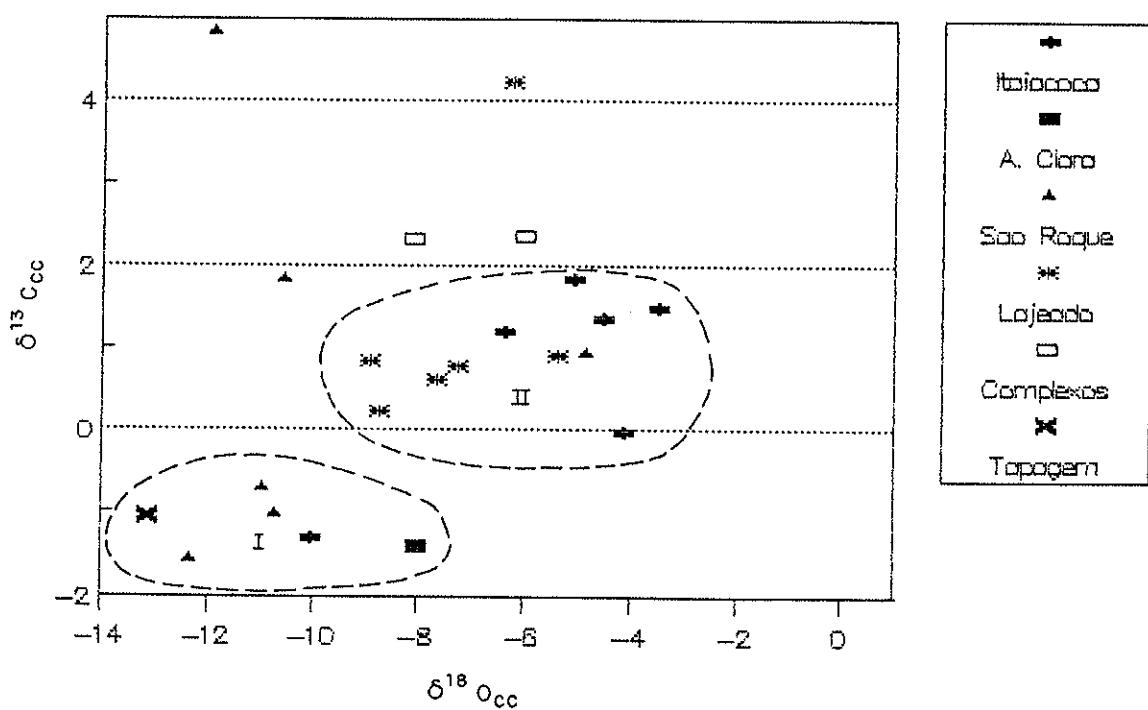


FIGURA 39 - Diagrama $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de calcitas dos litotipos carbonáticos em estudo.

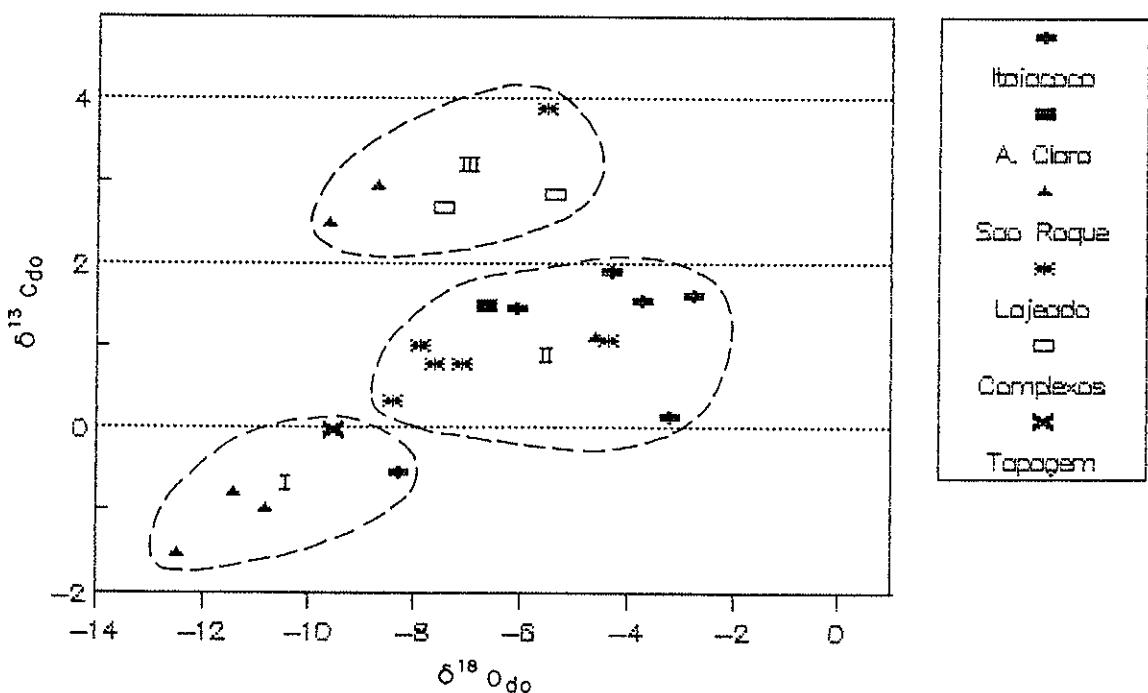


FIGURA 40 - Diagrama $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de dolomitas dos litotipos carbonáticos em estudo.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ da dolomita são, em sua maior parte, enriquecidos em ^{13}C e ^{18}O quando comparados com os da calcita coexistente.

De fato, comparando-se os valores individuais de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ee}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{ee}}$ com aqueles, disponíveis na literatura, obtidos para carbonatos marinhos pré-cambrianos, nota-se que há uma grande concordância. Diferem dos "valores normais" aqui encontrados, os das amostras SP 2 (Grupo São Roque) e IP 5 (Subgrupo Lajeado) com valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ee}}$ acima de $+4^{\circ}/\text{oo}$.

São calcita mármores que têm em comum a presença de abundantes micrólitos opacos (provavelmente grafita); sua presença aliada ao "anormal" enriquecimento em ^{13}C sugere deposição em bacias restritas.

Quanto à composição de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ podem ser destacados dois grupos na Figura 39 e três na Figura 40; que seriam assim discriminados:

- (I) $\delta^{13}\text{C}<0^{\circ}/\text{oo}$ e $\delta^{18}\text{O}<-8^{\circ}/\text{oo}$.
- (II) $0<\delta^{13}\text{C}<2^{\circ}/\text{oo}$ e $\delta^{18}\text{O}>-9^{\circ}/\text{oo}$.
- (III) $\delta^{13}\text{C}>2^{\circ}/\text{oo}$ e $\delta^{18}\text{O}>-10^{\circ}/\text{oo}$.

As amostras que mostram um fracionamento muito grande como RI 2 (Formação Água Clara) podem se apresentar em dois grupos distintos.

Considera-se que as composições isotópicas da calcita são as primordiais, pois a maior parte da dolomita se formaria a partir deste material.

No grupo I encontram-se litotipos do Grupo São Roque - região de Pirapora do Bom Jesus (alguns estromatolíticos), do Mármore da Tapagem, da Formação Água Clara e Formação Itaiacoca (calcita mármores, correspondentes à sua porção vulcanosse-dimentar).

No grupo II acham-se litotipos do Subgrupo Lajeado, da Formação Itaiacoca (alguns com estromatólitos) e uma amostra de dolomita mármores (CJ 1) do Grupo São Roque - região de Cajamar.

Finalmente, no grupo III estão calcita mármores do Grupo São Roque (amostras CJ 5 e SP 2, das regiões de Cajamar e Salto de Pirapora) e Subgrupo Lajeado (amostra IP 5 - região da Mina do Espírito Santo), e mármores dos Complexos.

A separação, quanto à $\delta^{13}\text{C}$, destes litotipos calcários do Grupo São Roque e Subgrupo Lajeado dos outros destas unidades pode se dever a variações locais do ambiente de sedimentação, visto que suas composições isotópicas de oxigênio para calcita são coerentes aquelas dos outros litotipos das mesmas unidades ($<-10\text{‰}$ e $>-6\text{‰}$).

Datações em litotipos das unidades aqui colocadas nos grupos I e II têm indicado idades atribuíveis ao Proterozóico Inferior e Médio (vide Tassinari *et al.* 1988, 1990). No entanto, visto que as rochas geologicamente mais velhas mostram um aumento progressivo no conteúdo de ^{18}O , as diferenças dos valores médios das composições isotópicas de oxigênio aqui obtidas devem refletir diferenças nas idades geológicas. Assim, os carbonatos do primeiro grupo (aí incluindo as amostras CJ 5 e SP 2 - Grupo São Roque) seriam relativamente mais antigos que os segundo grupo (incluindo amostra IP 5 - Subgrupo Lajeado).

A comparação dos valores médios das composições isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ dos Subgrupo Lajeado, Formação Itaiacoca e Grupo São Roque com aqueles de Schidlowski *et al.* (1975) e Kaufman *et al.* (1991) para cinturões móveis africanos, mostra uma razoável concordância, principalmente quanto a $\delta^{18}\text{O}$. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de Schidlowski *et al.* (1975) parecem consistentes com aqueles aqui determinados, porém os de Kaufman *et al.* (1991) são, no geral, mais enriquecidos em ^{13}C .

O comportamento das amostras de mármore dos Complexos (alto grau metamórfico) não é coerente as indicações da literatura disponível, pelas quais se aceita que as reações de descarbonatação liberam CO_2 relativamente enriquecido em ^{13}C e ^{18}O , levando os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato residual a se tornarem mais negativos. O ocorrido nestas unidades foi exatamente o contrário.

Como a coerência dos resultados não sugere a existência de erros analíticos, é possível que a $\delta^{13}\text{C}$ não tenha sido substancialmente modificada com o aumento do grau metamórfico, refletindo suas características primárias (Sheppard & Schwarcz 1970).

Em relação ao comportamento da $\delta^{18}\text{O}$, não foi encontrada uma explicação razoável; uma eventual hipótese seria que os fluidos

liberados durante as reações de descarbonatação permaneceram no sistema interagindo com as fases neoformadas. Ou, então, que a H₂O envolvida neste processo, provavelmente proveniente dos gnaisses e xistos encaixantes, também era enriquecida em $\delta^{18}\text{O}$. Epstein & Taylor (1967) consideram que as águas metamórficas normalmente apresentam alto $\delta^{18}\text{O}$.

O fracionamento isotópico de oxigênio entre calcita e dolomita é, em geral, muito pequeno: +0,62 a +0,65‰ (Complexos), +3,60‰ (Mármore da Tapagem), +1,37‰ (Formação Água Clara), entre +0,03 e +1,01‰ (Subgrupo Lajeado), entre +0,31 e +1,73 (Formação Itaiacoca), entre -0,08 e +0,95 (Grupo São Roque); os maiores fracionamentos referem-se ao Mármore da Tapagem e à amostra CJ 5 (Grupo São Roque).

Os fracionamentos isotópicos do carbono também são de pequena ordem, entre 0,2 e 0,5‰; o maior (+2,89‰) é observado na Formação Água Clara e os menores (-1,03‰ – Mármore da Tapagem e -1,89‰ – amostra CJ 5) coincidentemente ocorrem nas amostras com maior fracionamento de $\delta^{18}\text{O}$.

Os baixos fracionamentos isotópicos de oxigênio entre dolomita e calcita nas amostras dos Complexos estão próximos àqueles esperados para o grau metamórfico exibidos por seus litotipos.

Os baixos fracionamentos mostrados pelas amostras dos Subgrupo Lajeado, Formação Itaiacoca e Grupo São Roque sugerem que, aparentemente, estão em desequilíbrio isotópico.

Sua associação paragenética indica, como já mostrado no Cap. 5, que estes litotipos foram metamorfizados num intervalo de temperatura equivalente aos graus baixo ou muito baixo de Winkler (1976), ou seja, em temperaturas menores que 400°C. Como geralmente o fracionamento isotópico diminui com a temperatura, os valores exibidos para estas amostras deveriam ser maiores para as temperaturas inferidas.

No entanto, pode ser pressuposto um equilíbrio isotópico caso este fracionamento, via dolomitização, não tenha se dado por dissolução e precipitação, como postulam Matthews & Katz (1977), mas por difusão de íons Mg²⁺ na estrutura cristalina de CaCO₃. Ou, então, que nos dolomita mármore e metadolomitos do Grupo São Roque e Formação Itaiacoca, respectivamente, o

fracionamento tenha se dado via protodolomita (Fritz & Smith 1970).

Tentativamente, calcularam-se as temperaturas de equilíbrio pelas equações de fracionamento $\delta^{18}\text{O}_{\text{de}-\text{ee}}$ propostas por Northrop & Clayton (1966), Sheppard & Schwarcz (1970) e Matthews & Katz (1977). Os resultados foram bastante dispares, e optou-se por "calibrá-los" pelas temperaturas inferidas através das associações paragenéticas exibidas pelas amostras.

Assim, foram descartados aqueles de Matthews & Katz (1977), por estarem sempre muito abaixo dos valores mínimos esperados. Porém, dependendo da unidade geológica (e portanto do grau de fracionamento) ora os valores de Northrop & Clayton (1966), ora os de Sheppard & Schwarcz (1970) adequaram-se melhor.

A título de ilustração, estão listados na Tabela 22 as temperaturas obtidas:

TABELA 22 - Temperaturas metamórficas indicadas pelo fracionamento isotópico de oxigênio.

Unidade Geológica	Temperatura (°C)	Amostras/ (Equação mais adequada)*
Complexos	600-625	JO 1, TB 2 / (N&C)
M. Tapagem	100	BT 2 / (N&C)
Fm. Água Clara	330	RI 2 / (N&C)
Sg. Lajeado	290-360	GP 1, AP 3, IP 5 / (S&S)
Fm. Itaiacoca	310-369	TA 10, TA 15, TE 1, TE 2A / (S&S)
G. São Roque	300 e 540	SP 2 e CJ 1 / (S&S)

*: N&C = Northrop & Clayton (1966)

S&S = Sheppard & Schwarcz (1970)

Com exceção da temperatura calculada para o Mármore da Tapagem, as demais unidades apresentam temperaturas consistentes com aquelas inferidas através das reações divariantes experimentais.

CAPITULO 8 - IMPORTANCIA ECONOMICA E USOS

As rochas carbonáticas representam uma importantíssima matéria-prima natural, tanto pelo número e diversidade de usos como pela quantidade consumida para fins industriais. No Estado de São Paulo, já foram objetos de variados estudos, destacando-se entre eles os trabalhos pioneiros de Theodoro Knecht.

Guimarães (1953) fez uma coleta sistemática de amostras de rochas carbonáticas em todo Estado de São Paulo, acompanhadas de análises químicas parciais (CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , R.I. - resíduos insolúveis e P.F. - perda ao fogo), e de um breve apanhado sobre seus usos potenciais.

Hasui (1977) publicou uma revisão acerca das principais minas e ocorrências de rochas carbonáticas no Estado de São Paulo e seus usos predominantes, enfocadas de acordo com as unidades geológicas em que se encaixam.

Um amplo estudo acerca das rochas carbonáticas do Estado de São Paulo e seus usos, principalmente na indústria de cimento e na fabricação de cal, foi efetuado Sintoni & Valverde (1978).

Frascá et al. (1989) amostraram litotipos carbonáticos pré-cambrianos do Estado de São Paulo. Procederam análises petrográficas e químicas; e adicionalmente determinaram parâmetros físicos (índices físicos, resistência à compressão simples axial e à abrasão Los Angeles), discutindo as opções alternativas de uso para estes litotipos, além daqueles já em utilização.

IPT (1981) subdividiu, informalmente, o mercado consumidor de calcário em convencional e não convencional.

O mercado convencional é aquele que engloba as indústrias do cimento, cal e corretivo de solos; e o não convencional, as demais atividades da indústria de transformação. É o mercado consumidor não convencional que abrange o maior número de setores que utilizam o calcário como matéria-prima mineral: construção civil (brita, rochas ornamentais), cerâmica, siderurgia e indústrias de: vidro, abrasivos, isolantes,

borracha, tintas e vernizes, papel, ração, tapetes e carpetes, plásticos e outras.

Embora o consumo, em peso, de rochas carbonáticas como matéria-prima mineral no mercado não convencional concentre-se em quatro setores industriais: fundição, vidro, tintas e vernizes e ração, os demais as utilizam e as necessitam na manufatura dos mais diversos produtos. Quanto à participação em valor, observa-se que o setor de plásticos passa a ter participação significativa, não pela quantidade, mas pelo valor da matéria-prima consumida (calcita).

8.1 Usos

Os usos de calcários e dolomitos dependem das suas propriedades físicas e químicas ou ambas. As propriedades físicas são importantes se a rocha é usada *in natura*, como em agregados ou material de construção. As propriedades químicas são importantes se a rocha for submetida a mudanças, como na manufatura do cimento e cal. Muitas vezes estas propriedades estão interrelacionadas; na alvura, por exemplo, a propriedade física da cor é largamente determinada pela pureza e composição química da rocha.

Tendo em vista a padronização da nomenclatura na indústria em geral, Hatmaker (1931) *apud* Lamar & Willman (1938) propõe uma classificação das rochas carbonáticas (Tab. 23) baseada somente na composição química.

Lamar & Willman (1938), subdividem os calcários quimicamente em três grupos. Nesta classificação, calcário designa especificamente rochas compostas essencialmente de carbonato de cálcio e não mais que pequenas quantidades de carbonato de magnésio. Dolomito é utilizado para descrever rochas compostas principalmente de carbonato de cálcio e magnésio (dolomita); um dolomito puro contém 54% de carbonato de cálcio e 46% de carbonato de magnésio. Finalmente, calcário magnesiano e calcário dolomítico são empregados para descrever rochas de composições intermediárias entre calcário e dolomito.

	I
Calcário de alto cálcio	I >95% CaCO ₃
	I <5% MgCO ₃
	I
Calcário	I <10% MgCO ₃
	I
Calcário magnesiano de baixo magnésio	I 10-40/45% MgCO ₃
de alto magnésio	I 10-20% MgCO ₃
	I >20% MgCO ₃
	I
Dolomito	I 40-45% MgCO ₃
	I

TABELA 23 - Classificação química de rochas carbonáticas para fins industriais.

Especificações para rochas carbonáticas devem ser consideradas como guias. Para alguns calcários as porcentagens máximas e mínimas de certos constituintes são baseadas nas suas características químicas e físicas reais. Porém, sua precisa configuração deve ser determinada pelo usuário, pela composição do calcário em uso, ou pelo que o mercado pode tolerar.

Especificações para um determinado calcário devem ser baseadas na composição média daquele em uso, independente do fato de que calcários de composições diferentes podem ser mais baratos ou melhores. O custo da manufatura geralmente é muito maior que o custo da matéria-prima, e uma mudança na matéria-prima pode provocar um aumento do custo. Suprimentos inadequados ou irreais também podem ser custosos, fato que leva um manufaturador ou beneficiador a se conservar fiel a um determinado fornecedor.

Algumas especificações são preponderantemente econômicas. Por exemplo, é desejável um baixo conteúdo de sílica em calcários e dolomitos usados para flux stone, mas o custo é um fator igualmente importante. Se o teor ideal de sílica é <2%, mas a uma distância economicamente viável só se encontram rochas com conteúdo muito maior (p. ex., 8%), estas podem ser usadas.

Virtualmente, existem centenas de usos para rochas carbonáticas mas, para simplicidade, Carr & Rooney (1983) agruparam-nas em cerca de 30 usos que incluiam mais de 99% do total de rochas britadas e talhadas nos EUA. No mercado paulista, pelo que pode ser detectado por Frascá *et al.* (1989), o rol é menor, mas de maneira geral muito semelhante àquele

acima mencionado. A maior diferença está no uso generalizado, nos E.U.A., de rochas carbonáticas como material de construção (brita em agregados para concreto, para lastro de ferrovias, em rodovias, riprap, barragens, etc.). Aqui dá-se preferência às rochas graníticas ou basálticas, em vista da sua abundância nas proximidades dos centros de consumo.

Os principais usos das rochas carbonáticas estão bem relacionados e discriminados em diversos trabalhos: Goudge (1937), Lamar & Willman (1938), Colby (1941), Johnstone & Johnstone (1961), Lamar (1961), Siegel (1967), Sintoni & Valverde (1978), IPT (1981), Carr & Rooney (1983).

A seguir apresenta-se o resultado da compilação efetuada a partir destes trabalhos, acompanhado sempre que possível das normas e especificações das seguintes entidades:

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ABTIAV - Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro.

ASTM - American Society for Testing and Materials.

BSI - British Standards Institution.

DIN - Deutsches Institut für Normung.

É preciso lembrar que para muitos fins, por exemplo, nas indústrias metalúrgica, química e têxtil, o calcário é inicialmente calcinado. Por isso as especificações freqüentemente tratam da composição da cal virgem ou hidratada, em vez do calcário do qual elas foram derivadas. Deve-se também ressaltar que estas especificações podem sofrer modificações de acordo com as exigências do mercado.

8.1.1 Indústria metalúrgica

Siderurgia

Uso - Calcário e dolomito são usados como materiais fundentes. Estes combinam-se com impurezas, como silica e alumina do minério de ferro, formando uma escória que é separada do ferro.

Requisitos Físicos - Granulometria geralmente variando entre 12-152 mm; quantidade mínima de decrepitação é necessária.

Requisitos Químicos - Varia de acordo com o usuário e a economia da operação, geralmente é preciso baixos teores de SiO₂, Al₂O₃, MgO e traços de P₂O₅.

Fundição

Uso - O calcário é utilizado como fluxante nos fornos de fusão, no processo de fabricação do aço. O dolomito é empregado no reparo de fornos e bicas de vazamento.

Requisitos Físicos - Granulometria variando entre 100-280 mm; quantidade mínima de decrepitação é necessária.

Requisitos Químicos - Variável segundo as exigências do usuário, geralmente CaCO₃>90%, SiO₂<2% e traços de P₂O₅.

Ferro-Ligas

Uso - Fundente de caráter básico para remoção de impurezas de caráter ácido na produção de FeMn.

Requisitos Físicos - Material britado, de preferência sem os finos.

Requisitos Químicos - Calcário com alto teor em CaO, baixo teor de resíduos insolúveis e livre de matéria orgânica.

Não Ferrosos

Uso - Escorificante na produção de cobre, níquel, chumbo, zinco, ouro, prata, antimônio e outros metais.

Requisitos Físicos - Granulometria entre 12-152 mm e resistência ao aquecimento sem se quebrar.

8.1.2 Indústria química

Tintas e Vernizes

Uso - O calcário é utilizado como carga em impermeabilizantes, enquanto a calcita e o dolomito são utilizados como extender na produção de tintas látex e a óleo, na produção de fritas metálicas (esmaltes porcelanizados) e de massa corrida. A cal hidratada é usada na fabricação de vernizes.

Requisitos Físicos - Cor branca; material moído, com 100% passante na peneira 325#; e livre de grãos.

Requisitos Químicos - Calcário de alto cálcio ou dolomito com baixos teores de Fe_2O_3 .

Fertilizantes

Uso - Calcário e dolomito são utilizados como carga (para aumentar o peso e reduzir o endurecimento) e condicionadores (redução ou eliminação da acidez) dos fertilizantes.

Requisitos Físicos - Material moído, passante na peneira 8# e retido na peneira 20#.

Requisitos Químicos - Calcário razoavelmente puro ou dolomito.

Produtos Asfálticos

Uso - Como carga em compostos betuminosos.

Requisitos Físicos - Calcário moído com 85% do material passante na peneira 200#.

Requisitos Químicos - Calcário com $\text{CaCO}_3 > 90\%$, $\text{MgCO}_3 < 8\%$, $\text{SiO}_2 < 3\%$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,5\%$. Umidade máxima de 1%.

Explosivos

Uso - Na fabricação de nitrato de cálcio por tratamento com ácido nítrico e também como agente neutralizante para ácidos em alguns tipos de explosivos

Requisitos Químicos - Calcário de alto cálcio para fabricação de nitrato de cálcio. Para ser usado como agente neutralizante a rocha carbonática deve ser livre de impurezas e pode conter magnésio e/ou cálcio.

8.1.3 Indústria de produtos de minerais não metálicos

Cerâmica

Uso - As rochas carbonáticas atuam como fundentes na fabricação de produtos como azulejos, ladrilhos, louça de mesa, louça sanitária, etc. No caso de possuirem alto teor de CaO são empregadas na composição do esmalte.

Requisitos Químicos - Total de carbonatos $> 97\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,3\%$, $\text{SiO}_2 < 2\%$, $\text{SO}_3 < 0,1\%$.

Vidro

Uso - Fornecimento de CaO ou CaO + MgO, os quais são elementos estabilizantes para dar durabilidade química aos vidros. Podem constituir até 30% da carga de alguns vidros.

Requisitos - Normalizados pela ATBIAV (Fonte: Especificações de Matéria-prima nº 12 e nº 13 de 12/09/80 para calcário e calcita; Especificação de Matéria-prima nº 20 de 15/09/80 para dolomito). A BSI também fornece especificação para o uso de calcário na fabricação de vidros incolores: BS 3108 - 1980: "Limestone for making colourless glasses".

Requisitos Químicos - Mínimo de 54% de CaO + MgO e máximo de 0,1% de Fe₂O₃.

Isolantes

Uso - Corretivos de fundição na fabricação de lata de rocha, que é utilizada como isolante térmico. Calcários impuros podem ser utilizados diretamente na fabricação de lata de rocha, obtida pela mistura de calcário dolomítico e material argiloso.

Requisitos Físicos - A granulometria usada varia de acordo com a economia de operação, mas dimensões variando entre 50-127 mm são comuns.

Requisitos Químicos - 45-65% de CaCO₃ ou CaCO₃+MgCO₃.

Abrasivos

Uso - O dolomito é utilizado como carga na fabricação de lixas e rebolos. A calcita pode ser utilizada como liga vitrificada para composição do rebolo. Podem também ser utilizados como abrasivos macios (dureza <5,5) para polimento de placas de prata, cobre, latão, níquel e outras superfícies metálicas.

Requisitos Físicos - Dolomito: 100% passante na peneira 200#; e calcita: 98% passante na peneira 200#.

8.1.4 Indústria de papel e papelão

Uso - Calcário e cal são extensivamente utilizados tanto na solução usada para cozimento das lascas, como na recuperação de soluções para os processos de sulfitação para produção de polpa

de madeiras coníferas. A cal é utilizada na recuperação de soda cáustica de soluções de rejeito.

Requisitos Físicos - A cal virgem e hidratada para cozimento das lascas deve ser limpa e livre de substâncias arenosas.

Requisitos Químicos - Para o processo de sulfatação e recuperação de soda prefere-se a cal calcítica com teor de $MgO < 2\%$. Já para a fabricação de polpa por sulfitação utiliza-se cal magnesiana, pois o bisulfato de magnésio tem maior estabilidade, solubilidade e reatividade que o bisulfato de cálcio. $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + SiO_2$ devem apresentar no máximo 3%.

8.1.5 Indústria de produtos alimentares

Rações

Uso - Dieta com carbonato de cálcio, o qual é usado em vários processos corporais. Normalizado pela ASTM C 706-72 (reapproved 1985): "Limestone for animal feed use".

Requisitos Físicos - Material moído deve ser passante na peneira 200#.

Requisitos Químicos - $CaCO_3 > 95\%$ e baixo teor de Mg.

Açúcar

Uso - A cal é utilizada tanto para precipitar impurezas dos sucos ou xaropes, como também no processo Steffen para precipitação de açúcar de soluções impuras.

Requisitos Químicos - Alta pureza: $CaCO_3 > 96-97\%$, $SiO_2 < 1\%$, $MgO < 1-4\%$, $Fe_2O_3 < 0,5\%$.

8.1.6 Indústria têxtil

Tapetes e Carpetes

Uso - Calcita é utilizada juntamente com o látex para dar firmeza ao carpete ou tapete.

Requisitos Físicos - Cor branca, material moído em granulometria equivalente a 200 ou 325#.

Requisitos Químicos - $SiO_2 < 7\%$, na forma de silicato de cálcio.

Tecidos

Uso - A cal é utilizada na fervura, limpeza e descoramento das fibras vegetais. É normalizado pela DIN 55919-1980: "Extenders; dolomites; technical delivery specification", para dolomito e dolomito calcítico para tingimento de tecidos.

Requisitos Químicos - Calcário de alto cálcio, MgO<3%, Fe₂O₃+Al₂O₃<2%, SiO₂+resíduos insolúveis<2,5%.

8.1.7 Indústria de produtos farmacêuticos e veterinários

Uso - A calcita é utilizada como veículo e como agente de suplementação de sais minerais em pós e granulados farmacêuticos e veterinários.

Requisitos Físicos - Cor branca, granulometria fina e pureza mínima de 95%.

Requisitos Químicos - Máximo de 10 ppm de arsênio.

8.1.8 Indústria da construção civil

Material de Revestimento

Uso - O mármore, entendido comercialmente como toda rocha calcária passível de polimento, é um dos materiais de revestimento mais utilizados. Para seu uso como rocha ornamental é necessário que o mármore, além de possuir aparência agradável, seja bem caracterizado em seus aspectos macroscópicos (grau de fraturamento, coloração e suas variações espaciais, granulometria, estrutura e outros), microscópicos (mineralogia, textura, grau de alteração) e tecnológicos.

Requisitos - Fornecidos pela norma ASTM C 508-85: "Marble building stone (exterior)".

Requisitos Físicos - Aparência agradável, boa resistência ao intemperismo, resistente ao desgaste se for usado em pisos, livre de fraturas ou outros defeitos que possam prejudicar sua resistência, durabilidade ou aparência. Deve ser passível de polimento.

Requisitos Químicos - Quantidade mínima de Fe ou minerais contendo ferro como pirita e marcasita.

Brita

Uso - Calcários e dolomitos britados são usados em concreto de cimento Portland, em edificações e outras estruturas e em combinações com materiais betuminosos em rodovias e similares.

Requisitos - Fornecidos pela norma ASTM C 568-79 (reapproved 1985): "Limestone building stone".

Requisitos Físicos - Boa distribuição granulométrica, resistência à abrasão Los Angeles, sanidade.

Requisitos Químicos - Quantidade mínima de substâncias deletérias (em geral chert, folhelho e argila).

Tratamento de água

Uso - Como material de filtro, para tratamento de água e desacidificação e retirada de Fe, Mn e silicatos.

Requisitos - Fornecidos pela norma DIN 19621 - 1973: "Dolomite material for filters for water treatment, technical specifications for delivery".

Requisitos Físicos - Admite-se razoável variação granulométrica, mas geralmente se emprega 90% do material passante em peneira 100# e o restante passante na peneira 60#.

Requisitos Químicos - Para a utilização no tratamento de água potável, o material não deve apresentar impurezas em concentrações tais que levem a água tratada a ser prejudicial à saúde humana.

8.1.9 Corretivo de solos

Uso - Neutraliza solos e argilas ácidos, convertendo as últimas em argilas cálcicas ou magnesianas; proporciona nutrientes minerais para plantas; converte compostos alumínicos tóxicos que são solúveis sob condições ácidas em compostos insolúveis; favorece o crescimento de legumes e ajuda na assimilação do nitrogênio atmosférico; melhora o tipo de decomposição da matéria orgânica no solo; e outros.

Requisitos Físicos - Moído de acordo com o uso específico.

Requisitos Químicos - Equivalente de carbonato de cálcio é a medida da habilidade de neutralização em termos de carbonato de cálcio. Deve ter um alto equivalente de carbonato de cálcio, no mínimo 80%.

8.1.10 Cimento Portland

Uso - Constituinte da mistura para o cimento.

Requisitos Físicos - Impurezas duras são indesejáveis.

Requisitos Químicos - $\text{CaCO}_3 > 75\%$, $\text{MgO} < 3\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,5\%$; para o cimento Portland branco, o calcário deve ter baixo teor de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,01\%$). Prefere-se também um baixo conteúdo de Mn.

8.1.11 Cal

Uso - A cal é obtida a partir da queima de calcário ou dolomito, liberando o dióxido de carbono. Calcário produz óxido de cálcio e o de dolomito óxidos de cálcio e magnésio.

Requisitos Físicos - Variam com as técnicas de produção; a rocha deve ser dura e não deve decrepitar sob queima; finos são indesejáveis.

Requisitos Químicos - Cal de alto cálcio: $\text{CaCO}_3 > 90\%$ (preferencialmente 97-98%), $\text{MgCO}_3 < 5\%$ e menos de 3% de impurezas. Cal de alto magnésio: $\text{MgCO}_3 > 40\%$ e menos de 3% de impurezas.

8.1.12 Outros usos

Plásticos

Uso - Calcário e calcita, os quais podem ser substituídos por carbonato de cálcio precipitado, são empregados como carga inerte. Também proporcionam rigidez e resistência aos plásticos, tais como PVC, embalagens, peças para automóveis e pisos vinílicos.

Requisitos Físicos - Baixa absorção de óleo e teor de umidade muito baixo; a granulometria varia de acordo com o uso específico.

Requisitos Químicos - Variam de acordo com o uso específico.

Borracha

Uso - Como^o carga na indústria da borracha. Imprime maior resistência a este produto, sem perda da maciez, elongação ou elasticidade.

Requisitos Físicos - Material moído com 100% passante na peneira de 100# e 99% a 99,8% passante na peneira 325#.

Requisitos Químicos - MgO<10%, R.I.<4%, P.F. mínima de 42 a 45%.

Cimento natural

Uso - Calcário ou dolomito é calcinado abaixo da temperatura de sinterização na fabricação de cimento natural.

Requisitos Físicos - Finamente pulverizado.

Requisitos Químicos - 13-35% de material argiloso (em geral SiO₂ entre 10-22% e Al₂O₃+Fe₂O₃ entre 4-16%).

Saponáceos

Uso - Como agente abrasivo.

Requisitos Físicos - Granulometria mínima: 80% passante na peneira 400#, umidade máxima 1%, densidade de 1,8 g/cm³.

Requisitos Químicos - SiO₂<2%.

Eletrodos para solda

Uso - Auxílio na fusão da liga de solda.

Requisitos Físicos - Material moído com 99,5% passante na peneira 30# e 5-10% passante na peneira 200#.

Requisitos Químicos - Calcita com teor máximo de 5% de SiO₂, mínimo de 93% de CaCO₃ e máximo 5% de MgO.

8.2 Resultados dos Ensaios Tecnológicos

Foram efetuados ensaios tecnológicos na maior parte das amostras aqui estudadas, com o intuito de caracterizá-las para

usos nos quais as propriedades físicas fossem preponderantes, tais como em construção civil (brita, revestimento, etc).

A Tabela 24 mostra os valores médios obtidos nos diferentes litotipos das unidades enfocadas.

No geral, os dolomitos mostram-se mais resistentes à abrasão e compressão que os calcário das mesmas unidades.

As amostras dos Complexos são muito pouco resistentes à abrasão Los Angeles apresentando valores de perdas muito elevados (entre 49 e 80%). A resistência à compressão uniaxial varia de 60 a 115 MPa.

Os mármore brancos de Campos do Jordão foram submetidos a ensaios adicionais para utilização como rocha ornamental e de determinação do índice de alvura (para uso na indústria de papel), estando os resultados obtidos dentro dos limites especificados.

Os dolomitos das formações Setuba e Água Clara mostram razoável resistência à abrasão. No entanto, a resistência à compressão é relativamente baixa quando comparados aos dolomitos das outras unidades.

Os mármore brancos da Tapagem também foram submetidos a ensaios adicionais para utilização como rocha ornamental e determinação da alvura. Os resultados obtidos, a princípio não desabonam sua utilização em revestimento ou papel, e o índice de alvura é perfeitamente condizente com as especificações do mercado (>77%).

As rochas carbonáticas do Subgrupo Lajeado têm boa resistência à abrasão Los Angeles, com os dolomitos apresentando os menores valores. Apresentam baixa resistência à compressão uniaxial, (geralmente entre 45 e 97 MPa, excepcionalmente chegando a 233 MPa). Tais valores qualificam-nas como aceitáveis para uso em agregados para construção civil.

A ocorrência de Itaoca (ponto 3), apresenta material composicionalmente diferente dos demais por se tratar de rochas afetadas por metamorfismo termal. Os resultados dos ensaios tecnológicos indicaram valores irregulares de resistências tanto à abrasão Los Angeles quanto à compressão uniaxial. Caruso et al. (1990) caracterizaram sua potencialidade para uso como rocha

TABELA 24 - Valores médios dos resultados obtidos nos ensaios tecnológicos efetuados em litotipos carbonáticos pré-cambrianos paulistas.

ENSAIOS	COMPLEXOS			FORM. SETUVA			FORM. AGUA CLARA			SUBGRUPO LAJEADO			FORM. ITAIACOCA			GRUPO SAO ROQUE							
	dolomitos	carb. imp.	dolomitos	dolomitos	carb. imp.	dolomitos	calcários	carb. imp.	dolomitos	calcários	dolomitos	calcários	(6)	(2)	(3)	(2)	(5)	(15)	(5)	(11)	(5)	(7)	(6)
	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Massa específica aparente seca (kg/m ³)	: 2860±59	: 2643±330	: 2824±8	: 2672±21	: 2808±42	: 2727±33	: 2855±83	: 2851±7	: 2739±36	: 2836±21	: 2728±13												
Massa específica aparente saturada (kg/m ³)	: 2865±60	: 2703±291	: 2827±9	: 2685±23	: 2813±42	: 2732±34	: 2862±87	: 2854±7	: 2742±36	: 2839±21	: 2730±12												
Porosidade aparente (%)	: 0,48±0,21	: 0,71 (1)	: 0,31±0,03	: 1,30±0,21	: 0,51±0,25	: 0,44±0,21	: 0,54±0,14	: 0,30±0,12	: 0,30±0,20	: 0,28±0,08	: 0,30±0,15												
Absorção de água (%)	: 0,17±0,08	: 0,24 (1)	: 0,11±0,01	: 0,49±0,08	: 0,18±0,09	: 0,16±0,08	: 0,19±0,04	: 0,10±0,04	: 0,11±0,07	: 0,10±0,03	: 0,11±0,06												
Compressão axial simples (MPa)	: 93±24 (4)	: 68 (1)	: 84±47 (2)	: 74 (1)	: 149±84 (2)	: 78±25 (7)	: 106±16 (3)	: 181±58 (5)	: 90±27 (4)	: 157±39 (4)	: 84±24 (4)												
Abrasão Los Angeles (%)	: 52±11 (5)	: 77±4	: 23±2 (2)	: 31 (1)	: 27±6	: 30±7 (12)	: 40±9 (2)	: 21±1	: 24±3	: 20±3 (5)	: 26±2 (4)												

Nota: (6) = número de amostras

ornamental, obtendo, neste sentido, resultados tecnológicos bastante favoráveis.

Os litotipos da Formação Itaiacoca mostram perdas por abrasão Los Angeles baixas e muito homogêneas. Os valores obtidos ficaram entre 20 e 23%. No entanto, o alto grau de fissuramento apresentado pelas amostras dificilmente permitiu a retirada de corpos de prova para ensaios de compressão. Quando isto foi possível os resultados indicaram valores razoáveis, com os dolomitos apresentando-se mais resistentes que os calcários.

As amostras do Grupo São Roque apresentam boa resistência à abrasão Los Angeles e à compressão uniaxial.

8.2.1 Usos atuais e potenciais

Através da comparação das características tecnológicas e químicas das amostras aqui estudadas com as especificações de uso disponíveis, detectou-se outras opções de uso além daqueles para os quais estão sendo ou foram comercializados. A Tabela 25 apresenta a relação dos usos potenciais das rochas carbonáticas estudadas e os seus usos atuais (aqueles para os quais estão sendo ou foram exploradas).

As principais jazidas de rochas carbonáticas pré-cambrianas do Estado de São Paulo concentram-se nas regiões de Salto de Pirapora-Pirapora do Bom Jesus (Grupo São Roque) e Itararé-Iporanga (Formação Itaiacoca e Subgrupo Lajeado).

A região de Salto de Pirapora, pela proximidade da cidade de São Paulo e pela qualidade do material, já tem sua produção quase que exclusivamente voltada para a indústria cimenteira e subordinadamente na indústria siderúrgica. Na região de Pirapora do Bom Jesus, o material é consumido predominantemente na siderurgia e fundição, além de corretivo de solos; entretanto exibem características indicativas de uso nas indústrias do vidro e cerâmica.

É no Vale do Ribeira, na faixa Itararé-Iporanga, que se encontra a maior parte das minas e jazidas de material consumido no mercado não convencional e na produção de corretivo de solos

TABELA 25 - Relação de usos potenciais e atuais das rochas carbonáticas pré-cambrianas em estudo.

I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
I UNIDADE GEOLOGICA	I	COMPLEXOS	I	Fm. SETUVA	I	Fm. A. CLARA	I	SUBGRUPO LAJEADO	I	Fm. ITAIACOCA	I
I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
I Região	I	C. Jordão Taubaté Itapira	I	B. Turvo Pariq. Açu	I	Ribeira*	I	Iporanga* Apiaí Guapiara	I	Itararé Itapeva	I
I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
: siderurgia	:	X	X	:	X	:	X	X (X)	:	X (X)	(X) (X)
: fundição	:	X	X	:		:	X (X)	X X	:	X (X)	(X) (X) X
V : vidro	:	X	X	:		:	(X) (X)	X X	:	X X	X X
: cerâmica	:	(X)	X	:		:	(X) (X)	X X	:	(X) X	X X
S : tintas	:	(X)	(X)	:	(X)	:		X	:		
: borracha	:			:	(X)	:		(X)	:		
O : brita	:	X	X	X	:	X (X)	:		:		
: revestimento	:	(X)	(X)	:	X	:			:		
S : papel	:	X		:	X	:			:		
: cimento	:			:		:		X	:		(X)
: cal	:			:	(X)	:		(X) (X) (X)	:	(X) (X)	(X) (X)
: corret. de solos	:		(X)	:	(X)	:		(X) (X)	:	(X) (X)	(X) (X)
: mat. plásticos	:			:		:	X	(X)	:		X X
: rações	:	X	X	X	:	X X	:	(X) X X	:	X X	X X
: abrasivos	:			:	X	:	X	X X	:		
: prod. asfálticos	:			:		:	X	X X	:		X
: tecidos	:	X	X	:	X	:	X	X X	:	X X	X X
: explosivos	:			:		:	X		:		
: saponáceos	:	X	X	:	X	:	X		:		
: prod. veter.	:			:		:	X		:		
: eletr. solda	:			:		:	X		:		
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

Nota: X = uso potencial

(X) = uso atual

* = regiões com jazidas de calcita

e da cal (esta pela maior disponibilidade de lenha e terras para reflorestamento (Hasui 1977)).

Na Formação Itaiacoca, destaca-se a exploração de rocha carbonática voltada para as indústrias do vidro, cerâmica, siderúrgica e fundição, além da cal e corretivo de solos. Já o Subgrupo Lajeado, pela qualidade de suas rochas carbonáticas, mostra um imenso rol de usos potenciais e atuais, embora, sua exploração seja limitada pela legislação ambiental.

Esparsamente também existem explorações de dolomita mármores nas regiões leste e nordeste do Estado (Grupo Itapira e complexos Embu e Piracaia), quase divisa com os Estados do Rio de Janeiro e de Minas Gerais, cujo material é quase todo consumido no mercado não convencional (rochas ornamentais, corretivo de solos, tintas e cerâmica), com potencial para fundição e vidro.

CAPITULO 9 - CONCLUSOES

Os estudos petrográficos, químicos, isotópicos e tecnológicos efetuados em amostras de rochas carbonáticas pré-cambrianas do Estado de São Paulo forneceram importantes informações acerca da sua mineralogia, intensidade de metamorfismo, distribuição dos elementos químicos, características isotópicas e usos potenciais. Destacam-se a seguir os principais resultados obtidos.

1 - As rochas carbonáticas do Pré-Cambriano paulista, se incluem predominantemente nas seqüências supracrustais dos grupos Açuengui (principalmente Subgrupo Lajeado e Formação Itaiacoca) e São Roque, nas quais ocorrem na forma de grandes corpos, alongados segundo direção aproximada NE-SW. Encaixam-se em metassedimentos pelíticos/psamíticos, às vezes com metavulcânicas básicas associadas. Sua deposição teria se dado no Proterozóico Médio.

Corpos de menor expressão constituem o Mármore da Tapagem e ocorrências esporádicas nas formações Setuba e Agua Clara.

2 - Nos complexos Embu e Piracaia e Grupo Itapira as rochas carbonáticas ocorrem em corpos de dimensões mais reduzidas, inseridos em terrenos gnáissico-migmatíticos e/ou xistosos de médio a alto grau.

Os litotipos aí coletados são, macroscopicamente e microscopicamente, bastante similares. Caracterizam-se pela coloração branca, por vezes acinzentada, granulação média a grossa e estrutura maciça. São calcita-dolomita mármore, com olivina, tremolita, diopsídio e mica em quantidades subordinadas. A olivina pode estar parcial a totalmente alterada em serpentina + clorita magnesiana + argilominerais, indicando a ação de fenômenos retrometamórficos. As associações minerais indicam que os mármore foram submetidos a metamorfismo predominantemente de grau alto ($T \sim 600-640^{\circ}\text{C}$ - Grupo Itapira, $T \sim 700^{\circ}\text{C}$ - Complexo Piracaia e $600 < T < 700^{\circ}\text{C}$ - Complexo Embu; sempre considerando-se uma pressão de fluidos

(=pressão total) de 5 kbar). A presença de mineral do grupo da humita nas regiões de Taubaté (Complexo Embu) e Campos do Jordão (Complexo Piracaia) sugere a posterior atuação de metamorfismo de contato.

As rochas destas unidades apresentam um padrão de distribuição dos elementos químicos muito semelhante àquele dos dolomitos. Distingue-se destes pelo relativo enriquecimento em Fe, Ba, Al e Sr. Os teores de Fe e Al podem ser justificados pela possível ação metassomática de corpos intrusivos ácidos próximos. O relativo enriquecimento em Ba e Sr (elementos de grande afinidade com a fase carbonática), deve refletir as características dos sedimentos originais, possivelmente calcíticos.

O intenso metamorfismo imposto a estes litotipos obliterou a maioria das suas características originais. No entanto, presume-se que estes corpos, diversamente dos demais tipos carbonáticos pré-cambrianos aqui caracterizados, tenham se formado em mares restritos do Proterozóico Inferior, talvez em uma crosta continental ainda pouco estável.

3 - Na Formação Setuba e Mármore da Tapagem foram amostrados calcita-dolomita mármore, acompanhados de muscovita, quartzo e clorita na primeira unidade. Suas paragêneses indicam condições metamórficas de grau muito baixo (zona da clorita) a baixo. Exibem grande similaridade química com os demais dolomitos estudados; ou seja, os menores valores absolutos dos elementos analisados, sobretudo Mn e Sr.

4 - Na Formação Agua Clara foram amostrados calcita ou calcita-dolomita mármore bandados, sendo esta estruturação fornecida pela alternância de lâminas ou camadas compostas predominantemente ora por carbonatos, ora por diopsídio, tremolita, quartzo, flogopita e clorita.

Foi detectado um zoneamento metamórfico no sentido oeste (Complexo Três Córregos): zona da tremolita, com temperaturas próximas de 600°C (a $P_f = 5$ kbar), e do diopsídio, com temperaturas de 625°C.

Quimicamente estes litotípos mostram-se enriquecidos em Al, Ti, Na, K, Ba, Rb e Mn, elementos correlacionáveis à fase aluminossilicática, refletindo a composição da fração detritica. Mostram baixos teores de Sr.

5 - No Subgrupo Lajeado ocorrem predominantemente metacalcários de coloração cinza-escuro que podem gradar para metacalcários dolomíticos ou passar abruptamente para metadolomitos, que por sua vez exibem characteristicamente cor cinza-claro.

São compostos essencialmente por carbonatos (>90%). O material não carbonático é basicamente quartzo, opacos (sulfetos e, provavelmente, grafita) e mais raramente mica branca, clorita, rutilo e feldspatos.

A paragênese cc + do + qz ± mica branca mostra a atuação de metamorfismo muito brando (graus baixo a muito baixo). A feição mais indicativa das condições metamórficas é a intensa deformação mecânica, predominantemente plástica, exibida pelos litotípos calcíticos: achataamento e isorientação mineral, encurvamento de geminações, etc. Este tipo de deformação indica que este material se submeteu a pressões confinantes de poucos quilômetros e temperaturas em torno de 300°C (Williams et al., 1982).

O padrão geoquímico dos dolomitos é semelhante àquele exibido pelos das outras unidades. Os calcários mostram-se enriquecidos em Sr, Cu, Zn e Pb, e empobrecidos em Mn, Rb, Fe, Ba e Al, o que parece estar relacionado ao baixíssimo conteúdo de terrígenos. Isto sugere deposição de carbonato de cálcio em mar aberto, pouco profundo, na forma de lama aragonítica (indicada pelo relativamente alto teor de Sr), modificada diageneticamente ou metamorficamente para calcita ou calcita magnesiana. Os altos teores de Cu, Zn e Pb devem refletir a riqueza regional de depósitos de metais-base.

6 - A Formação Itaiacoca é characteristicamente composta por metadolomitos de coloração cinza-claro a médio, freqüentemente com aspecto brechóide conferido por abundantes vénulas ou microfraturas irregulares, também dolomíticas. São formados essencialmente por dolomita, com pequenas quantidades de quartzo

(+ sílica microcristalina) e mais raramente filossilicatos (talco, mica branca e clorita magnesiana) e rutilo.

Estruturas estromatolíticas são observadas nas proximidades de Itapeva e na região de Bom Sucesso. Nesta última também se observam abundantes estruturas oolíticas.

Os oóides da Formação Itaiacoca teriam se sedimentado em plataforma costeira rasa, em barras oolíticas, associada a recifes estromatolíticos de mar aberto. Subordinadamente houve deposição proximal em praias e áreas protegidas (lagunas).

Suas características químicas (principalmente a pobreza em Sr) sugerem que estes dolomitos não se formaram pelo processo "clássico" de dolomitização, por dissolução-reprecipitação. Como não é plausível uma precipitação direta de dolomita, é possível que a sua deposição tenha se dado via protodolomita.

Talco é o único mineral metamórfico observado nestas rochas; ocorre usualmente preenchendo descontinuidades nos corpos dolomíticos. Teria se formado pela interação com fluidos aquosos, provavelmente provenientes das encaixantes, que escaparam através de fissuras geradas por fraturamento hidráulico. A reação de formação desta associação pode se dar a $T \sim 350-400^{\circ}\text{C}$ e $P_f = 1 \text{ kbar}$.

Próximo a Ribeirão Branco (Bairro do Alegre) ocorrem mica-dolomita-calcita mármore com quartzo e opacos, geralmente bandados. Estão associados a vulcânicas básicas e aparentemente depositaram-se em águas pouco mais profundas, com maior contribuição detritica.

7 - Os calcita mármore do Grupo São Roque são mineralogica e petrograficamente muito semelhantes aos do Subgrupo Lajeado. Exibem feições indicativas de metamorfismo variando de grau baixo a muito baixo, diferindo do Subgrupo Lajeado basicamente pelo menor grau de deformação dos minerais carbonáticos.

Foram observados dois modos de ocorrência. O primeiro refere-se aos calcita mármore da região de Salto de Pirapora e de Cajamar, os últimos mostrando íntima relação com dolomita mármore. Estes corpos devem ter se formado em águas calmas de mar aberto, não muito profundo, o que é evidenciado pela baixa

contribuição detritica. Diferem dos litotipos calcários do Subgrupo Lajeado por conterem menos Sr.

O segundo compreende os dolomita mármore de Pirapora do Bom Jesus, que guardam similaridades com aqueles da Formação Itaiacoca. Também são mineralogicamente muito puros, salvo pela presença de quartzo recristalizado; parecem ter se depositado em águas rasas, não muito agitadas, com bancos estromatolíticos e vulcânicas básicas associadas.

Os dolomita mármore do Grupo São Roque mostram um padrão de covariância (relativa perda de Sr e ganho de Mn) bastante sugestivo de uma dolomitização por dissolução-reprecipitação a partir de sedimento calcítico.

8 - As composições isotópicas de carbono e oxigênio de litotipos amostrados nas unidades estudadas são características de carbonatos marinhos pré-cambrianos metamorfizados.

As composições isotópicas de oxigênio são bastante homogêneas dentro de cada unidade analisada, refletindo a contemporaneidade dos litotipos carbonáticos aí formados.

Já as composições isotópicas de carbono apresentam algumas variações dentro de uma mesma unidade (Grupo São Roque e Subgrupo Lajeado, p. ex.), que devem refletir mudanças locais no ambiente de sedimentação (bacias restritas).

9 - Puderam ser separados, quanto às composições isotópicas de oxigênio, dois grupos: com $\delta^{18}\text{O} < -10 \text{ ‰}$ (PDB) - Grupo São Roque e Mármore da Tapagem, e $\delta^{18}\text{O} > -9 \text{ ‰}$ (PDB) - Subgrupo Lajeado, Formação Itaiacoca, Formação Água Clara e Complexos.

Visto que as rochas geologicamente mais velhas mostram um aumento progressivo no conteúdo de ^{18}O , as diferenças dos valores médios das composições isotópicas de oxigênio aqui obtidas devem refletir diferenças nas idades geológicas. Assim, aparentemente, os carbonatos do primeiro grupo seriam mais antigos que os do segundo.

A pouca dispersão nestes valores e sua consistência com os dados da literatura internacional, permitem considerá-los potencialmente utilizáveis na abordagem das idades de metassedimentos.

Como se trata de dados pioneiros, para o Pré-Cambriano paulista, novas análises e sua comparação com outros métodos geocronológicos são fundamentais para testar a aplicabilidade de isótopos estáveis de oxigênio na datação relativa de rochas carbonáticas.

10 - Os litotipos carbonáticos das unidades geológicas pré-cambrianas paulistas, aqui estudadas, teriam se originado em bacias ensiálicas desenvolvidas a partir de sistema de riftes, durante o Proterozóico.

Pelos dados aqui apresentados e discutidos, as seqüências sedimentares dos grupos Açuungui e São Roque teriam se formado em bacias distintas, talvez não sincrônica.

Para o Grupo Açuungui, como já proposto por alguns autores, a Formação Itaiacoca corresponderia a uma plataforma costeira rasa, litorânea, associada a recifes estromatolíticos voltados para mar aberto; em condições mais distais, porém ainda pouco profundas, teria ocorrido sedimentação carbonática associada a pelitos e vulcanismo básico. O Subgrupo Lajeado corresponderia a uma plataforma distal com sedimentação puramente carbonática, em mar aberto, pouco profundo, possivelmente ainda em ambiente nerítico.

No Grupo São Roque, a região de Pirapora do Bom Jesus corresponderia à uma zona litorânea rasa, atestada pelos recifes estromatolíticos, com vulcanismo básico associado; enquanto que as regiões de Salto de Pirapora e Cajamar corresponderiam a zonas distais, de mar aberto, também não muito profundo.

11 - Através da comparação das características tecnológicas e químicas das amostras aqui estudadas com as especificações de uso disponíveis, detectou-se outras opções de aplicações, além daquelas para as quais estão sendo ou foram comercializados. Entre os resultados, exemplifica-se: as rochas do Grupo São Roque, com seu uso voltado quase que exclusivamente para o mercado convencional: indústria cimenteira, siderúrgica, da cal e corretivo de solos, poderiam igualmente ser utilizadas nas indústrias do vidro e cerâmica; nos complexos Embu e Piracaia predomina a exploração para o mercado não convencional:

cerâmica, tintas, rochas ornamentais e corretivo de solos, com potencial para vidro e fundição. No Subgrupo Lajeado, um enorme rol de usos potenciais é exibido pelos litotipos da região de Iporanga. Na Formação Itaiacoca destaca-se a exploração de rocha carbonática voltada para as indústrias do vidro, cerâmica, siderúrgica e fundição, além da cal e corretivo de solos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AHARON, P., SCHIDLOWSKI, M., SINGH, I.B. 1987. Chronostratigraphic markers in the end-Precambrian carbon isotope record of the Lesser Himalaya. Nature, 327:699-702.
- ALMEIDA, F.F.M. 1956. Novas ocorrências de fósseis no Pré-Cambriano brasileiro. An. Acad. bras. Ciênc., Rio de Janeiro. 28(4):54-55. (Resumo das Comunicações).
- ALMEIDA, F.F.M., AMARAL, G., CORDANI, U.G., KAWASHITA, K. 1973. The Precambrian evolution of South America cratonic margin south of Amazon River. In: NAIN, E.M. & STEHLI, F.G. (ed) The ocean basins and margins. New York: Plenum. v. 1. p.411-466.
- ALMEIDA, F.F.M., HASUI, Y., BRITO NEVES, B.B., FUCK, R.A. 1977. Províncias estruturais brasileiras. In: SIMP. GEOL. NORDESTE, 8, Campina Grande, 1977. Atas... Campina Grande: SBG. p.363-391.
- ALMEIDA, J.C.H., SILVA, L.G.A.E., AVELAR, A.S. 1991. Coluna tectono-estratigráfica de parte do Complexo Paraíba do Sul na região de Bananal - SP. In: SIMP. GEOL. SUDESTE, 2, São Paulo, 1991. Atas... São Paulo: SBG. p. 509-517.
- ALMEIDA, M.A. 1989. Geologia da Formação Água Clara na Região de Araçáiba - SP. São Paulo. 184p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao IGc-USP).
- ALMEIDA, M.A. 1992. Geologia e geomorfologia das bacias do Paraíba, litoral norte e Ribeira, litoral sul do Estado de São Paulo. São Paulo: IPT. (IPT, Relatório 30 000). Inédito.
- ALMEIDA, M.A., NAGATA, N., CARNEIRO, C.D.R., BISTRICHI, C.A., DANTAS, A.S.L. 1984. Geologia da Folha Santana de Parnaíba (SF.23-Y-C-III-3), Estado de São Paulo. São Paulo: IPT/Pró-Minério. (IPT, Relatório 20 767). Inédito.
- ALVES, F.R., KIHARA, Y., CANDIA, M.A.F. 1976. Os mármore dolomíticos do Vale do Rio dos Marmelos. In: CONGR. BRAS. GEOL., 29, Belo Horizonte, 1976. Resumo dos Trabalhos... Belo Horizonte: SBG. p.198.
- ANDERSON, T.F. & ARTHUR, M.A. 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. In: ARTHUR, M. A. (org.) et al. 1983. Stable isotopes in sedimentary geology. SEPM Short Course nº 10, p.1.1-1.151.
- ARTUR, A.C. 1980. As rochas metamórficas dos arredores de Itapira, SP. São Paulo. 193p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao IGc-USP).
- BERGMANN, M. 1988. Caracterização estratigráfica e estrutural da seqüência vulcano-sedimentar do Grupo São Roque na região de

Pirapora do Bom Jesus - Estado de São Paulo. São Paulo. 164p.
(Dissertação de Mestrado apresentada ao IGc-USP).

BERGMANN, M. & FAIRCHILD, T.R. 1985. Estromatólitos no Grupo São Roque, Proterozóico Superior, região de Pirapora do Bom Jesus, Estado de São Paulo. An. Acad. bras. Ciênc., 57(1):116-117.

BETTENCOURT, J.S. & LANDIM, P.M.B. 1974. Estudo geoquímico de óxidos e elementos traços de rochas calcárias do Grupo Açuengui pela análise fatorial. In: CONGR. BRAS. GEOL., 28, Porto Alegre, 1974. Anais... Porto Alegre: SBG. v.7, p.153-160.

BETTENCOURT, J.S. & WERNICK, E. 1976. Contribuição à geoquímica do Sr das rochas calcárias dos grupos São Roque e Açuengui (SP, PR). In: CONGR. BRAS. GEOL., 29, Ouro Preto, 1976. Anais... Ouro Preto: SBG. v.1, p.171-187.

BIGARELLA, J.J. & SALAMUNI, R. 1956. Estudos preliminares na Série Açuengui. V - Estruturas organógenas nos dolomitos da Formação Capiru (Estado do Paraná). Dusenia, 7(6):317-323.

BISTRICHI, C.A., ALMEIDA, M.A., STEIN, D.P. 1985. Geologia das folhas Barra do Chapéu (SG.22-X-B-I-4) e Araçáiba (SG.22-X-B-II-3), estados de São Paulo e Paraná. São Paulo: IPT/Pró-Minério. (IPT, Relatório 22 150). Inédito.

BISTRICHI, C.A., SAAD, A.R., GIMENEZ Fº, A., SANTORO, E., CAMPANHA, V.A., ZAINÉ, J.E., MACHADO Jr., D.L., NAGATA, N., ENS, H.H., DEL MONTE, E., FRASCA, M.H.B.O. 1990. Geologia das folhas Jacareí (SF.23-Y-D-II-3), Tremembé (SF.23-Y-B-V-4), Taubaté (SF.23-Y-D-II-2) e Pindamonhangaba (SF.23-Y-B-VI-3), escala 1:50 000, Estado de São Paulo. São Paulo: IPT/Pró-Minério. (IPT, Relatório 28 732). Inédito.

BOLLINGBERG, H., HOPGOOD, A.M., KALSBECK, F. 1976. Some minor and trace elements in Archean marbles and metamorphosed silico-carbonatites from the Fiskenaesset region. Rapp. Grönlands geol. Unders., 73:86-90.

CAMERON, E.M. & BAUMANN, A. 1972. Carbonate sedimentation during the Archean. Chem. Geol., 10:17-30

CAMPANHA, G.A.C. 1991. Tectônica proterozóica no Alto e Médio Vale do Ribeira, estados de São Paulo e Paraná. São Paulo. 296p. (Tese de Doutoramento apresentada ao IGc-USP).

CAMPANHA, G.A.C., GIMENEZ Fº, A., CAETANO, S.L.V., PIRES, F.A., DANTAS, A.S.L., TEIXEIRA, A.L., DEHIRA, L.K. 1985. Geologia das folhas Iporanga (SG.22-X-B-V-2) e Gruta do Diabo (SG.22-X-B-VI-1), Estado de São Paulo. São Paulo: IPT/Pró-Minério. (IPT, Relatório 22 352). Inédito.

CAMPANHA, G.A.C., GIMENEZ Fº, A., CAETANO, S.L.V., PIRES, F.A., DANTAS, A.S.L., TEIXEIRA, A.L., DEHIRA, L.K. 1986. Geologia e estratigrafia da região das folhas Iporanga e Gruta do Diabo,

Vale do Ribeira, São Paulo. In: CONGR. BRAS. GEOL., 34, Goiânia, 1986. Anais... Goiânia: SBG. v.2, p.1058-1073.

CAMPANHA, G.A.C., BISTRICHI, C.A., ALMEIDA, M.A. 1987. Considerações sobre a organização litoestratigráfica e evolução tectônica da Faixa de Dobramentos Apiaí. In: SIMP. SUL BRAS. GEOL., 1, Curitiba, 1987. Atas... Curitiba: SBG. v.2, p.725-742.

CAMPANHA, G.A.C., MACHADO Jr., D.L., NAGATA, N., DANTAS, A.S.L., ENS, H.H., GIMENEZ Fº, A., BISTRICHI, C.A., FERREIRA, F.J.F., MONMA, R., ETCHEBEHERE, M.L., RONDINELLI, D., STEIN, D.P., MAYEMA, O., DEHIRA, L.K., BORDIGNON, J.L. 1988. Avaliação preliminar da geologia das folhas (em 1:50 000) Taquaral, Mina do Espírito Santo, Ribeirão Itacolomi, Serra do Abobral, Jacupiranga (Eldorado Paulista), Rio Guaraú (Barra do Azeite), Rio Turvo (Serra do Aleixo) - Vale do Ribeira, SP. São Paulo: IPT/Pró-Minério. (IPT, Relatório 26 863). Inédito.

CAMPOS NETO, A.C. 1991. A porção ocidental da Faixa Alto Rio Grande - ensaio de evolução tectônica. São Paulo. 210p. (Tese de Doutoramento apresentada ao IGc-USP).

CAMPOS NETO, M.C., BASEI, M.A.S., ARTUR, A.C., SILVA, M.E., MACHADO, R., DIAS NETO, C.M., CESAR, R.F., SOUZA, A.P. 1983. Geologia das folhas de Piracaia e Igaratá. In: Jornada sobre a Carta Geológica do Estado de São Paulo, 1, São Paulo, 1983. Atas... São Paulo: Pró-Minério. p.55-80.

CARNEIRO, C.D.R. 1983. Análise estrutural do Grupo São Roque na faixa entre o Pico do Jaraquá e a Serra dos Cristais, SP. São Paulo. 152p. (Tese de Doutoramento apresentada ao IGc-USP).

CARR, D.D. & ROONEY, L.F. 1983. Limestone and dolomite. In: LEFOND, S.J. (ed). Industrial minerals and rocks. 5 ed. New York: Society of Mining Engineers. v. 2. p.833-868.

CARUSO, L.G., MELLO, I.S.C., FRASCA, M.H.B.O. 1990. Caracterização tecnológica de mármore, hornfels e escarnitos de Itaoca visando seu aproveitamento industrial ou ornamental. São Paulo: IPT/Pró-Minério. (IPT, Relatório 28 231). Inédito.

CHILINGAR, G.V. 1956. Relationship between Ca/Mg ratio and geologic age. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 40(9):2256-2266.

CHIODI Fº, C. 1984. Contribuição à geologia das regiões sul paulista e leste paranaense, grupos Açungui e Setuba. In: CONG. BRAS. GEOL., 33, Rio de Janeiro, 1984. Anais... Rio de Janeiro: SBG. v.5, p.2394-2406.

CHIODI Fº, C., TAKAHASHI, A.T., SILVA, C.R., FERREIRA, J.C.G. 1983 Projeto Capão Bonito; relatório final. São Paulo: CPRM/Pró-Minério. Inédito.

- CLAYTON, R.N. & EPSTEIN, S. 1958. The relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting quartz, carbonates, and iron oxides from various geologic deposits. *J. Geol.*, 66:352-373.
- CONDIE, K.C., WILKS, M., ROSEN, D.M., ZLOBIN, V.L. 1991. Geochemistry of metasediments from the Precambrian Hapschan Series, eastern Anabar Shield, Siberia. *Precambrian Res.*, 50:37-47.
- COLBY, S.F. 1941. Occurrences and uses of dolomite in the United States. Washington: United States Department of Interior, Bureau of Mines. 21p. (Information Circular 7192).
- COUTINHO, J.M.V. 1953. Petrologia da região de São Roque, São Paulo. *Bol. Mineralogia / FFCL-USP*, v.11. 80p.
- CRAIG, H. 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3:53-92.
- DANTAS, A.S.L. 1990. Geologia da Faixa São Roque e intrusivas associadas na região entre São Paulo e Miriporã, norte de São Paulo - SP. São Paulo. 199p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao IGc-USP).
- DAITX, E.C. et al. 1983. Projeto Anta Gorda, mapeamento geológica da área norte, fase III. São Paulo: DNPM/CPRM. Inédito.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. 1962. Rock-forming minerals: vol. 5 - non-silicates. London: Longman. 371p.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. 1966. An introduction to the rock-forming minerals. London: Longman. 528p.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. 1982. Rock-forming minerals: vol. 1A - orthosilicates. 2 ed. London: Longman. 919p.
- EBERT, H. 1971. Os Paraibides entre São João Del Rey, Minas Gerais e Itapira, São Paulo e a bifurcação entre Paraibides e Araxaides. In: CONG. BRAS. GEOL., 25, São Paulo, 1971. Resumo Comunicações... São Paulo: SBG. Bol. Esp. 1, p.177-178.
- ENS, H.H. 1990. Petrogênese dos escarnitos de Itaoca, Vale do Ribeira, SP. São Paulo. 171p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao IGc-USP).
- EPSTEIN, S. & MAYEDA, T.K. 1953. Variations of the $^{18}O/^{16}O$ ratios in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4:213-224.
- EPSTEIN, S. & TAYLOR, H.P.Jr. 1967. Variation of the O^{18}/O^{16} in minerals and rocks. In ABELSON, P.H. (ed) Researches in geochemistry. New York: John Wiley. p.29-62.

- EVAMY, B.D. 1963. The application of a chemical staining technique to a study of dedolomitisation. Sedimentology, 2:164-170.
- FAIRBRIDGE, R.W., CHILINGAR, G.V., BISSEL, H.J. 1967 Introduction. In: CHILINGAR, G.V., BISSEL, H.J., FAIRBRIDGE, R.W. (ed.) Carbonate rocks: origin, occurrence and classification. Amsterdam: Elsevier. p.1-28. (Developments in Sedimentology, 9A).
- FAIRCHILD, I.J. 1985. Petrography and carbonate chemistry of some Dalradian dolomitic metasediments: preservation of diagenetic textures. J. geol. Soc. London, 142:167-185.
- FAIRCHILD, T.R. 1977. Conophyton and other columnar stromatolites from the Upper Precambrian Açuungui Group near Itapeva, SP, Brazil. In: SIMP. REG. GEOL., 1, São Paulo, 1977. Atas... São Paulo: SBG. p.179-198.
- FAURE, G. 1986. Principles of isotope geology. 2 ed. New York: John Wiley. 589p.
- FERNANDES, A.J. 1991. As unidades regionais do Complexo Embu e seu embasamento, no leste do Estado de São Paulo. In: SIMP. GEOL. SUDESTE, 2, São Paulo, 1991. Atas... São Paulo: SBG. p. 501-508.
- FERRY, J.M. 1983. Mineral reactions and element migration during metamorphism of calcareous sediments from the Vassalboro Formation, south-central Maine. Am. Mineral., 68:334-354.
- FERRY, J.M. & BURT, D.M. 1982. Characterization of metamorphic fluid composition through the mineral equilibria. In: FERRY, J.M. (ed.) Characterization of metamorphism through mineral equilibria. Reviews in Mineralogy, 10:207-262.
- FOLK, R.L. & LAND, L.S. 1975. Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 59(1):60-68.
- FRASCA, M.H.B.O., TADDEO, J.S., YAMAMOTO, J.K. 1989. Caracterização tecnológica de rochas carbonáticas do Estado de São Paulo visando seu aproveitamento no mercado não convencional. São Paulo: IPT/Pró-Minério. (IPT, Relatório 27 183). Inédito.
- FRASCA, M.H.B.O., FIGUEIREDO, M.C.H., ALMEIDA, M.A., COUTINHO, J.M.V. 1990. Petrografia e geoquímica da Formação Água Clara - Região de Araçáiba, SP. Bol. IG-USP, Sér. Cient., 21:73-92.
- FRIEDMAN, I. & O'NEIL, J.R. 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 440-KK.
- FRITZ, P. & SMITH, D.G.W. 1970. The isotopic composition of secondary dolomites. Geochim. Cosmochim. Acta, 34:1161-1173.

- FRITZONS Jr., O., PIEKARZ, G.F., FACALDE, D. 1982. Geologia e potencial econômico do Grupo Setuba (PR). In: CONG. BRAS. GEOL., 32, Salvador, 1982. Anais... Salvador: SBG. v.3, p.987-1001.
- GARDE, A.A. 1979. Strontium geochemistry and carbon and oxygen isotopic compositions of Lower Proterozoic dolomite and calcite marbles from the Marmorilik Formation, West Greenland. Precambrian Res., 8:183-199.
- GIMENEZ FO, A., MACHADO Jr., D.L., ZAINA, J.E., FRASCA, M.H.B.O. 1991. Geologia das folhas Jacareí, Tremembé, Taubaté e Pindamonhangaba - SP. Parte 2: Embasamento meridional da Bacia de Taubaté. In: SIMP. GEOL. SUDESTE, 2, São Paulo, 1991. Atas... São Paulo: SBG. p.491-500.
- GOLDSMITH, J.R. 1959. Some aspects of the geochemistry of carbonates. In: ABELSON, P.H. (ed). Researches in geochemistry. New York: John Wiley. v. 1, p.336-358.
- GOUDGE, M.F. 1937. Limestone and lime: their industrial uses. Mining and Metallurgy, 18(368):371-374.
- GRAF, D.L. 1960a. Geochemistry of carbonates sediments and sedimentary carbonate rocks - Part II. Sedimentary carbonate rocks. Illinois State Geological Survey Circular, 298. p.1-43.
- GRAF, D.L. 1960b. Geochemistry of carbonates sediments and sedimentary carbonate rocks - Part III. Minor elements distribution. Illinois State Geological Survey Circular, 301. p.1-71.
- GUIMARAES, J.E.P. 1953. Calcário no Estado de São Paulo. Bol. Inst. Geog. Geol., p. 1-72.
- HACHIRO, J., FRASCA, M.H.B.O., COIMBRA, A.M. 1992. Barras políticas da Formação Itaiacoca (Bom Sucesso, SP). In: CONG. BRAS. GEOL., 37, São Paulo, 1992. Anais... São Paulo: SBG. v.2, p.477.
- HASUI, Y. 1975. Geologia da Folha São Roque. Bol. I.G., 6:157-183.
- HASUI, Y. 1977. As rochas carbonáticas do Estado de São Paulo. Mineração e Metalurgia, 393:52-56.
- HASUI, Y. 1986. Novo modelo geológico do Vale do Ribeira. São Paulo: IPT/Pró-Minério. (IPT, Relatório 23 742). Inédito.
- HASUI, Y., CARNEIRO, C.D.R., COIMBRA, A.M. 1975. The Ribeira Folded Belt. Rev. Bras. Geoc., 5(4):257-262.
- HASUI, Y., SADOWSKY, G.R., CARNEIRO, C.D.R. 1976. Considerações sobre a estratigrafia do Pré-Cambriano na região de São Paulo. Bol. IG, 9:107-113.

HASUI, Y., CARNEIRO, C.D.R., BISTRICHI, C.A. 1984a. Estruturas e tectônica do Pré-Cambriano de São Paulo e Paraná. An. Acad. bras. Ciênc., 52:61-76.

HASUI, Y., FONSECA, M.J.G., RAMALHO, R. 1984b. A parte central da Região de Dobramentos Sudeste e Maçico Mediano de Guaxupé. In: SCHOBENHAUS F9, C. et al. (coords.) Geologia do Brasil; texto explicativo do mapa geológico do Brasil, escala 1:2 500 000. Brasília: MME /DNPM. p.307-328.

HASUI, Y. & OLIVEIRA, M.A.F. 1984. Província Mantiqueira - setor Central. In: ALMEIDA, F.F.M. & HASUI, Y. (coords.). O Pré-Cambriano do Brasil. São Paulo: Ed. Edgard Blücher. p.308-344.

HOEFS, J.H. 1987. Stable isotope geochemistry. 3 ed. Heidelberg: Springer-Verlag. 241p.

HOLLISTER, L.S. & CRAWFORD, M.L. (eds). 1981. Fluid inclusions: applications to Petrology. Short Course, v.6, Min. As. Canada.

HOSCHEK, G. 1973. Die reaktion phlogopit + calcit + quartz = tremolit + kalifeldspat + H₂O + CO₂. Contr. Mineral. Petrol., 39:231-237.

INGERSON, E. 1962. Problems of the geochemistry of sedimentary carbonate rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 26:815-847.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLOGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT). 1981. Mercado consumidor mineral. São Paulo: Pró-Minério. 361p.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLOGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT). 1982. Mapeamento geológico na escala 1:50 000 das folhas Mogi-Guaçu (parte correspondente ao embasamento cristalino) e Áquas de Lindóia (parte correspondente ao Estado de São Paulo). São Paulo: IPT/Pró-Minério. (IPT, Relatório 17 446). Inédito.

JOHNSTONE, S.J. & JOHNSTONE, M.G. 1961. Minerals for the chemical and allied industries. 2 ed. New York: John Wiley.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS - JCPDS. 1974. Selected powder diffraction data for minerals. 1 ed. Philadelphia: JCPDS. 833p.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS - JCPDS. International Centre for Diffraction Data. 1981. Selected powder diffraction data for minerals. Supplement 1. U.S.A.: JCPDS. 463p.

JULIANI, C., BELJAVSKIS, P. SCHORSCHER, H.D. 1986. Petrogênese do vulcanismo e aspectos metalogenéticos associados: Grupo Serra do Itaberaba na região do São Roque - SP. In: CONGR. BRAS. GEOL., 34, Goiânia, 1986. Anais... Goiânia: SBG. v.2, p.730-747.

- KÄSE, H-R. & METZ, P. 1980. Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites: IV. Equilibrium data for the reaction: 1 diopside + 3 dolomite = 2 forsterite + 4 calcite + 2 CO₂. Contr. Mineral. Petrol., 73:151-159.
- KATZ, A. & FRIEDMAN, G.M. 1965. The preparation of stained acetate peels for the study of carbonate rocks. J. Sed. Petrol., 35:248-249.
- KATZ, A. & MATTHEWS, A. 1977. The dolomitization of CaCO₃: an experimental study at 252-295°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 41:1247-1267.
- KAUFMAN, A.J., HAYES, J.M., KNOLL, A.H., GERMS, G.J.B. 1991. Isotopic compositions of carbonates and organic carbon from Upper Proterozoic successions in Namibia: stratigraphic variation and the effects of diagenesis and metamorphism. Precambrian Res., 49:301-327.
- KEITH, M.L. & WEBER, J.N. 1964. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. Geochim. Cosmochim. Acta, 28:1787-1816.
- KINSMAN, D.J.J. 1965. The coprecipitation of Sr²⁺ with aragonite from sea water at 15-95°C. Abst. Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, 87, p.88.
- KINSMAN, D.J.J. 1969. Interpretation of Sr²⁺ concentrations in carbonate minerals and rocks. J. Sediment. Petrol., 39(2):486-508.
- KNOLL, A.H., HAYES, J.M., KAUFMAN, A.J., SWETT, K., LAMBERT, I.B. 1986. Secular variation in carbon isotope ratios from Upper Proterozoic successions of Svalbard and East Greenland. Nature, 321:832-838.
- LAMAR, J.E. 1961. Uses of limestone and dolomite. Urbana: Illinois State Geological Survey. 41p. (Circular 321).
- LAMAR, J.E. & WILLMAN, H.B. 1938. A summary of the uses of limestone and dolomite. Urbana: Illinois State Geological Survey. 50p. (Report of Investigations, 49).
- LAMBERT, I.B., WALTER, M.R., WENLONG, Z., SONGNIAN, L., GUOGAN, M. 1987. Paleoenvironment and carbon isotope stratigraphy of Upper Proterozoic carbonates of Yangtze Platform. Nature, 325:140-143.
- LEIGHTON, H.W. & PENDEXTER, C. 1962. Carbonate rock types. In: HAMM, W.E. (ed). Classification of carbonate rocks: a symposium. American Association of Petroleum Geologists. p.62-84. (Memoir 1).
- MAGARITZ, M., HOLSER, W.T., KIRSCHVINK, J.L. 1986. Carbon-isotope events across the Precambrian/Cambrian boundary on the Siberian Platform. Nature, 320:258-259.

MARINI, O.J., TREIN, E., FUCK, R.A. 1967. O Grupo Açungui no Estado do Paraná. Bol. Paran. Geoc., nº 23-25, p.43-104.

MATTHEWS, A. & KATZ, A. 1977. Oxygen isotope fractionation during the dolomitization of calcium carbonate. Geochim. Cosmochim. Acta, 41:1431-1438.

McCREA, J.M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. J. Chem. Physics, 18(6):849-957.

MELCHER, G.C., GOMES, C.B., CORDANI, U.G., BETTENCOURT, J.S., DAMASCENO, E.C., GIRARDI, V.A.V., MELFI, A.J. 1973. Geologia e petrologia das rochas metamórficas e graníticas associadas do vale do rio Ribeira de Iguape, SP e PR. Rev. Bras. Geoc., 3(2):97-123.

MELLO, I.S.C., SILVA, J.R.B., BOIN, M.N., SARAGIOTTO, J.A.R., SILVA, R.B. 1981. Geologia dos granitóides de Itaóca (SP). In: SIMP. REG. GEOL., 3, Curitiba, 1981. Atas... Curitiba: SBG. v.1, p.82-93.

METZ, P. 1970. Experimentelle untersuchung der metamorphose von kieselig dolomitischen sedimenten II. Die bildungsbedingungen des diopsids. Contr. Mineral. Petrol., 28:221-250.

METZ, P. 1976. Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites III. Equilibrium data for the reaction: 1 tremolite + 11 dolomite = 8 forsterite + 13 calcite + 9 CO₂ + 1 H₂O. Contr. Mineral. Petrol., 58:137-148.

METZ, P. & TROMMSDORFF, V. 1968. On phase equilibria in metamorphosed siliceous dolomites. Contr. Mineral. Petrol., 18:305-309.

MORAES REGO, L.F. 1933. Contribuição ao estudo das formações predevoneanas de São Paulo. Boletim Instituto Astronômico e Geográfico. 43p.

METAL MINING AGENCY OF JAPAN. Japan International Cooperation Agency. 1981. Report on geological survey of Anta Gorda, phase 1. Convênio DNPM/MMAJ/JICA.

METAL MINING AGENCY OF JAPAN. Japan International Cooperation Agency. 1982. Report on geological survey of Anta Gorda, phase 2. Convênio DNPM/MMAJ/JICA.

METAL MINING AGENCY OF JAPAN. Japan International Cooperation Agency. 1983. Report on geological survey of Anta Gorda, phase 3. Convênio DNPM/MMAJ/JICA.

MULLIS, J. 1987. Fluid inclusions studies during very low-grade metamorphism. In: FREY, M. (ed). Low temperature metamorphism. Glasgow: Blackie. 351p.

- NORTHROP, D.A. & CLAYTON, R.N. 1966. Oxygen-isotope fractionation in systems containing dolomite. J. Geol., 74:174-196.
- O'NEIL, J.R. & EPSTEIN, S. 1966. Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite-carbon dioxide. Science, 152:198-200.
- PETRI, S. & SUGUIO, K. 1969. Sobre os metassedimentos do Grupo Açuengui do extremo sul do Estado de São Paulo. São Paulo: Conv. USP/DAEE. 110p.
- PETTIJOHN, F.J. 1975. Sedimentary rocks. New York: Harper & Row. 628p.
- PIRES, F.A. 1988. Uma nova concepção para os ambientes do Grupo Açuengui, na região de Iporanga e Apiaí, sul de São Paulo. In: CONG. BRAS. GEOL., 35, Belém, 1988. Anais... Belém: SBG. v.2, p.606-616.
- PIRES, F.A. 1990. Análise paleoambiental e estratigráfica de seqüências metassedimentares (Grupo Açuengui), na região de Iporanga e Apiaí - SP. São Paulo. 151p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao IGc-USP).
- PORADA, H. 1989. Pan-African rifting and orogenesis in Southern and Equatorial Africa and Eastern Brazil. Precambrian Res., 44:103-136.
- PUHAN, D. & JOHANNES, W. 1974. Experimentelle untersuchung der reaktion dolomit + kalifeldspat + H₂O = phlogopit + calcit + CO₂. Contr. Mineral. Petrol., 48:23-31.
- ROCK, N.M.S. 1986. Chemistry of the Dalradian (Vendian-Cambrian) metalimestones, British Isles. Chem. Geol., 56:289-311.
- ROCK, N.M.S. 1987. The geochemistry of Lewisian marbles. In: PARK, R.G. & TARNEY, J. (eds). Evolution of the Lewisian and comparable Precambrian high grade terrains. Geological Society Special Publication, 27:109-126.
- ROCK, N.M.S. & WATERHOUSE, K. 1986. Value of chemostratigraphical correlation in metamorphic terrains: an illustration from the Shinness and Armadale marbles, Sutherland, Scotland. Proc. Geol. Ass., 97(4):347-356.
- SANTORO, E. 1984. Geologia da Folha Cabreúva, SP. São Paulo. 114p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao IGc-USP).
- SANTORO, E., CARNEIRO, C.D.R., OLIVEIRA, M.C.B., HACHIRO, J. 1988. Estrutura geológica da região de Cajamar - Jordanésia, SP. Rev. Bras. Geoc., 18(3):353-361.
- SANTORO, E., ENS, H.H., NAGATA, N. 1991. Geologia das folhas Jacareí, Tremembé, Taubaté e Pindamonhangaba - SP. Parte 1: Embasamento setentrional da Bacia de Taubaté. In: SIMP. GEOL.

SUDESTE, 2, São Paulo, 1991. Atas... São Paulo: SBG. p.481-489.

SANTORO, E. & FRASCA, M.H.B.O. 1989. A Formação Itaiacoca na região de Itapeva, SP. In: SIMP. GEOL. SUDESTE, 1, Rio, 1989. Boletim de Resumos, Rio de Janeiro: SBG. p.99-100.

SCHIDLOWSKI, M., EICHMAN, R., JUNGE, C.E. 1975. Precambrian sedimentary carbonates: carbon and oxygen isotope geochemistry and implication for the terrestrial oxygen budget. Precambrian Res., 2(20):1-69.

SCHIDLOWSKI, M., HAYES, J.M., KAPLAN, I.R. 1983. Isotopic inferences of ancient biochemistry: carbon, sulfur, hydrogen and nitrogen. In: SCHOPF, J.W. (ed). Earth's earliest biosphere: its origin and evolution. Princeton University Press. p.149-186.

SCHOLL, W.V., SILVA, A.C.G.A., MONASTIER, M.S. 1982. A Formação Setuba do Pré-Cambriano do Estado do Paraná; uma revisão crítica. In: CONG. BRAS. GEOL., 32, Salvador, 1982. Anais... Salvador: SBG. v.1, p.55-63.

SCHWARCZ, H.P. 1966. Oxygen and carbon isotopic fractionation between coexisting metamorphic calcite and dolomite. J. Geol., 74:38-48.

SCHWARCZ, H.P., CLAYTON, R.N., MAYEDA, T.K. 1970. Oxygen isotopic studies of calcareous and pelitic metamorphic rocks, New England. Bull. Geol. Soc. Am., 81:2299-2316.

SHEPPARD, S.M.F. & SCHWARCZ, H.P. 1970. Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. Contr. Mineral. Petrol., 26:161-198.

SIEGEL, I.R. 1967. Properties and uses of carbonates. In: CHILINGAR, G.V. et al. (ed.) Carbonates rocks: physical and chemical aspects. London: Elsevier. p. 343-393. (Developments in Sedimentology, 9B).

SIGHINOLFI, G.P. 1974. Geochemistry of Early Precambrian carbonate rocks from the Brazilian Shield: implications for Archean carbonate sedimentation. Contr. Mineral. Petrol., 46:189-200.

SIGHINOLFI, G.P., VILAS BOAS, G.S., MATTOSO, S.Q., GORGONI, C. 1977. Upper Precambrian dolomites from Crisópolis (Bahia): chemical and petrogenic study. Rev. Bras. Geoc., 7(3):221-229.

SILVA, A.T.S.F. & ALGARTE, J.P. 1981a. Contribuição à geologia da Seqüência Turvo-Cajati entre o Rio Pardo e Pariquera Açu, Estado de São Paulo. I - Litologia e Petrografia. In: SIMP. REG. GEOL., 3, Curitiba, 1981. Atas... Curitiba: SBG. v.1, p.109-119.

- SILVA, A.T.S.F. & ALGARTE, J.P. 1981b. Contribuição à geologia da Seqüência Turvo-Cajati entre o Rio Pardo e Pariquera Açu, Estado de São Paulo. II - Estrutura, Metamorfismo e Evolução Geotectônica. In: SIMP. REG. GEOL., 3, Curitiba, 1981. Atas... Curitiba: SBG. v.1, p.121-132.
- SILVA, A.T.S.F., FRANCISCONI, O., GODOY, A.M., BATOLLA Jr. F. 1981. Projeto integração e detalhe geológico no Vale do Ribeira; relatório final. São Paulo: CPRM/Pró-Minério. 15v. Inédito.
- SINTONI, A. & VALVERDE, F.M. 1978. Rochas calcárias nos estados de São Paulo e Paraná. Brasília: MME/DNPM. Bol. 45. 131p.
- SKIPPEL, G.B. 1971. Experimental data for reactions in siliceous marbles. J. Geol., 79:457-481.
- SKIPPEL, G.B. 1974. An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble. Am. J. Sci., 274:487-509.
- SLAUGHTER, J., KERRICK, D.M., WALL, V.J. 1975. Experimental and thermodynamic study of equilibria in the system CaO - MgO - SiO₂ - H₂O - CO₂. Am. J. Sci., 275:143-162.
- SOARES, P.C. 1987. Seqüências tectono-sedimentares e tectônica deformadora no centro-oeste do Escudo Paranaense. In: SIMP. SUL BRAS. GEOL., 1, Curitiba, 1987. Atas... Curitiba: SBG. v.2, p.743-771.
- SOARES, P.C. 1988. Tectônica colisional em torno do bloco Paraná. In: CONG. LATINO-AMERICANO GEOL., 7, Belém, 1988. Anais... Belém: SBG. v.1, p.63-79.
- SOBREIRO NETO, A.F., PAIVA FO, A., MORTATTI, J.L., BITAR, O.Y. 1983. Geologia da Folha São Luiz do Paraitinga (SP). In: Jornada sobre a Carta Geológica do Estado de São Paulo, 1, São Paulo, 1983. Atas... São Paulo: Pró-Minério. p.31-52.
- SOUZA, A.P. 1990. Mapa geológico na escala 1:50 000 e esboço da evolução tectônica e sedimentar do Grupo Itaiacoca, nas folhas Barra do Chapéu e Ouro Verde - SP/PR. São Paulo. 200p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao IGC-USP).
- TAKAHASHI, A.T. 1981. Projeto integração e detalhe no Vale do Ribeira, área Ribeirão do Perau. São Paulo: CPRM/Pró-Minério. Inédito.
- TAKAHASHI, A.T., FERREIRA, J.C.G., THEODOROVICZ, A. 1984. Projeto Guapiara; relatório final. São Paulo: CPRM/Pró-Minério. Inédito.
- TASSINARI, C.C.G., KAWASHITA, K., VAN SCHMUSS, W.R., TAYLOR, P.N. 1988. As idades das rochas e dos eventos metamórficos da região sudeste do Estado de São Paulo. In: CONG. BRAS. GEOL., 35, Belém, 1988. Anais... Belém: SBG. v.6., p.2840-2853.

- TASSINARI, C.C.G., BARBOUR, A.P., DAITX, E.C., SATO, K. 1990. Aplicações de isótopos de Pb e Sr na determinação da natureza das fontes das mineralizações de chumbo no Vale do Ribeira - SP e PR. In: CONG. BRAS. GEOL., 36, Natal, 1990. Anais... Natal: SBG. v.3., p.1254-1266.
- THEODOROVICZ, A., CAMARA, M.M., MORAIS, S.M., GODOY, H.K., TAKAHASHI, A.T. 1986. Projeto Engenheiro Maia - Ribeirão Branco; relatório final. São Paulo: CPRM/Pró-Minério. Inédito.
- THEODOROVICZ, A., CAMARA, M.M., TAKAHASHI, A.T., MORAIS, S.M., GODOY, H.K. 1988. Geologia do Pré-Cambriano das folhas Engenheiro Maia e Ribeirão Branco, São Paulo. In: CONG. BRAS. GEOL., 35, Belém, 1988. Anais... Belém: SBG. v.6., p.2713-2726.
- TORQUATO, J.R.F. 1980. Aplicação dos isótopos estáveis de carbono e oxigênio ao estudo do Pré-Cambriano brasileiro. (Tese para Professor Titular apresentada ao Dep. de Geociências da Univ. Fed. Ceará). 268p.
- TUCKER, M.E. 1982. Precambrian dolomites: petrographic and isotopic evidence that they differ from Phanerozoic dolomites. Geology, 10:7-12.
- TUCKER, M.E. 1986. Carbon isotope excursion in the Precambrian/Cambrian boundary beds, Morocco. Nature, 319:48-50.
- TURNER, F.J. 1981. Metamorphic petrology. 2 ed. Washington: Hemisphere. 524p.
- UREY, H.C. 1948. Oxygen isotopes in nature and in the laboratory. Science, 108:489-496.
- VAN SCHMUS, W.R., TASSINARI, C.C.G., CORDANI, U.G. 1986. Estudo geocronológico da parte inferior do Grupo São Roque. In: CONG. BRAS. GEOL., 34, Goiânia, 1986. Anais... Goiânia: SBG. v.3, p.1399-1406.
- VASCONCELLOS, A.C.B.C. 1988. O Grupo Andrelândia na região a norte de Ouro Fino, MG. São Paulo. 199p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao IGc-USP).
- VEIZER, J. 1978. Secular variation in the composition of sedimentary carbonate rocks II: Fe, Mn, Ca, Mg, Si and minor constituents. Precambrian Res., 6:381-413.
- VEIZER, J. 1983. Carbonates: mineralogy and chemistry. Reviews in Mineralogy, 11:265-299.
- VEIZER, J. 1984. The evolving Earth: water tales. Precambrian Res., 25:5-12.
- VEIZER, J. & DEMOVIC, R. 1974. Strontium as a tool in facies analysis. J. Sedim. Petrol., 44(1):93-115.

- VEIZER, J. & HOEFS, J. 1976. The nature of $^{180}/^{160}$ and $^{13C}/^{12C}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 40:1387-1395.
- VEIZER, J. & GARRET, D.E. 1978. Secular variation in the composition of sedimentary carbonate rocks I. alkali metals. Precambrian Res., 6:367-380.
- VEIZER, J., HOEFS, J., LOWE, D.R., THURSTON, P.C. 1989a. Geochemistry of Precambrian carbonates II. Archean greenstone belts and Archean sea water. Geochim. Cosmochim. Acta, 53:859-871.
- VEIZER, J., HOEFS, J., RIDLER, R.H., JENSEN, L.S., LOWE, D.R. 1989b. Geochemistry of Precambrian carbonates I. Archean hydrothermal systems. Geochim. Cosmochim. Acta, 53:845-857.
- VEIZER, J., CLAYTON, R.N., HINTON, R.W., BRUNN, V.VON, MASON, T.R., BUCK, S.G., HOEFS, J. 1990. Geochemistry of Precambrian carbonates 3 - shelf seas and non-marine environments of the Archean. Geochim. Cosmochim. Acta, 54:2717-2729.
- WEBER, J.N. 1964. Trace element composition of dolostones and dolomites and its bearing on the dolomite problem. Geochim. Cosmochim. Acta, 28:1817-1868.
- WEBER, J.N., WILLIAMS, E.G., KEITH, M.L. 1964. Paleoenvironmental significance of carbon isotopic composition of siderite nodules in some shales of pennsylvanian age. J. Sedim. Petrol., 34:814-818.
- WEDEPOHL, K.H. 1969. Composition and abundance of common sedimentary rocks. In: WEDEPOHL, K.H. (ed). Handbook of geochemistry. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. v. 1, p.250-271.
- WILLIAMS, H., TURNER, F.J., GILBERT, C.M. 1970. Petrografia. São Paulo: Polígono. 445p.
- WILLIAMS, H., TURNER, F.J., GILBERT, C.M. 1982. Petrography: an introduction to the study of rocks in thin section. 2 ed. New York: Freeman & Co. 626p.
- WINKLER, H.G.F. 1976. Petrogenesis of metamorphic rocks. 4 ed. New York: Springer-Verlag. 334p.
- YARDLEY, B.W.D. 1989. An introduction to metamorphic petrology. New York: Longman. 248 p.
- ZHANG, Q. 1988. Early Proterozoic tectonic styles and associated mineral deposits of the North China platform. Precambrian Res., 39:1-29.