

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS – IGD CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: GEOLOGIA REGIONAL

PETROGRAFIA, QUÍMICA MINERAL E GEOCRONOLOGIA U-Pb LA-ICPMS DE MINERAIS ACESSÓRIOS DA LOCALIDADE DE PRÍNCIPE, BLOCO NATIVIDADE-CAVALCANTE, TOCANTINS.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 330

ERICH ADAM MOREIRA LIMA

Brasília, Setembro de 2014



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS – IGD CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: GEOLOGIA REGIONAL

PETROGRAFIA, QUÍMICA MINERAL E GEOCRONOLOGIA U-Pb LA-ICPMS DE MINERAIS ACESSÓRIOS DA LOCALIDADE DE PRÍNCIPE, BLOCO NATIVIDADE-CAVALCANTE, TOCANTINS.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ERICH ADAM MOREIRA LIMA

Dissertação apresentada à Banca Examinadora do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília como exigência final para obtenção do Título de Mestre em Geologia

Orientadora: MARIA EMILIA SHUTESKY DELLA GIUSTINA Co-Orientador: CLAUDINEI GOUVEIA DE OLIVEIRA

Brasília, Setembro de 2014

Lima, Erich Adam Moreira

Petrografia, química mineral e geocronologia U-Pb LA-ICPMS de minerais acessórios da localidade de Príncipe, Bloco Natividade-Cavalcante, Tocantins. Brasília, 2014. 103 pp.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Emilia Shutesky Della Giustina Coorientador: Prof. Dr. Claudinei Gouveia De Oliveira

 1.Faixa Brasília Setentrional; 2.Terreno Almas Dianopolis; 3. Bloco Natividade-Cavalcante; 4. Domínio Almas Conceição do Tocantins.
5.Domínio Cavalcante Arraias.



PETROGRAFIA, QUÍMICA MINERAL E GEOCRONOLOGIA U-Pb LA-ICPMS DE MINERAIS ACESSÓRIOS DA LOCALIDADE DE PRÍNCIPE, BLOCO NATIVIDADE-CAVALCANTE, TOCANTINS.

Erich Adam Moreira Lima

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Emilia Shutesky Della Giustina – UnB (**Orientadora**)

> Profa. Dra. Natalia Hauser – UnB (Examinadora Interna)

Prof. Dra. Cláudia Regina Passarelli – USP (Examinadora Externa)

RESUMO

Lima, E.A.M. Petrografia, química mineral e geocronologia U-Pb LA-ICPMS de minerais acessórios da localidade de Príncipe, Bloco Natividade-Cavalcante, Tocantins. Universidade de Brasília.2014. Dissertação, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília,Brasília,103 folhas.

A região estudada está inserida na Província Tocantins, sudoeste do estado do Tocantins. Este trabalho diferencia dois importantes Domínios Paleoproterozóicos, separados pela Zona de Cisalhamento Cruz das Almas (ZC-CA): Cavalcante Arraias, a oeste; Almas Conceição do Tocantins, a leste. A porção ocidental é representada pela Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja (SMAS), composta por xistos feldspáticos, muscovita xistos, anfibólio xistos, metavulcânicas ácidas, formações ferríferas bandadas, gonditos e paragnaisses. A parte oriental é integrada pela Suíte Granodiorítica-Tonalítica Rio do Moleque (SRM), constituída por biotita tonalitos e granodioritos, e pela Unidade Hidrotermalito, importante depósito de ouro orogênico derivado da SRM através de distintos processos hidrotermais. Para um melhor entendimento, realizou-se um detalhamento petrográfico, geocronológico e geoquímico através de minerais acessórios, como: titanita e allanita. Estas amostras foram analisadas através de Microscópio Eletrônico de Varredura, Microssonda Eletrônica e LA-ICPMS. Núcleos e bordas dos grãos de allanita da SRM e Unidade Hidrotermalito apresentam anomalias positivas de Eu, além de ampla variação composicional de FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃, Ce₂O₃, SiO₂ e CaO. O que reflete recristalização para outros minerais e intensa metamictização. Além disso, as porções mais preservadas exibem enriquecimento em ETRL e empobrecimento em ETRP. As titanitas da SRM e Unidade Hidrotermalito, de origem magmática e hidrotermal, exibem anomalias positivas de Eu e boa correlação positiva entre (Al+Fe³⁺) e F, indicando incorporação de OH. As amostras analisadas, também apresentam ampla variação de SiO₂, TiO₂, CaO e Al₂O₃. As titanitas da SRM fornecem idade U-Pb de ~2.34 Ga, considerada como idade ígnea de cristalização, e de ~1.65 Ga, associadas a recristalização. As titanitas da SMAS, interpretada como de origem metamórfica, exibem resultados homogêneos de SiO₂ e CaO, com variações sutis de TiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. A maior parte dos grãos analisados é de composição aluminosa com alto componente $Ca(Al,Fe^{3+})(OH,F)SiO_4$, associada a condições metamórficas. Idade U-Pb de ~2.15 Ga, representa o pico do metamorfismo. Enquanto, que a idade ~2.05 Ga representa o rescritalização parcial dos grãos de titanita da SRM.

Palavras-chave: 1. Paleoproterozóico; 2. Faixa Brasília; 3. Bloco Natividade Cavalcante.

ABSTRACT

Lima, E.A.M. Petrografia, química mineral e geocronologia U-Pb LA-ICPMS de minerais acessórios da localidade de Príncipe, Bloco Natividade-Cavalcante, Tocantins. Universidade de Brasília. 2014. Thesis(MsC), Institute of Geosciences, University of Brasília, Brasília, 103 pages.

The study area is located in the Tocantins Province, southwest of the Tocantins State. This paper distinguishes two major Paleoproterozoic Domains, separated by Cruz das Almas Shear Zone (CB-CA): Natividade Cavalcante, west; Almas Conceição do Tocantins, east. The western portion is represented by the Água Suja Metavolcano-sedimentary Sequence (SMAS), composed of feldspathic schists, muscovite schists, amphibole schists, acid metavolcanics, banded iron formations, gondites and paragneisses. The eastern part is integrated by granodioritic-tonalitic Rio do Moleque Suite (SRM) consisting of tonalite and biotite granodiorites, and the Hidrotermalito Unit, major orogenic gold deposit derived from the SRM through distinct hydrothermal processes. For a better understanding, performed a review into petrographic, geochemical and geochronological details through accessory minerals, such as titanite and allanite. These samples were analyzed by scanning electron microscopy, electron microprobe and LA-ICPMS. Alllanite Cores and rims of SRM and Hidrotermalito Unit show positive anomalies of Eu, besides a wide compositional variation of FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃, Ce₂O₃, SiO₂ and CaO. What reflects recrystallization to other minerals and intense metamictization. Additionally, better preserved portions exhibiting LREE enrichment and depletion of HREE. The titanite of SRM and Hidrotermalito Unit, magmatic and hydrothermal origin, exhibit positive anomalies of Eu and good positive correlation between (Al+Fe³⁺) and F, indicating incorporation of OH. The samples also show wide variation of SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ and CaO. The SRM titanite provides U-Pb ages of ~2.34 Ga, considered as the age of igneous crystallization, and ~1.65 Ga, associated to recrystallization. The SMAS titanite, interpreted as metamorphic origin, exhibit homogeneous results of SiO₂ and CaO, with subtle variations in TiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃. Most SMAS titanite analyzed prove aluminous composition with high component Ca (Al,Fe³⁺)(OH,F)SiO₄. associated to metamorphic growth conditions. U-Pb age of ~2.15 Ga, is the peak of metamorphism. While that age ~ 2.05 Ga represents the partial recrystallization of SRM titanite grains.

Keywords: 1. Paleoproterozoic; 2.Brasilia Belt; 3. Natividade Cavalcante Block

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, sem Ele nada disso seria possível. E também aos meus pais, Manuel e Teresinha, pessoas de caráter ilibado e que sempre contribuiram na minha formação.

Muito obrigado a amiga e orientadora Maria Emilia S. Della Giustina pelo apoio e dedicação ao longo de todo o projeto. E ao professor Claudinei Gouveia pela oportunidade oferecida.

Aos servidores do Instituto de Geociências: Dione Moreira, Maristela de Araújo, Bárbara Alcântra, Erico Zacch, Jacqueline Machado e Luciana Pereira. Em especial ao amigo Ricardo Livio.

Sou muito grato a todos colegas de pós graduação que contribuiram de alguma maneira para o processo de construção dessa dissertação, em especial a Igor Vasconcelos e Federico Jiménez.

Congratulo a todos os geólogos e professores que fizeram parte do Trabalho Final de Graduação do Projeto Natividade, em especial aos colegas Roberto de Siqueira e Isabela Moreno por tudo o que foi feito.

Obrigado aos amigos Eduardo Sobral, Raphaela Passos, Gustavo Hamu, Paulo "Sorriso" e Marcelo Teles, Guilherme "Paracatu" e "Vitor Abadá" por toda a amizade ao longo da jornada geológica.

Agradeço a Superintendência Regional de Polícia Federal no estado do Tocantins (SR/DPF/TO), em especial ao Setor Técnico Científico (SETEC/TO), pela liberação para o comparecimento a essa banca de defesa de dissertação de mestrado.

Obrigado ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por todo o suporte financeiro prestado.

DEDICATÓRIA

"A nossa recompensa se encontra no esforço e não no resultado. Um esforço total é uma vitória completa."

Mahatma Gandhi

In memoriam a geóloga Lucimar Gomes Pereira, grande amiga e incentivadora na minha caminhada geológica.

SUMÁRIO

RESUMO			—— i			
ABSTRACT			—— ii			
AGRADECIM	ENTOS		 			
DEDICATÓRI	A		iv			
SUMÁRIO			—— v			
ÍNDICE DE FI	GURAS		vii			
ÍNDICE DE TA	ABELAS		xi			
LISTA DE SIG	LAS E ABR	EVIAÇÕES	—— xii			
CAPÍTULO 1 -	- INTRODU	ÇÃO	02			
1.1 OBJ	ETIVOS		02			
1.2 LOC	CALIZAÇÃO	E VIAS DE ACESSO	03			
CAPÍTULO 2 -	- MÉTODOS	ANALÍTICOS	05			
2.1 SEP	ARAÇÃO DI	E MINERAIS	05			
2.2 MIN	ERAIS UTIL	IZADOS	05			
	2.2.1 ALLAN	ITA	05			
	2.2.2 <i>TITANI</i>	TA	07			
2.3 EQU	JIPAMENTO	S	09			
	2.3.1 MICRO	SSONDA ELETRÔNICA	09			
	2.3.2 MICRO	SCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)	10			
	2.3.3 LASER	ABLATION-MULTI COLLECTOR-INDUCTIVELY COUPLED)			
	PLASMA MA	SS SPECTROMETER (LA-MC-ICP-MS)	 11			
CAPÍTULO 3	– PETROGI	RAFIA, QUÍMICA MINERAL E GEOCRONOLOGIA (U-Pb L			
ICPMS) DE	TITANITA	E ALLANITA EM ROCHAS PALEOPROTEROZÓI	CAS N			
LOCALIDADI	E DE	PRÍNCIPE, BLOCO NATIVIDADE-CAVAI	LCANT			
TOCANTINS_			15			
3.1 INT	RODUÇÃO_		15			
	3.1.1 CONTE	XTO GEOLÓGICO REGIONAL	15			
	3.1.2 MÉTODOS					
3.2 GEC	DLOGIA LOC	'AL	20			
	3.2.1 SUÍTE (GRANODIORÍTICA-TONALÍTICA RIO DO MOLEQUE	20			
3.2.2 UNIDADE HIDROTERMALITO						
	3.2.3 SEQUÊ.	NCIA METAVULCANOSEDIMENTAR ÁGUA SUJA	— 30			
3.3 RES	ULTADOS_		33			
	3.3.1 ALLANI	TA	34			
	3.3.1.	1 Geoquímica	34			

3.3.2 TITANITA	
3.3.2.1 Geoquímica	
3.3.2.1.1 Suíte Rio do Moleque/Unidade Hidrotermalito	
3.3.2.1.2 Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja	
3.3.2.2 Geocronologia	
3.3.2.2.1 Suíte Rio do Moleque	
3.3.2.2.2 Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja	
3.4 DISCUSSÕES	
3.4.1 ALLANITA	
3.4.2 TITANITA	
3.4.2.1 Suíte Rio do Moleque/Unidade Hidrotermalito	
3.4.2.2 Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja	
3.4.3. METAMORFISMO E HIDROTERMALISMO	
3.4.4 IMPLICAÇÕES TECTÔNICAS	
3.5 CONCLUSÕES	
CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	
CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
ANEXOS	

LISTA DE FIGURAS

Figura 08 – Mapa e perfil geológico da localidade de Príncipe, sul do Tocantins, na escala de 1:50.000 (Modificado dos relatórios de TF das áreas VII, VIII,IX e X, 2012).....**21**

Figura 12 – Fotomicrografias evidenciando as diferentes morfologias de allanita (Aln) na Suíte Rio do Moleque, em todas é possível observar epidoto (Ep) bordejando as fases primárias indicando desequilíbrio. A) Fotomicrografia da amostra VIII-P-102 sob nicóis cruzados em aumento de 10x (barra de escala=1.50mm), aonde é possível observar zonamento estrutural concêntrico em megacristal de allanita (Aln) e corona de epidoto

Figura 18 – Mapas composicionais em allanita da amostra NAT-2013-01 da Suíte Rio do Moleque evidenciando as variações composicionais de A)Ce, B)Ca e C)Al (barra de escala=200 µm)......35

Figura 19 – Mapas composicionais em allanita da amostra VIII-P-102 da Suíte Rio do Moleque evidenciando as variações composicionais de A)Ce, B)Ca e C)Al (barra de escala=200 µm)......**36**

Figura 21 – Diagrama Al vs. ETR (a.p.f.u.) mostrando as relações químicas no sistema allanita-ferroallanitaepidoto-clinozoisita. As linhas procedentes do membro final clinozoisita representam constantes do estado de oxidação do Fe (Fe^{3+}/Fe_{total}) (Petrik *et al.*, 1995)......**38**

Figura 22– Diagrama Al+Ca vs . Ce+La+Mn (a.p.f.u.) para allanitas da amostra NAT-2013-01 (SRM). A seta indica perda de Ce+La+Mn e acréscimo de Al+ Ca do núcleo para a borda.....**39**

Figura 24 – Valores de ETR normalizados ao condrito de Boynton (1984) para núcleos e bordas em amostras de allanita da Suíte Rio do Moleque. A linha rosa hachurada representa a composição média dos valores analisados

analisados do Grupo 1, enquanto a linha preta tracejada corresponde a média do Grupo 2......41 Figura 26 – Imagem BSE de grão de titanita da amostra NAT-2013-01 (barra de escala=200 µm)......45 Figura 27 – Diagrama (Ca+Al)/Fe⁺³vs ETR+Ti para as diferentes populações de titanita da SRM e Unidade Figura 28 - Diagrama Al₂O₃ vs TiO₂ mostrando a variação composicional entre titanitas da Unidade Hidrotermalito e Suíte Rio do Moleque......47 **Figura 29** – Diagrama de variação composicional (Al+Fe⁺³) vs. F para amostras da **A**)Unidade Hidrotermalito e Figura 30 – Diagrama de variação composicional Al+Fe⁺³ vs. Ti para amostras da A) Suíte Rio do Moleque e Figura 31 - Gráficos de padrões ETR (Pr, Sm, Eu, Gd e Eu) para amostras da Suíte Rio do Moleque, normalizados ao condrito de Boynton (1984). A linha preta tracejada representa a composição média dos valores Figura 32 – Gráficos de padrões ETR (Pr, Sm, Eu, Gd e Eu) para amostras Unidade Hidrotermalito, normalizados ao condrito de Boynton (1984). A linha preta tracejada representa a composição média dos valores Figura 33– A), B) Imagens BSE de grãos de titanita da amostra IX-07 (barra de escala=200 µm)......52 Figura 34 – Diagrama (Ca+Al)/Fe⁺³vs ETR+Ti para titanitas da amostra IX-07 da SMAS......53 Figura 35 - Diagrama Al₂O₃ vs TiO₂ mostrando a variação composicional entre titanitas da Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja......53 Figura 36 – Diagramas de variação composicional A) Al+F e^{+3} vs. Ti e B) Al+F e^{+3} vs. F para amostras de Figura 37 – Gráficos de padrões ETR (Pr, Sm, Eu, Gd e Eu) para amostras da Sequência Vulcanosedimentar Água Suja, normalizados ao condrito de Boynton (1984). A linha preta hachurada representa a composição Figura 38 – A),B) e C) Idades U-Pb em grãos de titanita da amostra de tonalito da Suíte Rio do Moleque Figura 39 – A),B) e C) Idades U-Pb em grãos de titanita da amostra calcissilicática IX-07 da Sequência Figura 40 – Amostra PR-5-MC na qual observa-se porfiroclasto de allanita (Aln) com zonamento concêntrico,

Figura 25 – Valores de ETR normalizados ao condrito de Boynton (1984) para núcleos e bordas em amostras de allanita da Unidade Hidrotermalito. A linha rosa hachurada representa a composição média dos valores

através de análises em EPMA conclui-se que ocorre um decréscimo significante na quantidade de ETRL (e.g.,

Figura 43 – ~2.15 Ga. Fechamento do oceano concomitante ao pico metamórfico (fácies anfibolito) e magmatismo de arco continental. 71
Figura 44 - ~1.77 a ~1.65 Ga. Tectônica distensiva relacionada a Tafrogênese Estateriana no Bloco Natividade Cavalcante. 71
Figura 45 – ~536 Ma Reativação de Zonas de Cisalhamento pretéritas durante o Ciclo Brasiliano. Ocorrência de falhas transcorrentes dextrais de direção N-NE e N-NW
Figura 46 – Cenário tectônico atual na localidade de Príncipe, Tocantins73
Figura 47 – Conjunto de idades relacionadas aos distintos eventos geológicos ocorridos na região de Natividade, Tocantins (Cruz, 2001; Silva <i>et al.</i> , 2003, 2005; Dardenne <i>et al.</i> , 2009; Siqueira, 2014; Sousa <i>et al.</i> , 2014; Fuck <i>et al.</i> , 2014)

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Limites médios de detecção de ETR e Th (ppm) nas análises quantitativas realizadas via EPMA (WDS)
Tabela 2- Sumário de dados geoquímicos de elementos maiores, menores e traços emamostras de allanita da Suíte Rio do Moleque
Tabela 3 - Sumário de dados geoquímicos de elementos maiores, menores e traços emamostras de allanita da Unidade Hidrotermalito
Tabela 4- Sumário de dados geoquímicos de elementos maiores, menores e traços em titanita da Suíte Rio do Moleque
Tabela 5 - Sumário de dados geoquímicos de elementos maiores, menores e traços em titanita da Unidade Hidrotermalito. 51
Tabela 6 - Sumário de dados geoquímicos de elementos maiores, menores e traços em titanita da Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja
Tabela 7 - Sumário de dados U-Pb (LA-ICP-MS) em titanita na Suíte Tonalítica Rio do Moleque
Tabela 8 - Sumário de dados U-Pb (LA-ICP-MS) em titanita na Sequência Metavulcanossedimentar Água Suja 62
Tabela 9 - Amostras utilizadas na pesquisa e respectivas coordenadas UTM

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

%wt – Percentage by weight (Peso percentual)

a.p.f.u.-átomos por fórmula unitária

BSE – Back-scattered electrons (elétrons retro-espalhados)

EDS- Energy Dispersive Spectrometry (Espectroscopia por Energia Dispersiva)

EMP - Electron Microprobe (Microssonda Eletrônica)

EPMA – *Superprobe electron probe microanalyzer* (Super-sonda eletrônica de microanalisadora)

ESA - Eletrostatic analyser (Analisador Eletroestático)

ETR - Elementos Terras Raras

ETRL - Elementos Terras Raras Leves

ETRM - Elementos Terras Raras Médios

ETRP - Elementos Terras Raras Pesadas

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

kV-Kilovolt

LA-ICP-MS - *Laser Ablation-Multi Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer* (espectrômetro de massa por ionização acoplada por plasma com ablação a laser)

Ma- Milhões de anos

MEV- Microscópio Eletrônico de Varredura

ppm – partes por milhão

SMAS – Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja

SRM – Suíte Rio do Moleque

WDS - *Wavelength Dispersive Spectrometer* (Espectroscopia por comprimento de onda dispersivo)

UnB – Universidade de Brasília

ZC-CA – Zona de Cisalhamento Cruz das Almas

ZC- P – Zona de Cisalhamento Príncipe

ZC-SCC – Zona de Cisalhamento Santa Clara

<u>Minerais</u>

- Act Actinolita
- Aln Allanita
- An Anortita
- Ann Annita
- Ap Apatita
- Bt Biotita
- Chl Clorita
- Chm Chamosita
- Cc Calcita
- Cnz Clinozoisita
- Ep Epidoto
- $\boldsymbol{Hbl}-Hornblenda$
- Ilm Ilmenita
- Kfs K-Feldspato
- Msc Muscovita
- Mnz Monazita
- Pg Plagioclásio
- Qtz Quartzo
- Ttn Titanita
- Zrc Zircão

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Objetivos

Esta dissertação apresenta o produto final do projeto de mestrado do Programa de Pós Graduação em Geologia, desenvolvido junto ao Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. O advento desse trabalho se deu a partir do Projeto Natividade, também designado por Trabalho Final (TF), que correspondeu a fase final de graduação do curso de Geologia da Universidade de Brasília no ano de 2012. Essa atividade foi desenvolvida por 7 professores orientadores e 21 alunos subdividos em 10 áreas na região de Natividade, Tocantins. Consistiu de um relatório com a exposição de diferentes quesitos, como: mapa geológico de detalhe na escala de 1:50.000; aspectos fisiográficos e geomorfológicos; produtos geofísicos; petrografia microscópica; geologia estrutural; potencialidades econômicas e evolução tectônica. O local escolhido para a pesquisa, corresponde as áreas VII, VIII, IX e X da porção meridional do Projeto.

A pesquisa teve como objeto principal a caracterização de minerais acessórios passíveis de datação, como allanita e titanita. Além disso, ressalta-se que estes minerais podem fornecer informações fundamentais acerca de comportamentos geoquímicos. Contudo, associado a este detalhamento, existem desafios analíticos inerentes, principalmente em relação a allanita. Buscou-se uma caracterização de aspectos petrográficos, geocronológicos e geoquímicos de allanita e titanita, minerais acessórios comuns nestas rochas, visando um melhor entendimento dos processos de cristalização ígnea e recristalização metamórfica e hidrotermal na área de estudo.

Para um melhor entendimento de aspectos tectono-metamórficos da região, se fez mister a análise da influência dos lineamentos transbrasilianos que segmentam a área, como é o caso da Zona de Cisalhamento Cruz das Almas (ZC-CA) que intersecta dois blocos de natureza geológica distinta: a Leste, representado pela Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja com foliação em alto ângulo (Domínio Cavalcante Arraias), e a Oeste, abrangendo a Suíte Rio do Moleque e Unidade Hidrotermalito com foliação em baixo ângulo (Domínio Almas Conceição do Tocantins).

A partir da correta caracterização dos diferentes eventos geotectônicos presentes neste estudo, há um melhor entendimento sobre a geologia da região. A dissertação promove um avanço no entendimento do contexto geológico da porção setentrional da Faixa Brasília, vindo a complementar as poucas pesquisas pretéritas realizadas em áreas próximas (e.g.,

Gorayeb *et al.*, 1988; Queiroz, 2001; Dardenne *et al.*, 2009; Saboia, 2009; Fuck *et al.*, 2014). Além de contribuir para outros estudos em desenvolvimento na região (Corrêa, 2014; Sousa *et al.*, 2014).

1.2 Localização e vias de acesso

A região estudada está inserida em uma área de aproximadamente 300 km² e localizase no quadrante sudeste do estado de Tocantins, entre os municípios de Natividade e Almas (Figura 01).



Figura 01 – Mapa de localização da área de estudo (base de dados do IBGE, adquirido em junho de 2014. DATUM: WGS 84).

CAPÍTULO 2

MÉTODOS ANALÍTICOS

O estudo se baseia em análises geocronológicas e de química mineral em allanita e titanita de diferentes litotipos/unidades, da localidade de Príncipe, Tocantins. Realizou-se análises *in situ* nos grãos, separados por métodos convencionais e montados em *mounts* com resina epoxy, além de lâminas delgadas. Estas amostras, metalizadas com carbono, foram examinadas através de microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado com espectômetro de dispersão de energia (EDS), e imageamento por retro-espalhamento de elétrons (BSE), utilizados para caracterização da morfologia externa e textura interna associada a variações composicionais. As mesmas amostras foram submetidas para análise de elementos maiores e menores, por meio de microssonda eletrônica JEOL JXA-8230 (EPMA). Além disso, determinou-se a composição isotópica de U-Th-Pb, a partir de grãos individuais, utilizando o equipamento LA-MC-ICP-MS (*Laser Ablation-Multi Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*), o qual está instalado no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília.

2.1 Separação de minerais

Os concentrados minerais são obtidos a partir de britagem, moagem e peneiramento em fração de granulação inferior a 200 *mesh*. Após o bateamento para concentração dos minerais pesados, insere-se o concentrado em um separador magnético do tipo Frantz, posicionado verticalmente.. As frações correspondentes a allanita e titanita, representam as porções magnéticas de 0,8 e 1,2 A, respectivamente.

2.2 Minerais utilizados

2.2.1 Allanita

Allanita, mineral do grupo do Epidoto com alto teor de Elementos Terras Raras (ETR), apresenta potencial como geocronômetro para uma grande variedade de processos geológicos e é o mineral (volumetricamente) com maior acúmulo de Elementos Terras Raras Leves (ETRL) (Pal *et al*, 2011). A sua utilização é dificultada por muitos desafios analíticos, associados ao conteúdo de Pb comum (²⁰⁸Pb_{comum}/²⁰⁸Pb_{total}).

Em rochas graníticas, allanita pode concentrar maior quantidade de ETRL comparado a outros minerais portadores desses elementos (Gromet & Silver, 1983). Em rochas félsicas, costuma apresentar um acúmulo significante de elementos traços como Nb, Ta, Y, U e Zr (Fleischer & Altschuler, 1969; Green & Pearson, 1987;). Allanita pode ainda incorporar quantidades grandes e variáveis de Pb na estrutura durante a sua formação, reduzindo a precisão de idades U-Pb e Th-Pb. Consequentemente, a escolha da composição isotópica de Pb inicial apresenta um importante efeito nas idades calculadas Th-Pb (Stacey & Kramers, 1975). Caso a allanita incorpore Pb radiogênico de um mineral precursor (Romer & Siegesmund, 2003), isto pode contribuir para a ocorrência de reações metamórficas incompletas ou também de substituições minerais (Gabudianu *et a*l., 2009).

De acordo com Armbruster et al. (2006), o grupo do epidoto é descrito com a fórmula genérica 2M3[T₂O₇][TO₄](O,F)(OH,O). A estrutura monoclínica do mineral é composta por unidades de T_2O_7 (normalmente Si₂O₇) e TO₄ (comumente SiO₄) ligados a duas cadeias (paralelas ao eixo b) através do compartilhamento de arestas nos octaedros (Figura 02). Uma cadeia consiste de octaedros M2 enquanto a outra consiste de octaedros M1 e M3 intercalados. Octaedro M é ocupado principalmente por cátions trivalentes como Al, Fe³⁺, Mn³⁺,Cr³⁺ e V ³⁺. Íons divalentes, como Mg, Fe²⁺, Mn²⁺ também podem ocupar sítios M (preferencialmente M3) no caso de ocorrer uma grande quantidade de substituições heterovalentes. M2 apresenta forte tendência em ser ocupado por Al, enquanto que a ocupação em M1 e M3 depende da natureza dos íons presentes. Normalmente, grupo OH é ligado ao cátion M2. O arranjo estrutural permite a existência de dois tipos de cavidades, uma pequena nomeada de A1, usualmente ocupada por Ca ou Mn^{2+} e uma maior nomeada de A2, normalmente ocupada por Ca, Sr, Pb e ETR. A estrutura P21/m dos minerais do grupo do epidoto revelam dez sítios aniônicos com simetrias distintas, classificados de O1 a O10. O sítio O10 representa o O ligado ao H (grupo hidroxila) aonde que o sítio O4 pode ser ocupado por O^{2-} (subgrupos da allanita e clinozoita).

Membros do subgrupo da allanita são minerais ricos em ETR tipificados pelo mineral homônimo "allanita". Esse subgrupo é derivado da clinozoisita por substituições homovalentes e uma substituição heterovalente acoplada do tipo $^{A2}(REE)^{3+} + ^{M3}M2 \rightarrow ^{A2}Ca^{2+} + ^{M3}M^{3+}$ (Armbruster *et al.*, 2006).



Figura 02 – Modelo da estrutura da allanita (grupo espacial P21/m projetada ao longo do eixo *b*). Tetraedros TO₄ estão de amarelo, grupos T₂O₇ de vermelho, octaedros de verde, sítios A como esferas azuis (A1 azul escuro, A2 azul claro) (moficado de Armbruster *et al.*, 2006).

2.2.2 Titanita

Titanita (idealmente CaTi₂SiO₅) é um importante mineral acessório encontrado em rochas magmáticas e metamórficas, mas também comum em depósitos minerais hidrotermais. Este mineral incorpora quantidades apreciavéis (normalmente de 10 a 100 ppm) de U e Th na estrutura e possui temperatura de fechamento de difusão do Pb acima de 660–700 °C (Frost *et al.*, 2001), sendo um importante geocronômetro U-Th-Pb. De acordo com Anand & Balakrishnan (2011), a titanita também se mostra eficaz para estudos geoquímicos, pois este mineral incorpora quantidades significantes de ETR no sítio cristalino do Ca, que também suporta U, Th, Pb, Mn e Pb.

Esse mineral, assim como allanita, pode ser encontrado em rochas graníticas metamorfisadas e de forma abundante em rochas metaluminosas de composição intermediária. Esses minerais são importantes na datação de eventos metamórficos de média a alta temperaturas. A utilidade desses cronômetros pode ser limitada pelo baixo conteúdo de U (e Th), particularmente para a titanita, e pelo alto conteúdo de Pb não radiogênco em grãos

metamórficos. A acurácia das idades U-Pb em titanita são portanto dependentes amplamente da correção de Pb comum no mineral (Horstwood *et al.*, 2003; Simonetti *et al.*,2006).

Quando uma rocha é submetida a altas condições de Pressão e Temperatura (acima da fácies anfibolito), as mudanças termodinâmicas podem acarretar em alterações na abundância de elementos traços presentes na titanita, devido a variações nos coeficientes de partição destes elementos, especialmente dos Elementos Terras Raras (Green e Pearson, 1987).

A estrutura da titanita (Figura 03) consiste de cadeias de octaedros $YO_4(O,F,OH)_2$ que compartilham ânions O (1), dispostos paralelamente ao eixo *a* (grupo espacial *P21/a*). Essas cadeias são interceptadas por tetraedros SiO₄ isolados. Poliedros irregulares XO_7 formam-se através de cadeias entrelaçadas que compartilham arestas através de ânions O (Speer & Gibbs 1976, Taylor & Brown 1976). As cadeias YO_6 e XO_7 são interconectadas por arestas compartilhadas. A estrutura da titanita pode ser considerada como uma estrutura [$YOSiO_4$]²⁻ com cavidades irregulares preenchidas por cátions X(Ca) em coordenação 7. A configuração da titanita é tolerante a uma grande quantidade de substituições isomórficas (Chakhmouradian *et al.* 2003), que são registrados em: i) sítio de coordenação 7 (^{VII}X): Ca²⁺ $\leftrightarrow Na^+$, Ba²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, ETR ³⁺ e Y³⁺; ii) sítio octaédrico (^{VI}Y): Ti⁴⁺ \leftrightarrow Fe²⁺, Mg²⁺, Al ³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Sc³⁺, Si⁴⁺, Sn⁴⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Sb⁵⁺, Ta⁵⁺, V⁵⁺, e U⁶⁺; iii)sítio tetraédrico (^{IV}Si): Si⁴⁺ \leftrightarrow H⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺ e P⁵⁺; iv) o sítio do ânion de ligação [somente O(1)]: O(1)²⁻ \leftrightarrow Cl⁻, *F*⁻e *OH*⁻ (Liferovich & Mitchell, 2005).



Figura 03 – Estrutura cristalina da titanita mostrando tetraedro de Si, octaedro de Ti e sítio de coordenadação 7 ocupado pelo Ca. Os eixos representam uma célula unitária(Liferovich & Mitchell, 2005).

2.3 Equipamentos

2.3.1 Microssonda Eletrônica

De acordo com Reed (1996), a análise em microssonda eletrônica (EPMA) (Figura 04) é uma técnica baseada na emissão de um feixe de elétrons acelerados por meio de uma voltagem, e que são colimados através de lentes eletrônicas. Estes feixes produzem raios-X a partir da interação com a amostra. Nesta análise química, o espectro gerado produz linhas que representam as características dos elementos presentes. Pela dispersão de raios-X, ao utilizar um elemento dispersivo, a composição da amostra pode ser examinada. Esse tipo de espectrômetro é denominado de *Wavelenght Dispersive X-ray Spectrometer* (WDS). Outro espectrômetro também utilizado foi o EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*).

O espectrômetro WDS é caracterizado por análises quantitativas e qualitativas com alta precisão. Enquanto o espectrômetro EDS é caracterizado por análises simultâneas em múltiplos elementos e em pequenas amostras. O filamento do equipamento JEOL JXA-8230 foi submetido a uma voltagem variável de 15 ou 20 kV e corrente média de 2.00 E⁸ A durante as análises no Laboratório de Microssonda Eletrônica da Universidade de Brasília (UnB).



Figura 04 – Esquema de funcionamento da Microssonda Eletrônica (EPMA) JXA-8230 (informações do fabricante JEOL).

2.3.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O equipamento FEI Quanta 450 acoplado a um espectrômetro de energia EDS opera com um feixe de elétrons emitidos de um filamento e acelerado por uma diferença de potencial de 15 ou 25 kV e com padrão de calibração interno, que possibilita a observação e a caracterização química semi-quantitativa pontual das amostras. As análises foram realizadas no laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília.

Esta técnica permite a observação e a caracterização a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível tipificá-la do ponto de vista de sua morfologia, estrutura e composição química. O feixe é direcionado a uma coluna óptica eletrônica, consistindo de duas ou três lentes magnéticas. As lentes produzem um feixe fino de elétrons e o direciona sobre a superfície da amostra. Dois pares de placas de deflexão colocados antes das lentes finais fazem com que este feixe seja colimado e rastreado por toda a amostra (Kane & Larrabee, 1974).

Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados (BSE). Se na colisão do feixe com a amostra, existir emissão de elétrons da amostra pode-se obter a imagem de elétrons secundários. Ocorre também a emissão de raios-X que pode fornecer a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (Goodhew & Humphreys,1988).

O equipamento consiste basicamente da coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação, da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem (Figura 05). O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.

CANHÃO DE ELÉTRONS



Figura 05 – Esquema de funcionamento de um Microscópico Eletrônico de Varredura (MEV). (modificado de Maliska, 2009).

2.3.3 Laser Ablation-Multi Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (LA-MC-ICP-MS)

Este equipamento é um espectrômetro de massa que mensura diversas massas de diferentes elementos simultaneamente. É constituído por 3 partes: um módulo ICP (inductively coupled plasma), um módulo ESA (*eletrostatic analyser*) e um módulo multicoletor (Figura 06). O módulo ICP é responsável pela geração de plasma, o ESA é responsável por regular e acelerar os íons, e é formado por analisador eletrostático e lentes.

Enquanto que no módulo Multicoletor ocorre a separação de massa e detecção de íons, sendo composto por amplificador de corrente, ímã, sistema multicoletor e zoom óptico.



Figura 06 – Esquema de funcionamento do equipamento LA- MC-ICP-MS (Modificado do manual do fabricante Thermo Finnigan, 2003).

As análises isotópicas U-Pb seguiram os procedimentos analíticos descritos por Bühn *et al.* (2009). Concentrados de zircão foram extraídos a partir de ca. 10 kg de amostras de rochas utilizando técnicas convencionais gravimétricas e magnéticas no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília. Frações minerais foram coletadas sob microscópico binocular para obtenção de frações de tamanho, cor e formato semelhantes.

Para análises ICP-MS *in situ*, os grãos coletados de titanita foram montados em blocos de resina epoxy e polidos para obtenção de uma superfície aplainada. Imagens BSE foram obtidas através do MEV FEI QUANTA, anteriormente as análises ICP-MS, a fim de investigar estruturas internas nos cristais de titanita

Antes das análises LA-ICP-MS, *mounts* foram limpos com HNO₃ diluído (ca. 2%). As amostras foram montadas em uma célula laser especialmente adaptada e inseridas no equipamento *New-Wave UP213 Nd:YAG laser* ($\lambda = 213$ nm), interligado ao Multicoletor ICPMS Thermo Finnigan Neptune. Hélio foi usado como gás de transporte e misturado a argônio após entrar no ICP. O laser foi executado com frequência de 10 Hz, energia de 50% e *spot* de análise de 30 μm.

Dois padrões internacionais foram utilizados através das análises U-Pb. O padrão de zircão GJ-1 (Jackson *et al.*, 2004) foi utilizado como padrão primário intercalado as análises das amostras desconhecidas, em blocos constituídos por padrão-4 amostras– padrão, representando *mass bias* e correção de deriva. O fator de correção resultante para cada amostra analisada considera a posição relativa de cada análise em relação a sequência de quatro amostras agrupadas através de dois padrões e de duas análises em branco cada (Albarède *et al.*, 2004). O padrão Titanita KHAN (Heaman, 2009) foi analisada no início e no final de cada sessão analítica como padrão secundário. Os erros das amostras analisadas foram propagados por adição quadrática de incertezas externas observadas nos padrões para reprodutibilidade e repetibilidade da precisão de cada análise desconhecida. A montagem do equipamento e mais detalhes do método analítico aplicado são fornecidas po Bühn *et al.* (2009). A plotagem de dados U-Pb foi realizada através do programa ISOPLOT v.3 (Ludwig, 2003) e os erros para razões isotópicas são apresentadas em primeiro nível. Os resultados U-Pb são listados nas tabelas 7 e 8.

Optou-se por não utilizar as análises U-Pb LA-ICP-MS realizadas nos cristais de allanita devido a ausência de precisão nos resultados obtidos, associados provavelmente a grande incorporação de Pb comum na estrutrura desse mineral. Além disso, a maior parte dos cristais de allanita, a partir de reações posteriores, transformaram-se para outros minerais do grupo do epidoto.

Os valores de ²⁰⁴Pb são calculados a partir dos isótopos ²⁰²Hg e ²⁰⁴Hg, e cuja razão natural é de 4,346. Em amostras com razões ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb inferiores a 1000, aplicou-se uma correção de Pb comum baseada no modelo de Stacey & Kramers (1975).

CAPÍTULO 3

PETROGRAFIA, QUÍMICA MINERAL E GEOCRONOLOGIA (U-Pb LA-ICP-MS) DE TITANITA E ALLANITA EM ROCHAS PALEOPROTEROZÓICAS NA LOCALIDADE DE PRÍNCIPE, BLOCO NATIVIDADE-CAVALCANTE, TOCANTINS.

(Artigo a ser submetido)

3.1 INTRODUÇÃO

Essa pesquisa se desenvolveu a partir do Projeto Natividade, correspondente ao Trabalho Final (TF) de graduação de Geologia da Universidade de Brasília no ano de 2012. O estudo teve como objeto principal a caracterização de minerais acessórios passíveis de datação, como allanita e titanita, que forneceram informações fundamentais acerca de comportamentos geoquímicos. De forma adicional, realizou-se a caracterização de aspectos petrográficos, geocronológicos e geoquímicos destes minerais acessórios, visando um melhor entendimento dos processos de cristalização ígnea e recristalização metamórfica e hidrotermal na área de estudo.

A região estudada está inserida em uma área de aproximadamente 300 km² e localizase no quadrante sudeste do estado de Tocantins, entre os municípios de Natividade e Almas (Figura 01).

3.1.1 CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

A região estudada está localizada na Província Tocantins (Almeida *et al.*, 1981) que ocupa a porção central do Brasil. A evolução desta província é atribuida a uma orogenia neoproterozóica, denominada como Ciclo Brasiliano, ocorrida entre os crátons Amazônico a nordeste e São Francisco a leste, e com intervenção do cráton Paranapanema recoberto pela bacia do Paraná a sudoeste. Esta província é constituída por três faixas dobradas: Faixa Brasília, a oeste do Cráton São Francisco; Faixa Araguaia, a leste do Cráton Amazônico e Faixa Paraguai, a sul do Cráton Amazônico. A área de estudo situa-se a norte da Faixa Brasília.

A Faixa Brasília é dividida em dois segmentos distintos: Faixa Brasília Setentrional de orientação NE e Faixa Brasília Meridional, de orientação NW (Figura 07). A intersecção entre estes dois segmentos, ocorre na Megaflexura dos Pirineus (Costa & Angeiras, 1971) ou

Sintaxe dos Pirineus (Araújo Filho, 2000) A divisão tectônica da Faixa Brasília se dá, de leste para oeste, em 4 unidades (Fuck *et. al.* 1994, 2005): i) Arco Magmático de Goiás; ii) Maciço de Goiás; iii) núcleo metamórfico de alto grau e iv) cinturão de dobras e empurrões constituído por diferentes litotipos sedimentares e sequências do tipo rifte caracterizadas pelos grupos Serra da Mesa, Araí e Natividade.

O embasamento da Faixa Brasília na área de estudo (porção setentrional da Faixa de Dobramento Brasília) é composto pelo complexo granito-gnáissico, *Greenstone belt* Riachão do Ouro, Formação Ticunzal, Suíte Aurumina (Botelho *et al.* 2006; Alvarenga *et al.* 2006), Suíte Pedra Branca (Marini & Botelho, 1986, Botelho *et al.*, 1992, Lacerda Filho *et al.*, 1998) e pelas rochas metassedimentares do Grupo Natividade. O Complexo Granito-Gnaissico é constituído pelas rochas graníticas dos Terrenos: Almas-Dianópolis, Almas-Cavalcante e Almas-Natividade. Gorayeb *et al.* (1988) divide este complexo nas unidades: Gnaisses Bandados, Gnaisses homogêneos e Suite Xobó. Enquanto Cruz & Kuyumjian (1998), classifica em suítes 1 e 2.

Fuck *et al.* (2014), a partir do estudo sistemático de isótopos de Nd, possibilitou a identificação de diferentes domínios crustais, com distintas assinaturas isotópicas, separados por grandes zonas de cisalhamento, aonde o Bloco Natividade-Cavalcante é subdividido em dois Domínios: Cavalcante-Arraias e Almas-Conceição do Tocantins (Figura 07). As rochas do Domínio Cavalcante-Arraias apresentam idades modelo $T_{\rm DM}$ variando entre 2.4 e 2.8 Ga e valores de $\varepsilon_{\rm Nd(t)}$ em torno de -3, o que sugere um retrabalhamento de crosta continental antiga ou contaminação com rochas sedimentares encaixantes. Por outro lado, o Domínio Almas-Conceição do Tocantins é representado por idades modelo $T_{\rm DM}$ entre 2.5 e 2.6 e valores de $\varepsilon_{\rm Nd(t)}$ que variam de +2 a próximo de 0. Esses dados indicam um evento de arco magmático juvenil durante o início do Paleoproterozóico. A área deste estudo localiza-se no limite entre esses dois domínios, separados pela Zona de Cisalhamento Cruz das Almas (ZC-CA).

De acordo com Fuck *et al.* (2014), dois eventos magmáticos distintos são conhecidos. O evento mais antigo ocorreu durante o início do Paleoproterozóico e é registrado em grãos de zircão de duas amostras de biotita tonalito gnaisse, com pontos analíticos alinhados ao longo de uma discórdia com intercepto superior em 2343 ± 11 Ma e 2379 ± 6 Ma, interpretados como melhor estimativa para a idade de cristalização ígnea. A partir de dados geoquímicos e isotópicos de Nd, interpreta-se que as Suítes Rio do Moleque, situadas no Domínio Almas-Conceição do Tocantins, representam um ambiente de arco vulcânico ($\varepsilon_{Nd(t)}$ moderadamente positivo) e com idades U-Pb em zircão de ~2.4 Ga (Sousa *et al.*, 2014).

A Suíte Príncipe é caracterizada por caráter peraluminoso e por valores de $\varepsilon_{Nd(t)}$ negativos, representando retrabalhamento crustal durante estágios tectônicos tardios. Dados geocronológicos U-Pb de Sousa *et al.* (2014) e Corrêa (2014), indicam idade de ~ 2.16 Ga para essa suíte. Fuck *et al.*(2014) caracteriza esse magmatismo, associando-o a intrusões de hornblenda-biotita gnaisses com idade 2180 ± 12 Ma. Cristais de zircão encontrados em biotita muscovita granito foliado, forneceram idade de intercepto superior de 2144 ± 12 Ma.



Figura 07 – Mapa geológico da Província Tocantins. CA=Cratón Amazônico, CSF=Cratón São Francisco, LTB= Lineamento Transbrasiliano, NC =Bloco Natividade Cavalcante, LP=Lineamento Pirineus (modificado de Bizzi *et al.*, 2013; Fuck *et al.* 2014). São destacados os Domínios Almas Conceição do Tocantins (roxo) e Cavalcante Arraias (laranja)

A Suíte Granodiorítica-Tonalítica Rio do Moleque (Domínio Almas-Conceição do Tocantins), assim como a Suíte Tonalítica Manuel Alves (Domínio Cavalcante-Arraias), descritas no Relatório de TF (2012), são compostas por biotita tonalitos e granodioritos, podendo apresentar texturas ígneas preservadas ou estruturas deformacionais distintas (e.g., protomilonito). Relações de campo sugerem que essas rochas sejam produto do magmatismo Sideriano. O corpo granítico denominado de Granito Príncipe (ou Suíte Príncipe) pelo Relatório de TF (2012), constituído por sieno a monzogranitos médio porfiríticos, foi atribuído ao evento magmático mais jovem (Fuck *et al.*, 2014), assim como outros plutóns fora da área de estudo (e.g., Suíte Xobó). Apresenta deformação mais intensa registrada nas bordas quando comparada ao núcleo deste corpo. Adjacente a área de estudo, uma porção deste plutón foi individualizada por apresentar grau de deformação, textura e granulação mais fina, sendo designado como Granito Princípe II.

A Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja (SMAS), descrita primeiramente por Queiroz (2001) na localidade de Chapada-TO, com idade Pb-Pb de 2172 \pm 5 Ma por evaporação em zircão, é composta por xistos feldspáticos, muscovita xistos, anfibólio xistos, metavulcânicas ácidas, formações ferríferas bandadas, gonditos e paragnaisses. Estas rochas compõem os produtos metamórficos de rochas vulcânicas ácidas/básicas e sedimentares clásticas/químicas, também associadas a uma sequência de *greenstone belts*, analogamente ao Grupo Riachão do Ouro. O anfibolito da Formação Córrego Paiol, também correlata a SMAS, forneceu idades Ar-Ar de ~2.0 Ga e de 535 \pm 1 Ma (Cruz *et al.*, 2001). Zircões em rocha metavulcânica félsica/intermediária da Formação Morro do Carneiro (próximo a Natividade, TO), forneceram idade U-Pb em zircão de 2206 \pm 13Ma (Dardenne *et al.*, 2009).

As rochas metassedimentares da região de Natividade foram descritas primeiramente por Moore (1963). Posteriormente, no trabalho de Costa *et al.* (1976), a unidade ficou definida como Grupo Natividade. As idade destas rochas ainda são pouco conhecidas devido à escassez de minerais que possibilitem a datação. O único dado refere-se a zircões detríticos fornecendo idade máxima de deposição de 1779 \pm 6 Ma (Silva *et al*, 2005). Um corpo subvulcânico de composição andesítica a andesito-basáltica intrusivo no Grupo Natividade, foi datado por Silva *et al.* (2003) e apresenta idade Pb-Pb de 616 \pm 6 Ma, associado ao Ciclo Brasiliano. O Grupo Natividade aflorante na área do projeto é caracterizado por rochas metapsamo-psefíticas, como quartzitos e metarritmitos, todos submetidos, regionalmente, a fácies xisto verde baixo, podendo ter atingido pico metamórfico em fácies xisto verde alto próximo às zonas de cisalhamento transcorrentes, o que pode ser constatado na ocorrência de cianititos próximo a Zona de Cisalhamento Cruz das Almas (Relatório de TF, 2012).

A Suíte Tonalítica Rio do Moleque, registra intensa atividade hidrotermal em uma região de geometria triangular. Esta faixa atuou como uma zona de sombra de pressão da Suíte Príncipe durante os distintos processos deformacionais e hidrotermais, controlada principalmente por estruturas tectônicas (e.g., Zona de Cisalhamento Príncipe). Relatório de TF (2012), designou esta porção da área de estudo como Unidade Hidrotermalito. Apresenta diferentes registros de processos metassomáticos como: epidotização, carbonatação, biotitização, sulfetação, cloritização, sericitização e silicificação. O corpo hidrotermalizado é facilmente delimitado a partir de anomalias positivas no canal gamaespectométrico referente ao Th, enquanto em produtos magnetométricos, este segmento é limitado por duas zonas de cisalhamento de direção NW (Zona de Cisalhamento Príncipe) e NE, que se conectam próximas ao Rio Manuel Alves. Esta unidade apresenta alta potencialidade econômica, evidenciada pela presença de garimpos na região. Esta Unidade é interpretada como um depósito de ouro do tipo orogênico relacionado a um processo metassomático *Brasiliano*, associado a um sistema transcorrente dúctil-rúptil regional (Relatório de TF, 2012).

3.1.2 MÉTODOS

O cálculo das fórmulas de titanita e minerais do grupo do epidoto é dificultada pela falta de acurácia na estimativa de H, F e ETR e outros elementos menores presentes. Para o cálculo do número de átomos por fórmula unitária (a.p.f.u.) utilizou-se o programa Calcmin (Brandelik, 2009). Titanita é representada com base em Si=1, e o Ferro é representado como trivalente e localizado no sítio octaédrico, de acordo com Enami *et al.* (1993). A proporção de OH para as titanitas analisadas foi calculada pela fórmula OH=(Al+Fe³⁺)-F (Enami *et al.*,1993). Enquanto que allanita é baseada em 12.5 átomos de oxigênio. Os limites médios de detecção para ETR, nas análises de EPMA, são apresentados na tabela 1.

Tabela 1- Limites médios de detecção de ETR e Th (ppm) nas análises quantitativas realizadas via EPMA (WDS).											
Th	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu
240	275	450	1750	700	200	300	215	1550	350	430	450

Para as análises químicas, seguiu-se as condições propostas por Sherrer *et al.* (2000). Devido a não necessidade do emprego de correções e a evitar erros de interferências de picos. Utilizou-se padrões de vidros sintéticos para os ETR.
Baseado em Armbruster *et al.*(2006), para a normalização de fórmulas das amostras de minerais do grupo do epidoto, utilizou-se a relação $\Sigma(A+M+T)=8$. Enquanto que para a determinação de cargas negativas assumiu-se a seguinte fórmula: $\Sigma(\text{carga aniônica}) = 2(12-x)+x+1$, aonde x=F+Cl (a.p.f.u.). A fim de atribuir espécies iônicas ao sítios catiônicos desses minerais, foram seguidas algumas premissas: i) Todo Si é pertencente ao sítio T. Contudo, análises com valores muito abaixo de 3.00 foram retiradas, por não serem confiáveis; ii) Todas as deficiências no sítio M2 foram compensadas por Fe³⁺; iii) Todo excesso de cátions octaédricos (e.g., Al, Fe³⁺, Mn³⁺) foram atribuídos ao sítio A1; iv) Todo conteúdo de ETR e Ca remanescente foram alocados em A2.

O imageamento através do retroespalhamento de elétrons revelou estruturas internas nos grãos de allanita e titanita.

3.2 GEOLOGIA LOCAL

3.2.1 Suíte Granodiorítica-Tonalítica Rio do Moleque

Essa Suíte está associada a baixos topográficos. Apresenta variação composicional tênue, o que dificulta diferenciação cartográfica de fácies dentro desse plutón (Figura 08). Consiste de rochas predominantemente de composição tonalítica e de forma minoritária por granodioritos. A Suíte Rio do Moleque foi diferenciada em duas fácies: Fácies Metatonalito-protomilonítico, mais deformada e com foliação penetetrativa (Figura 09a). E a segunda é representada pela Fácies Metatonalito Bandado com bandamento ígneo parcialmente preservado e menor grau deformacional (Figura 09c), sendo de ocorrência mais restrita.

É constituída por rochas leucocráticas de textura protomilonítica e coloração variando entre alteração marrom escuro a esverdeado, quando alteradas. Observa-se cristais estirados de feldspato (Figura 09b) e foliação marcada por micas. É comum a ocorrência de veios decimétricos preenchidos por material leucocrático (e.g., calcita). Nas porções menos deformadas é possível constatar a preservação de estruturas bandadas e maciças de origem ígnea. O bandamento é marcado por variações de minerais máficos (e.g., biotita, titanita) e félsicos (e.g., plagioclásio, quartzo) com granulação variando de média a grossa.



dos relatórios de TF das áreas VII, VIII, IX e X, 2012).



Figura 09 – Suíte Rio do Moleque. **A)**Feição do bandamento no afloramento do ponto VIII-60. **B)** Sulcos na superfície da rocha associado a plagioclásio estirado (VIII-31), detalhe para a lineação de estiramento. **C)** Amostra de mão de tonalito (NAT-2013-01) com baixo grau de deformação. **D)** Grãos de titanita da amostra NAT-2013-01 de hábito subédrico e euédrico de coloração marrom escuro (barra de escala=0.25 cm).

Em lâmina delgada registra-se a ocorrência majoritária de quartzo e plagioclásio, suficiente para definir a composição tonalítica do protólito. O feldspato potássico ocorre de maneira pontual e não chega a atingir 3% da composição modal, sendo da variedade do tipo microclínio.

O bandamento ígneo é marcado por variação gradual composicional, aonde a porção mesocrática é representada por: plagioclásio (40%), quartzo (20%), biotita (17%), epidoto (8%), clorita (7%), titanita (4%), microclínio (3%), allanita (2%), ilmenita (1%) e apatita (menos de 1%). A parte leucocrática é representada por: plagioclásio (56%), quartzo (25%), biotita (5%), clorita (5%), titanita (4%), epidoto (2%), allanita (1%), ilmenita (1%) e apatita (menos de 1%).

Nos locais em que a deformação atuou de maneira mais intensa (e.g., próximo a Zona de Cisalhamento Príncipe), verifica-se textura protomilonítica marcada por biotita e

muscovita. Composicionalmente, estas rochas são distintas das porções mais preservadas dessa Suíte. São compostas por: quartzo (22%), plagioclásio (21%), mica branca (17%), epidoto (11%), biotita (9%), titanita (7%), clorita (6%), calcita (3%), pirita (2%), allanita (1%) e ilmenita (menos de 1%)

A Suíte Rio do Moleque, próximo a Unidade Hidrotermalito, apresenta duas gerações de titanita. A fase primária apresenta hábito subédrico a euédrico navicular, diagonal maior de até 4,5 mm e cor castanho escuro (Figura 10a,c). Comumente, observa-se a ocorrência de epidoto, podendo estar associado a um possível desequilíbrio, sendo por vezes pervasivo nos grãos de titanita. A fase secundária, apresenta hábito anédrico, diagonal maior de até 1,2 mm, cor castanho pálido, sendo comum a associação com epidoto (Figura 10b,d). O epidoto ocorre como produto de alteração do plagioclásio (saussuritização), porém outros cristais são gerados a partir da desestabilização da allanita e titanita.

O quartzo é estirado e apresenta estruturas típicas de recristalização dinâmica como contatos interpenetrantes, migração de borda de grão, rotação de eixo óptico, extinção ondulante e ocorrem em segregações (Figura 10b). Identificam-se em lâminas petrográficas duas gerações de plagioclásio: uma de origem ígnea, caracterizada por cristais alterados e outra neoformada e não saussuritizada. O plagioclásio alterado apresenta-se estirado e está sericitizado e saussuritizado, podendo estar fraturado e com extinção ondulante (Figura 12b,d). A população alterada, quando preservada apresenta teor variável de anortita, mas normalmente insere-se no campo composicional da labradorita. Em contrapartida, os grãos neoformados apresentam composição albítica.



Figura 10 – Suíte Rio do Moleque. **A**)Fotomicrografia da amostra NAT-2013-01 sob nicóis cruzados em aumento de 10x (barra de escala=1.50mm), aonde é possível observar cristal subédrico de titanita (Ttn) hidrotermal em contato direto com biotita (Bt) e muscovita (Msc). **B**) Amostra NAT-2013-01 sob nicóis cruzados em aumento de 20x (barra de escala=0.1 mm). Nota-se a ocorrência de duas gerações de titanita (Ttn):uma porção central de provável origem magmática e um sobrecrescimento hidrotermal associado a epidoto (Ep) e Muscovita (Msc). **C**)Imagem EDS (aumento de 120x) de grão de titanita (Ttn) (NAT-2013-01) euédrico de origem magmática, preservado de qualquer evento hidrotermal (barra de escala=100 μ m). **D**) Imagem EDS (aumento de 110x) de massa de epidoto (Ep) bordejando titanita (Ttn)(NAT-2013-01), associado a um desequilíbrio hidrotermal (barra de escala=100 μ m).

Em geral, os cristais de allanita possui granulação média e está parcialmente metamictizada. Em alguns pontos pode representar até 2% da composição modal. Podem formar também cristais zonados com coronas de epidoto (Figura 11a,b,c; 12a,b).





Figura 11 – Suíte Rio do Moleque. Imagens EDS evidenciando as diferentes morfologias de allanita. **A)**Cristal subédrico tabular da amostra NAT-2013-01, bordejado por epidoto (EP) (barra de escala=100 μ m). **B)** Cristal granular da amostra NAT-2013-01 circundada por epidoto (EP) (barra de escala=100 μ m) e **C)**Cristal anédrico da amostra NAT-2013-01 consumido por epidoto (barra de escala=100 μ m).

Porções alteradas nos cristais de allanita podem apresentar um zonamento concêntrico definido através de um bandamento multi-tonal (Figura 12a,b). A alteração/metamictização é caracterizada por dois aspectos em lâmina petrográfica: i) diminuição na birrefringência, algumas porções dos grãos são quase isotrópicas (Figura 12c); e ii) mudanças na cor do mineral, variando entre marrom claro a dourado (Figura 12d). Em algumas amostras (e.g., NAT-01-2013), nas quais ocorrem maior quantidade de epidoto em desequilíbrio com allanita, registra-se a ocorrência de cristais neoformados de titanita próximo a essses minerais (Figura 12e,f).



Figura 12 – Fotomicrografias evidenciando as diferentes morfologias de allanita (Aln) na Suíte Rio do Moleque, em todas é possível observar epidoto (Ep) bordejando as fases primárias indicando desequilíbrio. **A)** Fotomicrografia da amostra VIII-P-102 sob nicóis cruzados em aumento de 10x (barra de escala=1.50mm), aonde é possível observar zonamento estrutural concêntrico em megacristal de allanita (Aln) e corona de epidoto (Ep). **B)** Zonamento discreto em cristal arredondado de allanita (Aln) na amostra NAT-2013-01 em aumento de 10x sob nicóis cruzados (barra de escala=0.1 mm). **C)** Cristal euédrico de allanita (Aln) (amostra VIII-16) quase isotrópico, devido a metamictização, em aumento de 4x sob nicóis cruzados (barra de escala=1.50 mm) **D)** Duas gerações de epidoto (Ep) na amostra NAT-2013-01: a primeira associada a saussoritização em plagioclásio (Pg) e a segunda a desequilíbrio em allanita (Aln) (barra de escala=0.1 mm). **E)** Amostra NAT-2013-01, aonde é possível notar epidoto (Ep) bordejando allanita (Aln). No canto superior esquerdo, observa-se geração de uma segunda fase de titanita, sob nicóis cruzados em aumento de 10x (barra de escala =0.18 mm). **F)** Cristal tabular de allanita (Aln) na amostra NAT-2013-01 parcialmente bordejado por epidoto (Ep) e titanita (Ttn) sob nicóis paralelos em aumento de 4x (barra da de escala=0.4 mm).

3.2.2 Unidade Hidrotermalito

Esta Unidade é delimitada pelo Granito Príncipe a sul, e é bordejada pela Suíte Rio do Moleque nas outras direções, representando uma superimposição hidrotermal associada a esta suíte (Figura 08). As rochas que compõem este domínio encontram-se hidrotermalizadas em estágios variados. Deste modo, o contato entre a Unidade Hidrotermalito e as unidades adjacentes é gradual, com variações na proporção de minerais metassomáticos dentro das rochas.

A ocorrência de afloramentos preservados é restrita (Figura 13a), as melhores amostras foram obtidas a partir de furos de sondagem dos garimpos (Figura 13b,c). Quando sã, a rocha é esverdeada, devido à presença significativa de clorita e epidoto com gênese hidrotermal. E também apresenta estrutura maciça, com foliação penetrativa, textura inequigranular e granulação fina.



Figura 13 – A)Afloramento de protomilonito na Unidade Hidrotermalito, detalhe para vênulas preenchidas por quartzo.**B**),**C**) Amostra de testemunho da ponto PR-5-MC, aonde é possível observar o traço da foliação. Hidrotermalito.**D**) Grãos de allanita de hábito anédrico, com coloração variando entre marrom escuro e vermelho escuro (barra de escala=0.25 cm).

As amostras analisadas apresentam porfiroclastos de feldspatos orientados e imersos numa matriz de granulação fina composta por quartzo, epidoto e filossilicatos. Verifica-se a ocorrência de quartzo (12%) com feições de recristalização, como: migração de borda e sobrecrescimento (Figura 15a). Enquanto o plagioclásio, de composição albítica, constitui cerca de 40% da amostra e está comumente alterado para aglomerados de epidoto (Figura 15b). Os cristais de biotita, situados no plano de foliação (25%), ocorrem bordejando segregações quartzosas e domínios quartzo-feldspáticos. De forma subordinada, nota-se a ocorrência de allanita e epidoto (5%), carbonato (4%), clorita (3%), microclíno (2%), apatita (menos de 1%). Os óxidos se apresentam anedrais, com granulação variando de fina a média e são representados normalmente por pirita e ilmenita (2%). A composição modal da rocha está inserida no campo de tonalito/granodiorito.

A biotita primária possui coloração castanha, ocorre como lamelas finas e em contato com o plagioclásio. Ocorre também outra geração, neoformada, com hábito sigmóidal, cinemática dextral e coloração esverdeada (Figura 14). A biotita pode conter bordas alteradas para clorita. Verificou-se a ocorrência de zircões, formando halos pleocróicos na biotita, associados a metamictização devido a presença de radioelementos em seu retículo cristalino.

A titanita apresenta granulação fina e subédrica. Opacos ocorrem associados como inclusões em biotita, titanita, allanita e epidoto. Está orientada de forma concordante a foliação. Ilmenita é o mineral opaco de maior ocorrência, podendo ocorrer pirita em rochas com grau hidrotermal maior.

Esta Unidade insere-se em uma zona de cisalhamento dextral (Zona de Cisalhamento Príncipe), evidenciado por indicadores cinemáticos de porfiroclastos (e.g.,allanita, epidoto) (Figura 14; 15c,d) rotacionados e associados a foliação S/C. Um outro indício é a ocorrência de lamelas de muscovita, muitas vezes em contato direto com biotita, podendo indicar metassomatismo potássico, muito comum em zonas de cisalhamento. Além disso, observa-se epidoto associado a biotita e muscovita, podendo ser considerado como evidência de que esta Unidade foi submetida a condições de fácies metamórfico xisto verde médio.



Figura 14 – Corte X-Z da amostra PR-5-MC da SRM na qual observa-se alto grau deformacional próximo a ZC-P. Textura lepidoblástica e par S-C em biotita associado a porfiroclasto de allanita (Aln) rotacionado de direção ~N-S, evidenciado cinemática dextral e texturas oriundas de processos deformacionais como a recristalização do tipo sub grão em quartzo (barra de escala=0.4 mm).

Epidoto, clorita e carbonato são produtos de alteração decorrentes da deformação e do hidrotermalismo (Figura 15c,d), já que esta unidade encontra-se muito próxima às Zonas de Cisalhamento Cruz das Almas e Príncipe. Em porções menos deformadas é possível observar a preservação parcial de texturas ígneas (Figura 15e).



3.2.3 Sequência Metavulcanossedimentar Água Suja

Esta unidade ocorre com a morfologia de faixas de orientação N-S/N20°E, a oeste da Zona de Cisalhamento Cruz das Almas. É limitada a oeste pela Suíte Tonalítica-Granodiorítica Manuel Alves e a leste pelas serras de quartzito do Grupo Natividade. A sequência é subdividida em duas unidades, sendo a primeira composta por rochas vulcânicas e metassedimentares químicas (Sequência Metavulcânica-Metassedimentar Química) (Figura

16a), ocorrendo a oeste, as quais foram estudadas neste trabalho. E a segunda constituída pela Sequência Metassedimentar Psamo-pelítica, aflorando a leste (Figura 08).



Figura 16 – Unidade Hidrotermalito. **A)**Bloco de rocha calcissilicática.**B)** e **C)** Amostra de mão evidenciando bandamento gnáissico milimétrico (IX-07) **D)** Grãos de titanita da amostra IX-07, variando de amarelo a marrom escuro, com hábito subédrico a euédrico (barra de escala=0.25 cm).

As rochas calcisilicáticas apresentam bandamento gnaissico com intercalações milimétricas entre bandas leucocráticas, constituídas por plagioclásio, quartzo e carbonato, e porções melanocráticas compostas por actinolita e hornblenda (Figura 17b,c). Associada a essa estrutura, observa-se textura inequigranular variando de média a grossa.

Microscopicamente, verifica-se que a rocha é composta por actinolita (33%), hornblenda (17%), titanita (15%), plagioclásio (15%), quartzo (10%), carbonato (5%), minerais do grupo do epidoto (e.g., epidoto e zoizita) (4%) e por quantidades subordinadas de óxidos (e.g., ilmenita, rutilo) (menos de 1%). O plagioclásio fornece teor de anortita que o caracteriza como andesina, típico de rochas calcissilicáticas no grau de metamorfismo anfibolito.

A actinolita em conjunto com hornblenda, apresentam textura nematoblástica com os cristais orientados paralelamente à foliação (Figura 17a,b), enquanto os outros minerais apresentam textuta granoblástica inequigranular. Observa-se que actinolita ocorre em maior quantidade do que hornblenda, e apresenta hábito subédrico com textura variando de média a grossa. Enquanto que os grãos de hornblenda, característicos do fácies anfibolito, ocorrem sob a forma de cristais com hábito euédrico. Esse mineral apresenta bordas de reação, evidenciando transformação para actinolita, o que indica retrometamorfismo para fácies xisto verde. Os minerais do grupo do epidoto (e.g., epidoto, zoizita) identificados na amostra de paragnaisse IX-07 apresentam a sua gênese a partir da saussuritização do plagioclásio, ou associado a titanita. Carbonato apresenta hábito anédrico, e aparece em interstícios de outros minerais, sempre como aglomerados.

Através da paragênese e de relações petrográficas, registra-se uma população de titanita predominante metamórfica. Os cristais de origem metamórfica ocorrem sob hábito euédrico, diagonal maior de até 1,00 mm e cor marrom claro. Em algumas amostras é possível observar contato irregular entre titanita, actinolita e hornblenda (Figura 17c), o que pode indicar retrometamorfismo de fácies anfibolito para xisto verde.



Pela paragênese identificada, interpreta-se que um calcário impuro possa ter sido o protólito para esta rocha calcissilicática . Minerais com alto conteúdo de cálcio, como titanita, calcita e minerais do grupo do epidoto, possivelmente foram cristalizados a partir de um protólito com uma paragênese rica em cálcio, submetido a fácies anfibolito.

3.3 RESULTADOS

Visando a caracterização e diferenciação dos minerais estudados, serão apresentados os resultados das análises geoquímicas e geocronológicas das rochas estudadas. Com enfoque naqueles minerais acessórios de maior relevância para o entendimento do contexto geológico da região (e.g., allanita e titanita).

Os minerais do grupo do epidoto (com exceção da allanita) ocorrem em todas as unidades estudadas, mas apresentam gêneses distintas. Na Unidade Hidrotermalito e Suíte Rio do Moleque são produto da saussuritização de plagioclásio e alteração de allanita. Na Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja, está associado a desastabilização de hornblenda e titanita.

A análise em microssonda eletrônica forneceu dados químicos quantitativos utilizados para um melhor entendimento dos efeitos da variação composicional deste minerais.

3.3.1 Allanita

3.3.1.1 Geoquímica

Os analíticos totais apresentam grande variação, não havendo qualquer relação direta com a porção analisada do cristal. Existe uma redução sistemática na ocupação dos cátions nos sítios Ca-ETR, todavia, aparenta não existir uma diferença significante na ocupação dos sítios Al-Fe. Análises individuais indicam a perda dos seguintes elementos durante a lixiviação - Mn, Ce, La e Pr. O conteúdo de F aparenta ser baixo em todos as porções analisadas, significando provavelmente um padrão primário e não associado a metamictização.

Os núcleos dos grãos de allanita da Suíte Rio do Moleque apresentam ampla variação composicional de FeO(n.d.-4.87%), Fe₂O₃ (8.53-25.76%), Al₂O₃(11.24-21.81%), La₂O₃ (1.88-4.95%), Ce₂O₃ (5.21-9.07%), SiO₂ (27.47-35.41%) e CaO (7.59-19.83%). Th₂O apresenta importante contribuição (1.18- 3.06%). Outros componentes maiores apresentam variação restrita, como é o caso de Na₂O (n.d.-2.02%). Quanto aos componentes menores, observa-se variações restritas de TiO₂ (n.d.-0.83 %), MnO (0.26-0.95%) e MgO (0.34-0.85%). Os valores totais dos outros TR₂O₃ (com exceção de La₂O₃ e Ce₂O₃) são heterogêneos, variando entre n.d. e 1.21%, com grande contribuição de Pr₂O₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃ e Eu₂O₃. Mapas composicionais (EPMA) de Ce, Ca e Al revelam importantes padrões nas amostras da Suíte Rio do Moleque. O conteúdo de Cério na amostra NAT-2013-01 (Figura 18a) apresenta homogeneidade entre núcleo e borda, enquanto a amostra VIII-P-102(Figura 19a) apresenta faixa externa com maior concentração desse elemento. Nota-se que o cálcio apresenta padrão oposto ao do cério, normalmente regiões com alto contéudo de Ca apresentam baixos valores de Ce, e vice-versa (Figuras 18b;19b). De forma similar, observa-se o comportamento moderado de Al (Figura 18c;19c).



Figura 18 – Mapas composicionais em allanita da amostra NAT-2013-01 da Suíte Rio do Moleque evidenciando as variações composicionais de A)Ce, B)Ca e C)Al (barra de escala=200 μm).

Figura 19 – Mapas composicionais em allanita da amostra VIII-P-102 da Suíte Rio do Moleque evidenciando as variações composicionais de A)Ce, B)Ca e C)AI (barra de escala=200 µm).

As análises nos núcleos das amostras da Unidade Hidrotermalito apresentam resultados com variação mais restrita de Fe₂O₃ (6.22-9.81 %), Al₂O₃ (14.55-19.92%), SiO₂ (31.39-35.88%) e CaO (12.68-17.88%). Contudo, FeO (0.85-9.28%), La₂O₃ (0.82-5.06%) e Ce₂O₃ (2.53-8.57%) apresentam maior variação. Também foram detectados valores traços de MgO e Na₂O. Os resultados de TR₂O₃ nas porções limitrofes dos cristais de allanita apresentam valores inferiores aos da Suíte Rio do Moleque. Nas bordas, observa-se uma queda brusca na quantidade de de La₂O₃ (n.d.-0.05%) e Ce₂O₃ (0.02- 0.15%). Pr₂O₃, Lu₂O₃, Dy₂O₃ e Eu₂O₃ e Th₂O contribuem de forma significativa nas amostras analisadas. Imagens BSE revelaram estruturas internas nos grãos de allanita da Unidade Hidrotermalito, com alto grau de metamitização e estrutura danificada (Figura 20).

Figura 20 – Imagem BSE da amostra PR-5-MC da Unidade Hidrotermalito. Porções cinzas representam epidoto, enquanto pontos claros evidenciam locais preservados de allanita (barra de escala=300 µm).

As porções mais preservadas, normalmente localizadas nos núcleos dos cristais analisados, apresentam alto conteúdo de ETRL, e também são enriquecidas em Mg e Ti em comparação a borda, com exceção da Unidade Hidrotermalito que apresenta padrão inverso quanto ao conteúdo de Ti . A figura 21 (Petrik *et al.*, 1995) possibilita a estimativa de valores de Fe³⁺/Fe_{total} entre 0.7 e 0.8 para os núcleos dos cristais. Em contraste, a maior parte das análises em borda fornecem valores entre 0.9 e 1.0, o que significa uma ausência quase total de Fe²⁺. O que representa uma composição mais próxima ao membro final do epidoto (ETR-Epidoto) quando comparada a ferroallanita, allanita e clinozoisita.

Figura 21 – Diagrama Al vs. ETR (a.p.f.u.) mostrando as relações químicas no sistema allanita-ferroallanitaepidoto-clinozoisita. As linhas procedentes do membro final clinozoisita representam constantes do estado de oxidação do Fe (Fe^{3+}/Fe_{total}) (Petrik *et al.*, 1995).

Apesar da limitação no uso de discriminantes geoquímicos em allanita, devido a complexidade do sistema hidrotermal estudado e toda história evolutiva, erigiu-se gráficos baseados em Ce+La+Mn vs. Al+Ca (Figuras 22, 23) visando a distinção entre porções primárias e alteradas. Observam-se alta similaridade entre os grupos resultantes tanto para Suíte Rio do Moleque quanto para a Unidade Hidrotermalito, com o registro de duas populações distintas: a primeira com alto acúmulo de Ce+La+Mn em contraste a baixas quantidades de Al+Ca, e a segunda com valores elevados de Al+Ca e inferiores de Ce+La+Mn.

Figura 22– Diagrama Al+Ca vs . Ce+La+Mn (a.p.f.u.) para allanitas da amostra NAT-2013-01 (SRM). A seta indica perda de Ce+La+Mn e acréscimo de Al+ Ca do núcleo para a borda.

Figura 23– Diagrama Al+Ca vs . Ce+La+Mn (a.p.f.u.) para amostras de allanita da Unidade Hidrotermalito. A seta indica perda de Ce+La+Mn e acréscimo de Al+ Ca do núcleo para a borda.

Foram construídos diagramas de valores de ETR normalizados ao condrito de Boynton (1984) (Figuras 24, 25). Para a elaboração desses gráficos e uma melhor interpretação dos resultados, foram desconsiderados Nd e Er, por não terem sido detectados em nenhuma análise (Tabela 1). Por mais que algumas amostras apresentem valores de ETR abaixo do limite de detecção, observou-se a existência de dois agrupamentos de dados com tendência similar, tanto para a Suíte Rio do Moleque quanto para a Unidade Hidrotermalito. Com base em valores médios das amostras investigadas, foi possível a designação de dois grupos: Grupo 1 e Grupo 2. O Grupo 1 da Suíte Rio do Moleque (linha rosa tracejada; Figura 24) é

constituído pelos dados: NT-1, NT-2, NT-3, NT-4, NT-5, NT-6, NT-7, NT-8, NT-9, NT-10, NT-11, NT-12, NT-13, NT-14 e NT-18. Enquanto o Grupo 2 (linha preta tracejada; Figura 24) é representado por: NT-15, NT-16, NT-17, NT-19, NT-20, NT-21, NT-22, NT-23 e NT-24. No caso da Unidade Hidrotermalito, o Grupo 1 (linha rosa tracejada; Figura 25) é composto por: 134-A, 134-B, 134-E, X-80B,X-80C e X-80D. À medida que o Grupo 2 (linha preta tracejada; Figura 25) é integrado pelas análises: 134-C, 134-D, 134-I, X-80E e X-80J.

O padrão de ETR do Grupo 1 do tonalito da SRM exibe um fracionamento que reflete enriquecimento em ETRL e empobrecimento em ETRP, quando comparado ao Grupo 2 (Figura 24). O Grupo 1 apresenta anomalias levemente positivas de Eu [(Eu/Eu*)_{CN}=1.12] e Ce [Ce/Ce*=1.06]. Enquanto o Grupo 2 é caracterizado por forte anomalia positiva de Eu [(Eu/Eu*)_{CN} = 4.80] e negativa de Ce [(Ce/Ce*)_{CN} = 0.66]

Apesar da ausência de valores de ETRM (Sm e Gd), o que impossibilita a determinação de anomalias de Eu, pode-se determinar anomalias de Ce para a Unidade Hidrotermalito. Observa-se comportamento distinto do Grupo 1 dessa unidade quando comparado ao grupo homônimo da SRM, por apresentar anomalia moderamente negativas de Ce $[(Ce/Ce^*)_{CN} = 0.82]$. Contudo o Grupo 2 apresenta padrão de anomalia de Ce $[Ce/Ce^*=0.76]_{CN} = 0.76$, semelhante ao equivalente da SRM. De forma similar a SRM, o Grupo 1 apresenta maior conteúdo de ETRL e menor acúmulo de ETRP quando comparado ao Grupo 2 (Figura 25).

Figura 24 – Valores de ETR normalizados ao condrito de Boynton (1984) para núcleos e bordas em amostras de allanita da Suíte Rio do Moleque. A linha rosa hachurada representa a composição média dos valores analisados do Grupo 1, enquanto a linha preta tracejada corresponde a média do Grupo 2 .Obs.: o prefixo NT, refere-se a amostra NAT-2013-01.

Figura 25 – Valores de ETR normalizados ao condrito de Boynton (1984) para núcleos e bordas em amostras de allanita da Unidade Hidrotermalito. A linha rosa hachurada representa a composição média dos valores analisados do Grupo 1, enquanto a linha preta tracejada corresponde a média do Grupo 2.

Tabela 2- Sumário de dados geoquímicos de elementos maiores, menores e traços emamostras de allanita da Suíte Rio do Moleque (NUC=NÚCLEO).(Prefixo: NT=NAT-2013-01). Obs: $Mn^*=Mn^{2+}+Mn^{3+}$; n.d.= não detectado; n.a.=não analisado.

Análise	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(%wt)	NT-1	NT-2	NT-3	NT-4	NT-5	NT-6	NT-7	NT-8	NT-9	NT-10	NT-11	NT-12
LOCAL	NUC	NUC	NUC	NUC	NUC	NUC	NUC	NUC	NUC	NUC	NUC	NUC
SiO ₂	33.10	31.87	30.44	29.56	32.45	29.70	27.47	32.14	30.98	34.22	30.57	33.03
TiO ₂	0.66	0.82	0.83	0.65	0.51	0.50	0.56	0.71	0.64	n.d.	0.55	0.78
Al ₂ O ₃	13.66	11.77	11.24	13.66	14.85	14.14	23.81	15.19	14.53	17.63	14.15	14.49
FeO	3.53	4.45	3.78	3.97	3.53	2.84	4.87	3.51	3.40	3.55	4.01	3.41
Fe ₂ O ₃	10.58	13.34	11.34	11.90	10.60	8.53	9.05	10.54	10.21	10.64	12.02	10.24
MgO	0.46	0.49	0.63	0.34	0.57	0.55	0.45	0.60	0.48	0.40	0.50	0.85
MnO	0.50	0.49	0.80	0.95	0.71	0.79	0.68	0.70	0.65	0.75	0.62	0.68
CaO	7.59	8.24	9.62	11.93	12.48	12.29	10.45	13.39	11.47	15.00	13.86	12.32
Na ₂ O	0.87	0.88	0.99	0.22	0.13	0.18	0.17	0.16	0.32	0.21	0.05	0.15
K₂O	0.14	0.15	0.06	0.30	0.28	0.13	0.23	0.18	0.51	0.17	0.11	0.07
Th₂O	3.06	1.51	1.18	n.a.	n.a	n.a.	n.a	n.a.	n.a	n.a.	n.a	n.a.
La ₂ O ₃	3.21	2.90	4.11	4.39	4.05	5.64	4.95	4.12	4.86	3.65	4.40	4.39
Ce ₂ O ₃	7.65	6.87	9.26	7.72	8.18	9.07	8.23	8.18	9.07	8.23	5.21	8.09
Pr ₂ O ₃	0.87	0.51	0.87	0.50	0.45	0.55	n.d.	1.21	0.76	0.84	0.82	n.d.
Nd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.20	0.34	0.29	0.40	0.29	0.32	0.29	0.47	0.37
Gd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.71	0.72	0.77	0.88	0.74	0.76	0.75	0.78	0.76
Dy ₂ O ₃	0.08	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu ₂ O ₃	0.29	0.19	0.11	0.23	0.09	0.15	0.07	0.31	0.21	0.12	0.12	0.28
Lu ₂ O ₃	0.07	0.21	0.23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Er ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
YD ₂ O ₃	n.d.	0.01	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F	0.25	0.31	0.41	0.30	0.50	1.84	0.38	0.40	0.45	0.31	0.13	0.37
	0.07	0.10	0.17	0.10	0.04	0.07	0.14	0.24	0.18	0.18	0.06	0.08
	00.03 12.17	10.72	14.60	07.70 13.75	90.40 13.83	00.03 16.47	92.79	92.01 14.85	09.00 15.98	90.93 13.88	00.42 11.80	90.30 13.89
átomos	por fórmu	la unitári	a (12 5	0)	10100			1 1100	10100	10100		
NORM.	Σ=8	Σ=8	Σ=8	ς) Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8
Si	3 4 2	3 3 2	3.28	3.06	3 20	3 17	2.63	3 1/	3 17	3 10	3.07	3 26
AI	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ΣΤ	3.42	3.32	3.28	3.06	3.20	3.17	3.00	3.14	3.17	3.10	3.07	3.26
Al	1.66	1.44	1.43	1.67	1.73	1.78	2.32	1.75	1.75	1.88	1.67	1.69
Fe ³⁺	0.91	1.16	1.02	1.02	0.87	0.76	0.73	0.86	0.87	0.80	1.01	0.85
Fe ²⁺	0.30	0.39	0.34	0.34	0.29	0.25	n.d.	0.29	0.29	0.27	0.34	0.28
Mn*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ΣΜ	2.87	2.99	2.79	3.03	2.89	2.79	3.05	2.90	2.91	2.95	3.02	2.82
Mn ²⁺	0.04	0.04	0.07	0.08	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06
Fe ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.84	0.92	1.11	1.32	1.32	1.40	1.07	1.40	1.26	1.45	1.49	1.30
Na	0.17	0.18	0.21	0.04	0.02	0.04	0.03	0.03	0.06	0.04	0.01	0.03
ETR+Th	0.26	0.24	0.31	0.25	0.24	0.31	0.23	0.26	0.29	0.23	0.21	0.23
ΣΑ	1.35	1.38	1.70	1.69	1.64	1.82	1.78	1.75	1.67	1.78	1.76	1.62
ΣCÁT.	7.63	7.69	7.77	7.78	7.73	7.78	7.83	7.79	7.75	7.83	7.85	7.70

Análise (%wt)	13 NT-13	14 NT-14	15 NT-15	16 NT-16	17 NT-17	18 NT-18	19 NT-19	20 NT-20	21 NT-21	22 NT-22	23 NT-23	24 NT-24
LOCAL	NUC	BOR	BOR	BOR	BOR	BOR						
SiO ₂	35.41	35.24	40.65	35.45	44.36	32.67	38.96	34.25	31.40	36.71	37.10	36.30
TiO ₂	n.d.	0.13	1.19	1.18	0.09	0.07	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	0.07	0.02
	21.81	17.28	20.76	19.97	21.59	16.25	24.59	19.85	18.74	23.28	23.00	22.26
FeO	2.63	3.31	n.d.	n.d.	n.d.	2.64	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃	10.51	9.92	20.39	25.76	11.10	10.55	12.78	14.60	10.64	12.34	13.24	12.52
MgO	0.06	0.68	0.79	0.44	n.d.	0.48	n.d.	0.01	0.09	n.d.	0.01	0.02
MnO	0.26	0.71	0.05	0.05	0.16	0.55	0.22	0.18	0.14	0.25	0.18	0.38
CaO	19.83	12.80	0.87	0.90	21.64	14.72	23.02	22.33	19.13	23.40	23.23	22.26
Na ₂ O	n.d.	0.24	0.76	0.91	2.02	0.30	n.d.	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05
K ₂ O	0.02	0.32	0.59	0.43	n.d.	0.47	0.01	0.07	0.12	0.04	n.d.	0.05
Th₂O	n.a.	n.a	0.78	1.28	0.01	n.a.	n.a	n.a.	n.a	n.a.	n.a	n.a.
	1.88	3.64	0.24	0.32	0.20	3.41	0.13	0.05	0.55	0.18	0.07	n.d.
	8.25	7.04	0.51	0.89	0.48	7.72	0.38	0.04	1.03	0.21	0.24	n.d.
	n.d.	n.d.	0.13	0.08	0.02	0.19	0.18	n.d.	n.d.	0.24	n.d.	n.d.
	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.							
	0.20	0.25	n.a.	n.a.	n.a.	0.20	0.03	0.02	0.03	n.a.	0.04 n.d	0.01
	0.46 n.d	0.00 n.d	n.a.	n.a.	n.a.	0.01 n.d	0.05 n.d	0.08 n.d	0.09 n.d	n.a. n.d	n.a. n.d	0.03 nd
	0.12	n.u. n.d	0.04	0.07	0.07	0.16	0.03	n.u. 0.14	0.18	0.01	n.u.	0.01
	0.12	n.u.	0.04	0.00	0.07	0.10 n.d	0.05 n d	n d	0.10 n.d	0.01 n.d	n.u.	0.01 n.d
Eu ₂ O ₃	n d	n.d.	n d	n d	0.00 n d	n d	n d	n d	n d	n.d.	n.d.	n d
Yb ₂ O ₂	n.d.	n.d.	0.04	0.06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F	n.d.	0.60	0.09	0.03	n.d.	0.27	0.01	0.07	0.75	n.d.	n.d.	n.d.
CI	0.01	0.09	0.02	0.03	0.01	0.12	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	0.04
Total	101.49	92.81	87.21	87.89	101.90	91.28	100.39	91.73	82.95	96.68	97.20	93.95
ΣETR	10.95	11.49	1.05	1.66	0.92	12.19	0.80	0.33	1.88	0.64	0.35	0.05
átomo	os por fór	mula unita	ária (12.5	0)								
NORM.	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8							
Si	2.94	3.25	3.24	3.17	3.13	3.13	3.00	2.93	3.02	2.95	2.96	2.99
AI	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.05	0.04	0.01
ΣΤ	3.00	3.25	3.24	3.17	3.13	3.13	3.00	3.00	3.02	3.00	3.00	3.00
AI	2.07	1.88	1.76	2.07	2.01	1.83	2.23	1.93	2.12	2.16	2.12	2.15
Fe ²⁺	0.18	0.26	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.73	0.76	0.91	0.79	0.74	0.85	0.82	0.82	1.04	0.85	0.83	0.88
Mn*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
ΣΜ	2.98	2.90	2.67	2.86	2.80	2.89	3.05	2.76	3.16	3.01	2.95	3.03
Mn ²⁺	0.02	0.06	0.09	0.04	0.01	0.04	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.03
Fe ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	1.76	1.27	1.43	1.69	1.73	1.51	1.90	2.05	1.97	2.02	1.99	1.96
Na	n.d.	0.04	0.11	0.07	0.09	0.06	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
ETR+Th	0.16	0.18	0.29	0.11	0.17	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ΣΑ	1.94	1.55	1.92	1.91	2.00	1.81	1.91	2.05	1.99	2.04	2.00	1.99
ΣCÁT.	7.92	7.70	7.83	7.94	7.93	7.83	7.96	7.81	8.17	8.05	7.95	8.02

Tabela 2 (CONTINUAÇÃO) - Sumário de dados geoquímicos de elementos maiores, menores e traços em amostras de allanita da Suíte Rio do Moleque (NUC=NÚCLEO; BOR=BORDA). (Prefixo NT=NAT-2013-01). Obs: $Mn^*=Mn^{2^+}+Mn^{3^+}$; n.d.= não detectado; n.a.=não analisado.

Tabela 3 - Sumário de dados geoquímicos de elementos maiores, menores e traços emamostras de allanita da Unidade Hidrotermalito (NUC=NÚCLEO; BOR=BORDA). (Prefixos: 134 = IX-134). Obs: $Mn^*=Mn^{2+}+Mn^{3+}$; n.d.= não detectado; n.a.=não analisado.

Análise	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(%wt)	134-A	X-80A	X-80B	X-80C	X-80D	134-B	134-C	134-D	134-E	134-I	X80-E	X80-J
LOCAL	NUC	NUC	NUC	NUC	NUC	BOR	BOR	BOR	BOR	BOR	BOR	BOR
SiO ₂	31.48	35.88	32.81	32.41	31.39	39.32	38.86	39.73	39.64	39.01	40.02	40.07
TiO₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.06	0.12	0.03	n.d.	n.d.	0.09	0.08
Al ₂ O ₃	14.55	19.92	17.88	15.53	16.79	24.71	24.28	26.18	24.78	23.87	22.36	23.11
FeO	2.65	0.85	2.07	8.29	1.94	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃	7.97	9.81	7.25	6.22	6.90	8.52	8.88	6.89	9.19	9.03	9.63	10.53
MgO	0.47	0.31	0.31	0.27	0.27	0.02	0.02	0.02	n.d.	0.02	0.18	n.d.
MnO	1.08	0.50	0.91	1.38	0.91	0.40	0.33	0.16	0.19	0.34	0.18	0.44
CaO	13.02	17.88	16.91	12.68	15.88	25.81	26.57	26.25	26.46	25.91	25.06	24.98
Na ₂ O	0.57	0.41	0.51	0.74	0.67	0.36	0.46	0.37	0.42	0.43	0.87	0.39
K₂O	n.d.	n.d.	n.d.	0.12	0.04	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	0.01
ThO₂	0.42	n.a.	0.37	1.56	0.70	n.a.	n.a	n.a.	n.a	n.a.	n.a	n.a.
La ₂ O ₃	5.06	0.82	3.27	4.75	3.64	n.d.	0.05	n.d.	0.03	0.01	0.04	0.03
	8.57	2.53	5.78	7.73	6.17	0.08	0.05	0.02	0.09	0.15	0.17	0.15
Pr ₂ O ₃	0.78	0.33	0.26	0.54	0.51	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	n.d.	0.02
Nd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm_2O_3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	0.28	0.06	0.10	0.31	0.11	0.17	0.02	0.18	0.01	n.a.	0.08	0.01
	0.17	0.03	0.29	0.02	0.26	0.04	0.09	n.a.	0.09	n.a.	0.05	n.a.
	0.11	0.08 m. d	0.02	0.12	0.13	0.14	0.10	0.12	0.13	0.06	0.15	0.07
	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	0.02	0.01	0.12	0.02	0.12	n.u. n.d	0.04 n.d	0.04 n.d	0.06 n.d	0.03 n.d	0.01	n.a.
L CI	0.33	0.17	0.12	0.39	0.12	0.01	0.02	n.u. n.d	0.02	n.d.	0.01	0.01
Total	87 55	89.61	89.26	93.63	86 86	99.64	99.90	100.03	101 11	98.86	99.06	99 90
ΣETR	14.99	3.86	9.72	13.49	10.82	0.43	0.35	0.40	0.41	0.25	0.49	0.28
átor	nos por fá	órmula unita	ária (12.5 C))								
NORM.	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8	Σ=8
Si	3.24	3.17	3.13	3.32	3.14	3.04	3.01	3.04	3.03	3.04	3.13	3.09
AI	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ΣΤ	3.24	3.17	3.13	3.32	3.14	3.04	3.01	3.04	3.03	3.04	3.13	3.09
AI	1.76	2.07	2.01	1.88	1.98	2.25	2.22	2.36	2.23	2.20	2.06	2.10
Fe ²⁺	0.22	0.06	0.74	0.18	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.68	0.73	0.59	0.53	0.57	0.55	0.58	0.44	0.59	0.59	0.63	0.68
Mn*	0.00	0.00	0.05	n.d.	0.08	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03
ΣΜ	2.66	2.86	3.39	2.59	2.77	2.83	2.82	2.81	2.83	2.81	2.70	2.81
Mn ²⁺	0.09	0.04	0.01	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	1.43	1.69	1.73	1.39	1.70	2.14	2.21	2.16	2.17	2.17	2.10	2.06
Na	0.11	0.07	0.09	0.15	0.13	0.05	0.07	0.06	0.06	0.07	0.13	0.06
ETR+Th	0.30	0.06	0.17	0.28	0.21	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
ΣΑ	1.93	1.86	2.00	1.94	2.04	2.19	2.29	2.22	2.23	2.24	2.26	2.12
ΣCÁT.	7.83	7.89	8.52	7.85	7.95	8.06	8.12	8.07	8.09	8.09	8.09	8.02

3.3.2 Titanita

3.3.2.1 Geoquímica

3.3.2.1.1 Suíte Rio do Moleque/Unidade Hidrotermalito

Os grãos de titanita da SRM apresentam valores homogêneos para SiO₂ (29.40–32.94%), TiO₂ (35.47–37.40 wt.%) e Al₂O₃ (1.53–2.39%), com exceção do CaO (28.00-32.80%). Enquanto que amostras da Unidade Hidrotermalito mostram composições relativamente menos homogêneos em termos de óxidos maiores: SiO₂ (28.20–33.27%), TiO₂ (35.71–38.86%), CaO (28.35–32.52%) e Al₂O₃ (0.98–2.17%). No caso de valores inferiores de TiO₂, isso pode ser explicado pela maior incorporação de Fe e Al em sítios octaédricos, o que pode favorecer a incorporação de cátions menores que são transportados através do fluidos disponíveis (Higgins & Ribbe, 1976; Deer *et al.*, 1982; Della Ventura *et al.*, 1999). Isso é embasado pelos valores superiores de Fe₂O₃ de 1.35% vs. 0.52% na Unidade Hidrotermalito e de 1.43% vs. 0.66% na Suíte Rio do Moleque. Quantidades traços de MnO, MgO, Na₂O, K₂O, BaO e Cl também foram detectados na maior parte dos grãos. Na Figura 26, observa-se uma imagem BSE com a ocorrência de sobrecrescimento em grão de titanita da amostra NAT-2013-01.

Figura 26 – Imagem BSE de grão de titanita da amostra NAT-2013-01 (barra de escala=200 μm).

O diagrama (Ca+Al)/Fe⁺³vs ETR+Ti da figura 27 apresenta diferentes populações de titanita da Suíte Rio do Moleque e Unidade Hidrotermalito. O círculo verde indica uma possível origem magmática, enquano o círculo amarelo aponta para origem hidrotermal.

Figura 27 – Diagrama (Ca+Al)/Fe⁺³vs ETR+Ti para as diferentes populações de titanita da SRM e Unidade Hidrotermalito.

A partir da Figura 28 e das Tabelas 4 e 5, pode-se observar que as titanitas da SRM apresentam TiO_2 variando de 35.47 a 37.20 wt.% e Al_2O_3 de 1.30 a 2.21 wt.%. As titanitas da Unidade Hidrotermalito, são caraterizadas por valores de TiO_2 entre 35.71 e 38.8 wt.% e Al_2O_3 entre 0.98 e 2.17 wt.%. As amostras analisadas apresentam razoável correlação negativa entre TiO_2 e Al_2O_3 .

Figura 28 - Diagrama Al_2O_3 vs TiO₂ mostrando a variação composicional entre titanitas da Unidade Hidrotermalito e Suíte Rio do Moleque.

As amostras de titanita da SRM e Unidade Hidrotermalito apresentam boa correlação positiva entre (Al+Fe³⁺) e F, constatada através dos diagramas (Al,Fe³⁺) vs F (Figura 29a,b) que indicam a incorporação adicional de OH nos grãos de titanita analisados, aonde todos os pontos plotados posicionaram-se abaixo da linha de substituição apresentada.

Na SRM, o conteúdo de Al varia entre 0.05 e 0.09 a.p.f.u e o de Fe^{3+} entre 0.01 e 0.05 a.p.f.u., enquanto que na Unidade Hidrotermalito Al varia de 0.04 a 0.09 a.p.f.u. e Fe^{3+} de 0.01 a 0.05. De acordo com a figura 30a,b , é possível observar uma discreta correlação negativa entre (Al+Fe³⁺) e Ti para as titanitas analisadas demonstrando haver substituição parcial de Ti por Al e Fe³⁺ no sítio octaédrico, pelo seguinte mecanismo (Higgins & Ribbe, 1976):

$$(Al,Fe^{3+}) + (F,OH)^{-} = Ti^{4+} + O^{2-}$$
 (1)

A boa correlação observada entre $(Al + Fe^{3+})$ e F na Figura 28a,b está de acordo com a substituição proposta acima.

Figura 29 – Diagrama de variação composicional (Al+Fe⁺³) vs. F para amostras da **A**)Unidade Hidrotermalito e **B**) Suíte Rio do Moleque.

Figura 30 – Diagrama de variação composicional Al+Fe⁺³ vs. Ti para amostras da **A**) Suíte Rio do Moleque e **B**) Unidade Hidrotermalito.

A partir dos dados das Tabelas 4 e 5, foi possível a construção de gráficos com dados de Pr, Sm, Eu, Gd e Lu normalizados ao condrito de Boynton (1984) para as titanitas da Unidade Hidrotermalito e SRM (Figuras 31, 32). Optou-se pela não retirada de La, Ce, Dy e Yb dos diagramas visando uma comparação com os resultados de allanita (Figuras 24,25).

Algumas análises da SRM, quanto da Unidade Hidrotermalito apresentam valores abaixo do limite de detecção. Contudo, foi possível estabelecer uma linha de tendência a partir dos valores médios das análises, tanto para a SRM (linha preta tracejada; Figura 31) quanto para a Unidade Hidrotermalito (linha preta tracejada; Figura 32).

As titanitas da Suíte Rio do Moleque (SRM) apresentam anomalia fortemente positiva de Eu [(Eu/Eu*)_{CN}=2.98], assim como a Unidade Hidrotermalito [(Eu/Eu*)_{CN}=4.02].

Figura 31 – Gráficos de padrões ETR (Pr, Sm, Eu, Gd e Eu) para amostras da Suíte Rio do Moleque, normalizados ao condrito de Boynton (1984). A linha preta tracejada representa a composição média dos valores analisados.

Figura 32 – Gráficos de padrões ETR (Pr, Sm, Eu, Gd e Eu) para amostras Unidade Hidrotermalito, normalizados ao condrito de Boynton (1984). A linha preta tracejada representa a composição média dos valores analisados.

Tabela 4- S	umário d	e dados į	geoquím	icos de e	lemento	s maiore	s, meno	res e traç	os em tit	anita da	Suíte Ri	o do M	oleque	Prefixo	s: 102=\	/III-P-102	2; NT=NA	T-2013-0	01).
Análise	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
(%wt)	102-A	102-B	102-C	102-D	102-E	102-F	NT-A	NT-B	NT-C	NT-D	NT-E	NT-F	NT-G	NT-H	NT-I	NT-J	NT-K	NT-L	NT-M
SiO ₂	32.94	32.52	32.10	31.70	32.30	31.70	30.30	30.00	30.10	30.40	29.40	30.10	29.70	30.10	30.60	31.20	32.00	31.75	32.00
TiO₂	36.35	35.47	36.60	36.90	36.10	36.40	37.40	36.80	36.50	37.00	36.80	36.90	36.10	35.60	35.80	36.90	37.20	36.75	36.20
Al ₂ O ₃	1.90	1.73	1.87	1.64	1.89	1.30	1.87	1.85	2.21	2.19	1.53	1.61	1.90	2.30	1.62	1.80	1.87	2.39	1.95
Fe ₂ O ₃	0.77	1.43	0.79	1.16	1.35	1.53	0.64	0.62	0.45	0.68	1.48	1.43	1.80	1.65	1.61	0.57	0.61	0.69	0.61
MgO	0.04	0.01	n.d.	n.d.	0.12	0.03	n.d.	0.02	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	0.02	0.05	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.02
MnO	0.13	0.13	0.04	0.09	0.10	0.21	0.04	0.05	0.01	n.d.	0.20	0.24	0.08	0.23	0.11	0.19	0.08	0.15	0.11
CaO	30.80	30.37	30.10	30.50	30.30	30.00	32.80	31.00	31.00	32.00	28.20	28.20	27.70	27.20	28.00	31.80	31.20	31.23	30.20
Na ₂ O	0.42	0.44	0.45	0.39	0.52	0.51	0.45	0.41	0.46	0.42	0.07	0.02	0.10	0.07	n.d.	0.36	0.33	0.44	0.47
K₂O	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	0.03	0.02	0.06	0.12	n.d.	n.d.	0.04	0.02	n.d.
Pr ₂ O ₃	n.d.	0.04	n.d.	0.07	n.d.	0.06	n.d.	0.02	0.06	n.d.	n.d.	0.36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	0.02
Sm ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	0.17	0.07	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd_2O_3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	0.06	0.03	0.13	0.06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu ₂ O ₃	n.d.	0.03	0.15	0.02	0.01	0.11	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	0.06	0.12	0.01	0.02	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lu ₂ O ₃	0.06	0.06	0.09	0.11	0.07	0.11	n.d.	0.09	0.11	0.07	0.04	0.05	0.02	n.d.	0.13	0.05	0.06	0.02	0.08
F	0.75	0.65	0.65	0.61	0.30	0.45	0.51	0.40	0.60	0.65	0.46	0.50	0.75	0.64	0.49	0.48	0.46	0.67	0.52
CI	n.d.	n.d.	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	0.03	0.01	0.01	n.d.	n.d.	0.01	0.02
-0=F	0.31	0.27	0.27	0.26	0.13	0.19	0.21	0.17	0.25	0.27	1.46	0.76	1.79	1.84	1.40	0.20	0.19	0.28	0.22
TOTAL	103.85	102.61	102.65	102.93	102.93	102.22	103.8	101.09	101.26	103.24	96.88	98.89	96.68	96.35	97.15	103.16	103.67	103.84	101.98
TOTAL	103.85 átomos	102.61	102.65 ula unitária	102.93 a (Si=1)	102.93	102.22	103.8	101.09	101.26	103.24	96.88	98.89	96.68	96.35	97.15 5-2	103.16	103.67	103.84	101.98
TOTAL	103.85 átomos Σ=3	102.61 por fórmu Σ=3	102.65 ula unitária <i>Σ</i> =3	102.93 a (Si=1) Σ=3	102.93 Σ=3	102.22 Σ=3	103.8 Σ=3	101.09 Σ=3	101.26 Σ=3	103.24 Σ=3	96.88 Σ=3	98.89 Σ=3	96.68 Σ=3	96.35 Σ=3	97.15 Σ=3	103.16 Σ=3	103.67 Σ=3	103.84 Σ=3	101.98 Σ=3
TOTAL NORM Ca	103.85 átomos Σ=3 1.00	102.61 s por fórmu Σ=3 1.00	102.65 ula unitária Σ=3 1.00	$ \begin{array}{r} 102.93 \\ a (Si=1) \\ \Sigma=3 \\ \hline 1.03 \\ \hline 0.03 \\ 0.04 \end{array} $	102.93 Σ=3 1.01	102.22 Σ=3 1.01	103.8 Σ=3 1.16	101.09 Σ=3 1.11	101.26 Σ=3 1.10	103.24 Σ=3 1.13	96.88 Σ=3 1.03	98.89 Σ=3 1.00	96.68 Σ=3 1.00	96.35 Σ=3 0.97	97.15 Σ=3 0.98	103.16 Σ=3 1.03	103.67 Σ=3 1.00	103.84 Σ=3 1.01	101.98 Σ=3 1.00
TOTAL NORM Ca Na	103.85 átomos Σ=3 1.00 0.02	102.61 s por fórmu Σ=3 1.00 0.03	102.65 ula unitária Σ=3 1.00 0.03	102.93 a (Si=1) Σ=3 1.03 0.02	102.93 Σ=3 1.01 0.03	102.22 Σ=3 1.01 0.03	103.8 Σ=3 1.16 0.03	101.09 Σ=3 1.11 0.03	101.26 Σ=3 1.10 0.03	103.24 Σ=3 1.13 0.03	96.88 Σ=3 1.03 n.d.	98.89 Σ=3 1.00 n.d.	96.68 Σ=3 1.00 0.01	96.35 Σ=3 0.97 0.00	97.15 Σ=3 0.98 0.00	103.16 Σ=3 1.03 0.03	103.67 Σ=3 1.00 0.00	103.84 Σ=3 1.01 0.00	101.98 Σ=3 1.00 0.00
TOTAL NORM Ca Na Mn ³⁺	103.85 átomos Σ=3 1.00 0.02 0.00	102.61 s por fórmu Σ=3 1.00 0.03 0.00	102.65 ula unitária Σ=3 1.00 0.03 0.00	$ \begin{array}{c} 102.93 \\ a (Si=1) \\ \Sigma=3 \\ 1.03 \\ 0.02 \\ 0.00 \\ \end{array} $	102.93 Σ=3 1.01 0.03 0.00	102.22 Σ=3 1.01 0.03 0.01	103.8 Σ=3 1.16 0.03 0.00	101.09 Σ=3 1.11 0.03 0.00	101.26 Σ=3 1.10 0.03 0.00	103.24 Σ=3 1.13 0.03 0.00	96.88 Σ=3 1.03 n.d. 0.01	98.89 Σ=3 1.00 n.d. 0.01	96.68 Σ=3 1.00 0.01 n.d.	96.35 Σ=3 0.97 0.00 0.01	97.15 Σ=3 0.98 0.00 0.00	103.16 Σ=3 1.03 0.03 0.00	103.67 Σ=3 1.00 0.00 0.00	103.84 Σ=3 1.01 0.00 0.00	101.98 Σ=3 1.00 0.00 0.00
TOTAL NORM Ca Na Mn ³⁺ Σ ^{VII} X	103.85 átomos Σ=3 1.00 0.02 0.00 1.02	102.61 s por fórmu Σ=3 1.00 0.03 0.00 1.03	102.65 ula unitária Σ=3 1.00 0.03 0.00 1.03	102.93 a (Si=1) Σ=3 1.03 0.02 0.00 1.05	102.93 Σ=3 1.01 0.03 0.00 1.04	102.22 Σ=3 1.01 0.03 0.01 1.05	103.8 Σ=3 1.16 0.03 0.00 1.19	101.09 Σ=3 1.11 0.03 0.00 1.14	101.26 Σ=3 1.10 0.03 0.00 1.13	103.24 Σ=3 1.13 0.03 0.00 1.16	96.88 Σ=3 1.03 n.d. 0.01 1.04	98.89 Σ=3 1.00 n.d. 0.01 1.01	96.68 Σ=3 1.00 0.01 n.d. 1.01	96.35 Σ=3 0.97 0.00 0.01 0.98	97.15 Σ=3 0.98 0.00 0.00 0.98	103.16 Σ=3 1.03 0.03 0.00 1.06	103.67 Σ=3 1.00 0.00 0.00 1.00	103.84 Σ=3 1.01 0.00 0.00 1.01	101.98 Σ=3 1.00 0.00 0.00 1.00
TOTAL NORM Ca Na Mn ³⁺ Σ ^{VII} X Ti	103.85 átomos Σ=3 1.00 0.02 0.00 1.02 0.83	102.61 s por fórmu Σ=3 1.00 0.03 0.00 1.03 0.82	102.65 ula unitária $\Sigma=3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.86	102.93 a (Si=1) Σ=3 1.03 0.02 0.00 1.05 0.88	102.93 Σ=3 1.01 0.03 0.00 1.04 0.84	102.22 Σ=3 1.01 0.03 0.01 1.05 0.86	Σ=3 1.16 0.03 0.00 1.19 0.93	101.09 Σ=3 1.11 0.03 0.00 1.14 0.92	101.26 Σ=3 1.10 0.03 0.00 1.13 0.91	103.24 Σ=3 1.13 0.03 0.00 1.16 0.91	96.88 Σ=3 1.03 n.d. 0.01 1.04 0.94	98.89 Σ=3 1.00 n.d. 0.01 1.01 0.92	96.68 Σ=3 1.00 0.01 n.d. 1.01 0.91	96.35 Σ=3 0.97 0.00 0.01 0.98 0.89	97.15 Σ=3 0.98 0.00 0.00 0.98 0.00 0.98 0.88	103.16 Σ=3 1.03 0.03 0.00 1.06 1.04	103.67 Σ=3 1.00 0.00 0.00 1.00 0.94	103.84 Σ=3 1.01 0.00 0.00 1.01 0.03	101.98 Σ=3 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TOTAL NORM Ca Na Mn ³⁺ Σ ^{VII} X Ti AI	103.85 átomos Σ=3 1.00 0.02 0.00 1.02 0.83 0.07	102.61 s por fórmu Σ=3 1.00 0.03 0.00 1.03 0.82 0.06	102.65 ula unitária $\Sigma = 3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.86 0.07	102.93 a (Si=1) Σ=3 1.03 0.02 0.00 1.05 0.88 0.06	102.93 Σ=3 1.01 0.03 0.00 1.04 0.84 0.07	102.22 Σ=3 1.01 0.03 0.01 1.05 0.86 0.05	Σ=3 1.16 0.03 0.00 1.19 0.93 0.07	Σ=3 1.11 0.03 0.00 1.14 0.92 0.07	101.26 Σ=3 1.10 0.03 0.00 1.13 0.91 0.09	103.24 Σ=3 1.13 0.03 0.00 1.16 0.91 0.08	96.88 Σ=3 1.03 n.d. 0.01 1.04 0.94 0.06	98.89 Σ=3 1.00 n.d. 0.01 1.01 0.92 0.06	96.68 Σ=3 1.00 0.01 n.d. 1.01 0.91 0.08	96.35 Σ=3 0.97 0.00 0.01 0.98 0.89 0.09	97.15 Σ=3 0.98 0.00 0.00 0.00 0.98 0.00 0.00	103.16 Σ=3 1.03 0.03 0.00 1.06 1.04 0.07	103.67 Σ=3 1.00 0.00 0.00 1.00 0.94 0.06	103.84 Σ=3 1.01 0.00 0.00 1.01 0.93 0.07	Σ=3 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TOTAL NORM Ca Na Mn ³⁺ Σ ^{VII} X Ti Al Fe ³⁺	$\begin{array}{c} \textbf{103.85} \\ \text{átomos} \\ \boldsymbol{\Sigma} = 3 \\ 1.00 \\ 0.02 \\ 0.00 \\ \hline \textbf{1.02} \\ 0.83 \\ 0.07 \\ 0.02 \end{array}$	102.61 por fórmu $\Sigma=3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.00 0.02 0.82 0.06 0.04	102.65 Ula unitária $\Sigma=3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.86 0.07 0.02	$\begin{array}{c} \textbf{102.93} \\ \textbf{a} (Si=1) \\ \boldsymbol{\Sigma}=3 \\ 1.03 \\ 0.02 \\ 0.00 \\ \hline \textbf{1.05} \\ 0.88 \\ 0.06 \\ 0.03 \\ \end{array}$	102.93 Σ=3 1.01 0.03 0.00 1.04 0.84 0.07 0.03	102.22 Σ=3 1.01 0.03 0.01 1.05 0.86 0.05 0.04	Σ =3 1.16 0.03 0.00 1.19 0.93 0.07 0.02	101.09 Σ=3 1.11 0.03 0.00 1.14 0.92 0.07 0.02	Σ=3 1.10 0.03 0.00 1.13 0.91 0.09 0.01	103.24 Σ=3 1.13 0.03 0.00 1.16 0.91 0.08 0.02	96.88 Σ=3 1.03 n.d. 0.01 1.04 0.94 0.06 0.04	98.89 Σ=3 1.00 n.d. 0.01 1.01 0.92 0.06 0.04	96.68 Σ=3 1.00 0.01 n.d. 1.01 0.91 0.08 0.05	96.35 Σ =3 0.97 0.00 0.01 0.98 0.89 0.09 0.05	97.15 Σ=3 0.98 0.00 0.00 0.98 0.00 0.98 0.98 0.98 0.98 0.98 0.98 0.98 0.99	103.16 Σ=3 1.03 0.03 0.00 1.06 1.04 0.07 0.04	103.67 Σ=3 1.00 0.00 0.00 1.00 0.94 0.06 0.04	103.84 Σ=3 1.01 0.00 1.01 0.00 1.01 0.00 1.01 0.93 0.07 0.04	$\Sigma = 3$ 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TOTAL NORM Ca Na Mn ³⁺ Σ ^{VII} X Ti AI Fe ³⁺ Σ ^{VI} Y	$\begin{array}{c} \textbf{103.85} \\ \text{átomos} \\ \boldsymbol{\Sigma} = 3 \\ \hline \textbf{1.00} \\ \textbf{0.02} \\ \textbf{0.00} \\ \hline \textbf{1.02} \\ \hline \textbf{0.83} \\ \textbf{0.07} \\ \textbf{0.02} \\ \hline \textbf{0.92} \\ \hline \textbf{0.92} \end{array}$	102.61 por fórmu $\Sigma = 3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.00 0.02 0.04 0.92	102.65 Jala unitária $\Sigma = 3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.86 0.07 0.02 0.95	102.93 (Si=1) Σ=3 1.03 0.02 0.00 1.05 0.88 0.06 0.03 0.97	102.93 Σ=3 1.01 0.03 0.00 1.04 0.84 0.07 0.03 0.94	102.22 Σ=3 1.01 0.03 0.01 1.05 0.86 0.05 0.04 0.95	103.8 Σ=3 1.16 0.03 0.00 1.19 0.93 0.07 0.02 1.02	Σ=3 1.11 0.03 0.00 1.14 0.92 0.07 0.02 1.01	101.26 Σ=3 1.10 0.03 0.00 1.13 0.91 0.09 0.01	103.24 Σ=3 1.13 0.03 0.00 1.16 0.91 0.08 0.02 1.01	96.88 Σ=3 1.03 n.d. 0.01 1.04 0.94 0.06 0.04 1.04	98.89 Σ=3 1.00 n.d. 0.01 1.01 0.92 0.06 0.04 1.02	96.68 Σ=3 1.00 0.01 n.d. 1.01 0.91 0.08 0.05 1.04	96.35 Σ=3 0.97 0.00 0.01 0.98 0.09 0.05 1.03	97.15 Σ=3 0.98 0.00 0.00 0.98 0.00 0.98 0.088 0.06 0.04 0.98	103.16 Σ=3 1.03 0.03 0.00 1.06 1.04 0.07 0.04 1.15	103.67 Σ=3 1.00 0.00 1.00 0.94 0.06 0.04 1.04	103.84 Σ=3 1.01 0.00 1.01 0.00 1.01 0.00 1.01 0.93 0.07 0.04	101.98 Σ=3 1.00 0.00 1.00 0.00 0.00 0.00 0.01 0.02 1.00 0.03 0.04 0.05 1.02
TOTAL NORM Ca Na Mn^{3+} $\Sigma^{VI}X$ Ti AI Fe ³⁺ $\Sigma^{VI}Y$ Si	103.85 átomos Σ=3 1.00 0.02 0.00 1.02 0.83 0.07 0.02 1.00	102.61 por fórmu $\Sigma = 3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.82 0.06 0.04 0.92 1.00	102.65 ula unitária $\Sigma = 3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.86 0.07 0.02 0.95 1.00	102.93 a (Si=1) Σ=3 1.03 0.02 0.00 1.05 0.88 0.06 0.03 0.97 1.00	102.93 Σ=3 1.01 0.03 0.00 1.04 0.84 0.07 0.03 0.94 1.00	102.22 Σ=3 1.01 0.03 0.01 1.05 0.86 0.05 0.04 0.95 1.00	103.8 Σ=3 1.16 0.03 0.00 1.19 0.93 0.07 0.02 1.00	Σ=3 1.11 0.03 0.00 1.14 0.92 0.07 0.02 1.01 1.00	101.26 Σ=3 1.10 0.03 0.00 1.13 0.91 0.09 0.01 1.01 1.00	103.24 Σ=3 1.13 0.03 0.00 1.16 0.91 0.08 0.02 1.01 1.00	96.88 Σ=3 1.03 n.d. 0.01 1.04 0.94 0.06 0.04 1.04 1.04	98.89 Σ=3 1.00 n.d. 0.01 1.01 0.92 0.06 0.04 1.02 1.00	96.68 Σ=3 1.00 0.01 n.d. 1.01 0.91 0.08 0.05 1.00 1.00	96.35 Σ=3 0.97 0.00 0.01 0.98 0.09 0.05 1.00	97.15 Σ=3 0.98 0.00 0.98 0.00 0.98 0.00 0.98 0.08 0.04 0.98 1.00	103.16 Σ=3 1.03 0.03 0.00 1.06 1.04 0.07 0.04 1.15 1.00	103.67 Σ=3 1.00 0.00 0.00 1.00 0.94 0.06 0.04 1.04 1.00	103.84 Σ=3 1.01 0.00 0.00 1.01 0.93 0.07 0.04 1.04 1.00	101.98 Σ=3 1.00 0.00 0.00 0.00 0.01 0.91 0.06 0.05 1.02 1.00
TOTAL NORM Ca Na Mn ³⁺ Σ ^{VII} X Ti AI Fe ³⁺ Σ ^{VI} Y Si Σ ^{IV} Si	103.85 átomos Σ=3 1.00 0.02 0.00 1.02 0.83 0.07 0.02 0.92 1.00 1.00	102.61 por fórmu $\Sigma = 3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.82 0.06 0.04 0.92 1.00 1.00	102.65 Ja unitária $\Sigma = 3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.86 0.07 0.02 0.95 1.00 1.00	$\begin{array}{c} \textbf{102.93} \\ \textbf{a} (Si=1) \\ \boldsymbol{\Sigma}=3 \\ 1.03 \\ 0.02 \\ 0.00 \\ \hline \textbf{1.05} \\ 0.88 \\ 0.06 \\ 0.03 \\ \hline \textbf{0.97} \\ \hline \textbf{1.00} \\ \hline \textbf{1.00} \\ \hline \textbf{1.00} \\ \end{array}$	102.93 Σ=3 1.01 0.03 0.00 1.04 0.84 0.07 0.03 0.94 1.00 1.00	Σ=3 1.01 0.03 0.01 1.05 0.86 0.05 0.04 0.95 1.00 1.00	103.8 Σ=3 1.16 0.03 0.00 1.19 0.93 0.07 0.02 1.00 1.00	101.09 Σ=3 1.11 0.03 0.00 1.14 0.92 0.07 0.02 1.01 1.00 1.00	101.26 Σ=3 1.10 0.03 0.00 1.13 0.91 0.09 0.01 1.01 1.00 1.00	103.24 Σ=3 1.13 0.03 0.00 1.16 0.91 0.08 0.02 1.01 1.00 1.00	96.88 Σ=3 1.03 n.d. 0.01 1.04 0.94 0.06 0.04 1.00 1.00	98.89 Σ=3 1.00 n.d. 0.01 1.01 0.92 0.06 0.04 1.00 1.00 1.00	96.68 Σ=3 1.00 0.01 n.d. 1.01 0.91 0.08 0.05 1.00 1.00 1.00	96.35 Σ=3 0.97 0.00 0.01 0.98 0.89 0.09 0.05 1.03 1.00	97.15 Σ=3 0.98 0.00 0.00 0.98 0.88 0.06 0.98 0.98 1.00 1.00	103.16 Σ=3 1.03 0.03 0.00 1.06 1.04 0.07 0.04 1.15 1.00	103.67 Σ=3 1.00 0.00 0.00 0.00 1.00 0.94 0.06 0.04 1.04 1.00 1.00	103.84 Σ=3 1.01 0.00 1.01 0.93 0.07 0.04 1.04 1.00 1.00	101.98 Σ=3 1.00 0.00 0.00 0.00 1.00 0.91 0.06 0.05 1.02 1.00 1.00
$\begin{array}{c} {\sf TOTAL}\\ {\sf NORM}\\ {\sf Ca}\\ {\sf Na}\\ {\sf Mn}^{3*}\\ \hline {\boldsymbol{\Sigma}^{VII}\boldsymbol{X}}\\ \hline {\sf Ti}\\ {\sf AI}\\ {\sf Fe}^{3*}\\ \hline {\boldsymbol{\Sigma}^{VI}\boldsymbol{Y}}\\ \hline {\sf Si}\\ \hline {\boldsymbol{\Sigma}^{I^V}{\sf Si}}\\ \hline {\sf F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \textbf{103.85} \\ \text{átomos} \\ \boldsymbol{\Sigma} = 3 \\ \hline 1.00 \\ 0.02 \\ 0.00 \\ \hline \textbf{1.02} \\ 0.83 \\ 0.07 \\ 0.02 \\ \hline \textbf{0.92} \\ \hline \textbf{0.92} \\ \hline \textbf{1.00} \\ \hline \textbf{1.00} \\ \hline \textbf{0.07} \\ \end{array}$	102.61 por fórmu $\Sigma=3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.82 0.06 0.04 0.92 1.00 1.00 0.06	102.65 Jala unitária Σ =3 1.00 0.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.86 0.07 0.02 0.95 1.00 0.06	$\begin{array}{c} \textbf{102.93} \\ \textbf{a} (Si=1) \\ \boldsymbol{\Sigma}=3 \\ \hline \textbf{1.03} \\ \textbf{0.02} \\ \hline \textbf{0.00} \\ \hline \textbf{1.05} \\ \hline \textbf{0.88} \\ \textbf{0.06} \\ \hline \textbf{0.03} \\ \hline \textbf{0.97} \\ \hline \textbf{1.00} \\ \hline \textbf{1.00} \\ \hline \textbf{0.06} \\ \hline \end{array}$	102.93 Σ=3 1.01 0.03 0.00 1.04 0.84 0.07 0.03 0.94 1.00 1.00 0.03	102.22 Σ=3 1.01 0.03 0.01 1.05 0.86 0.05 0.04 0.95 1.00 1.00 1.00 0.04	103.8 Σ=3 1.16 0.03 0.00 1.19 0.93 0.07 0.02 1.00 1.00 0.05	101.09 Σ=3 1.11 0.03 0.00 1.14 0.92 0.07 0.02 1.01 1.00 0.04	101.26 Σ=3 1.10 0.03 0.00 1.13 0.91 0.09 0.01 1.00 1.00 0.06	103.24 Σ=3 1.13 0.03 0.00 1.16 0.91 0.08 0.02 1.01 1.00 0.07	96.88 Σ=3 1.03 n.d. 0.01 1.03 1.04 0.94 0.06 0.04 1.00 1.00 0.05	98.89 Σ=3 1.00 n.d. 0.01 1.01 0.92 0.06 0.04 1.00 1.00 0.05	96.68 Σ=3 1.00 0.01 n.d. 1.01 0.91 0.08 1.00 1.00 0.05	96.35 Σ=3 0.97 0.00 0.01 0.98 0.89 0.09 0.05 1.00 0.07	97.15 Σ=3 0.98 0.00 0.98 0.88 0.06 0.94 0.98 0.04 0.98 1.00 0.05	103.16 Σ=3 1.03 0.03 0.00 1.06 1.04 0.07 0.04 1.15 1.00 0.04	103.67 Σ=3 1.00 0.00 1.00 0.00 1.00 0.94 0.06 0.04 1.00 1.00 0.04	103.84 Σ=3 1.01 0.00 1.01 0.00 1.01 0.93 0.07 0.04 1.00 1.00 0.08	101.98 Σ=3 1.00 0.00 0.00 0.00 1.00 0.91 0.05 1.00 1.00 0.05 1.00 0.05
TOTAL NORM Ca Na Mn ³⁺ $\Sigma^{VII}X$ Ti AI Fe ³⁺ $\Sigma^{VI}Y$ Si $\Sigma^{IV}Si$ F OH	103.85 átomos Σ =3 1.00 0.02 0.00 1.02 0.03 0.83 0.07 0.02 0.92 1.00 0.07 0.02	102.61 por fórmu $\Sigma = 3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.82 0.06 0.04 0.92 1.00 0.06 0.06 0.06 0.06	102.65 Jala unitária $\Sigma = 3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.86 0.07 0.02 0.95 1.00 0.06 0.03	$\begin{array}{c} \textbf{102.93} \\ \textbf{a} (Si=1) \\ \boldsymbol{\Sigma=3} \\ 1.03 \\ 0.02 \\ 0.00 \\ \hline \textbf{1.05} \\ 0.88 \\ 0.06 \\ 0.03 \\ \hline \textbf{0.97} \\ \hline \textbf{1.00} \\ \hline \textbf{1.00} \\ \hline \textbf{0.06} \\ 0.03 \\ \hline \textbf{0.03} \end{array}$	102.93 Σ=3 1.01 0.03 0.00 1.04 0.84 0.07 0.03 0.94 1.00 0.03 0.03 0.03 0.07	102.22 Σ=3 1.01 0.03 0.01 1.05 0.86 0.05 0.04 0.95 1.00 0.04 0.05 0.04	103.8 Σ=3 1.16 0.03 0.00 1.19 0.93 0.07 0.02 1.00 0.05 0.04	101.09 Σ=3 1.11 0.03 0.00 1.14 0.92 0.07 0.02 1.01 1.00 0.04 0.05	101.26 Σ=3 1.10 0.03 0.00 1.13 0.91 0.09 0.01 1.00 0.06 0.04	103.24 Σ=3 1.13 0.03 0.00 1.16 0.91 0.08 0.02 1.01 1.00 0.07 0.03	96.88 Σ=3 1.03 n.d. 0.01 1.03 1.04 0.94 0.06 0.04 1.00 1.00 0.05	98.89 Σ=3 1.00 n.d. 0.01 1.01 0.92 0.06 0.04 1.00 1.00 0.05	96.68 Σ=3 1.00 0.01 n.d. 1.01 0.91 0.08 0.05 1.00 0.03	96.35 Σ=3 0.97 0.00 0.01 0.98 0.89 0.09 0.05 1.03 1.00 0.07	97.15 Σ=3 0.98 0.00 0.98 0.00 0.98 0.88 0.06 0.04 0.98 1.00 0.05	103.16 Σ=3 1.03 0.03 0.00 1.06 1.04 0.07 0.04 1.10 1.00 0.04 0.04 0.04	103.67 Σ=3 1.00 0.00 1.00 0.00 1.00 0.94 0.06 0.04 1.00 1.00 0.04 0.04 0.04	103.84 Σ=3 1.01 0.00 1.01 0.00 1.01 0.93 0.07 0.04 1.00 1.00 0.08 0.03	Σ=3 1.00 0.00 0.00 0.00 1.00 0.01 0.02 1.00 0.91 0.05 1.02 1.00 0.05 1.00 0.05
$\begin{array}{c} \text{TOTAL} \\ \text{NORM} \\ \text{Ca} \\ \text{Na} \\ \text{Mn}^{3*} \\ \hline \Sigma^{\text{VII}}X \\ \hline \text{Ti} \\ \text{AI} \\ \text{Fe}^{3*} \\ \hline \Sigma^{\text{VI}}Y \\ \hline \\ \hline Si \\ \hline \Sigma^{\text{IV}}Si \\ \hline \\ F \\ OH \\ CI \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \textbf{103.85}\\ \text{átomos}\\ \boldsymbol{\Sigma=3}\\ 1.00\\ 0.02\\ 0.00\\ \hline \textbf{1.02}\\ 0.83\\ 0.07\\ 0.02\\ \hline \textbf{0.92}\\ \hline \textbf{0.92}\\ \hline \textbf{1.00}\\ \hline \textbf{0.07}\\ 0.02\\ 0.00\\ \hline \textbf{0.00}\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \textbf{102.61} \\ \textbf{5} \text{ por fórmula} \\ \boldsymbol{\Sigma} = 3 \\ \hline \textbf{1.00} \\ 0.03 \\ 0.00 \\ \hline \textbf{1.03} \\ 0.82 \\ 0.06 \\ 0.04 \\ \hline \textbf{0.92} \\ \hline \textbf{1.00} \\ \hline \textbf{1.00} \\ \hline \textbf{0.06} \\ 0.04 \\ 0.00 \\ \hline \textbf{0.00} \end{array}$	102.65 Jala unitária $\Sigma = 3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.86 0.07 0.02 0.95 1.00 0.06 0.03 0.00	$\begin{array}{c} \textbf{102.93} \\ \textbf{a} (Si=1) \\ \boldsymbol{\Sigma=3} \\ \hline \textbf{1.03} \\ \textbf{0.02} \\ \textbf{0.00} \\ \hline \textbf{1.05} \\ \hline \textbf{0.88} \\ \textbf{0.06} \\ \textbf{0.03} \\ \hline \textbf{0.97} \\ \hline \textbf{1.00} \\ \hline \textbf{1.00} \\ \hline \textbf{0.06} \\ \textbf{0.03} \\ \textbf{0.00} \\ \hline \end{array}$	102.93 Σ=3 1.01 0.03 0.00 1.04 0.84 0.07 0.03 0.94 1.00 0.03 0.07 0.03 0.07 0.03 0.07 0.03 0.07 0.00	102.22 Σ=3 1.01 0.03 0.01 1.05 0.86 0.05 0.04 0.95 1.00 0.04 0.05 0.04	103.8 Σ=3 1.16 0.03 0.00 1.19 0.93 0.07 0.02 1.02 1.00 0.05 0.04	101.09 Σ=3 1.11 0.03 0.00 1.14 0.92 0.07 0.02 1.01 1.00 0.04 0.05 0.00	101.26 Σ=3 1.10 0.03 0.00 1.13 0.91 0.09 0.01 1.00 1.00 0.06 0.04 0.00	103.24 Σ=3 1.13 0.03 0.00 1.16 0.91 0.08 0.02 1.01 1.00 0.07 0.03 0.00	96.88 Σ=3 1.03 n.d. 0.01 1.03 1.04 0.94 0.06 0.04 1.00 1.00 0.05 0.05 0.005	98.89 Σ=3 1.00 n.d. 0.01 1.01 0.92 0.06 0.04 1.02 1.00 0.05 0.05 0.005	96.68 Σ=3 1.00 0.01 n.d. 1.01 0.91 0.08 0.05 1.00 0.04 0.05 0.08 0.05 0.08 0.05 0.00	96.35 Σ=3 0.97 0.00 0.01 0.98 0.09 0.05 1.03 1.00 0.07 0.07	97.15 Σ=3 0.98 0.00 0.98 0.00 0.98 0.88 0.06 0.94 0.95 0.06 0.07 0.98 0.06 0.07 0.98 1.00 0.05 0.05 0.00	103.16 Σ=3 1.03 0.03 0.00 1.06 1.04 0.07 0.04 1.00 1.00 0.04 0.07 0.04	103.67 Σ=3 1.00 0.00 1.00 0.00 1.00 0.94 0.06 0.04 1.00 0.04 0.06 0.04 0.05	103.84 Σ=3 1.01 0.00 1.01 0.00 1.01 0.93 0.07 0.04 1.00 1.00 0.08 0.03 0.00	Σ=3 1.00 0.00 0.00 0.00 1.00 0.01 0.02 1.00 0.91 0.06 0.05 1.02 1.00 0.07 0.04 0.00
TOTAL NORM Ca Na Mn ³⁺ Σ ^{VII} X Ti AI Fe ³⁺ Σ ^{VI} Y Si Σ ^{IV} Si F OH CI ΣO1	$\begin{array}{c} \textbf{103.85}\\ \text{átomos}\\ \boldsymbol{\Sigma=3}\\ 1.00\\ 0.02\\ 0.00\\ \hline \textbf{1.02}\\ 0.83\\ 0.07\\ 0.02\\ \hline \textbf{0.92}\\ \hline \textbf{0.92}\\ \hline \textbf{1.00}\\ \hline \textbf{0.07}\\ 0.02\\ 0.00\\ \hline \textbf{0.09}\\ \hline \textbf{0.09}\\ \hline \textbf{0.09}\\ \hline \textbf{0.09}\\ \hline \end{array}$	102.61 por fórmu $\Sigma = 3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.04 0.92 1.00 0.06 0.04 0.05 0.06 0.04 0.05 0.06 0.04 0.05 0.06 0.04 0.05 0.04 0.05 0.04 0.00	102.65 Lla unitária $\Sigma = 3$ 1.00 0.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.00 1.03 0.86 0.07 0.02 0.95 1.00 1.00 0.06 0.03 0.00 0.00	102.93 (Si=1) Σ=3 1.03 0.02 0.00 1.05 0.88 0.06 0.03 0.97 1.00 1.00 0.06 0.03 0.00 0.09	102.93 Σ=3 1.01 0.03 0.00 1.04 0.84 0.07 0.03 0.94 1.00 1.00 0.03 0.03 0.07 0.03 0.07 0.03 0.07 0.00	102.22 Σ=3 1.01 0.03 0.01 1.05 0.86 0.05 0.04 0.95 1.00 1.00 0.04 0.05 0.04 0.05 0.04	103.8 Σ=3 1.16 0.03 0.00 1.19 0.93 0.07 0.02 1.02 1.00 0.05 0.04 0.05	101.09 Σ=3 1.11 0.03 0.00 1.14 0.92 0.07 0.02 1.01 1.00 1.00 0.04 0.05 0.00 0.09	101.26 Σ=3 1.10 0.03 0.00 1.13 0.91 0.09 0.01 1.00 1.00 0.06 0.04 0.00 0.10	103.24 Σ=3 1.13 0.03 0.00 1.16 0.91 0.08 0.02 1.01 1.00 1.00 0.07 0.03 0.00 0.10	96.88 Σ=3 1.03 n.d. 0.01 1.03 1.04 0.94 0.06 0.04 1.00 1.00 1.00 0.05 0.05 0.05 0.005 0.000	98.89 Σ=3 1.00 n.d. 0.01 1.01 0.92 0.06 0.04 1.02 1.00 1.00 0.05 0.05 0.05 0.05 0.005 0.001	96.68 Σ=3 1.00 0.01 n.d. 1.01 0.91 0.08 0.05 1.00 1.00 0.08 0.05 0.08 0.08 0.08 0.08 0.05 0.08 0.05 0.00 0.013	96.35 Σ=3 0.97 0.00 0.01 0.98 0.09 0.05 1.03 1.00 0.07 0.07 0.07	97.15 Σ=3 0.98 0.00 0.98 0.00 0.98 0.08 0.08 0.06 0.98 0.06 0.98 0.06 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05 0.00 0.010	103.16 Σ=3 1.03 0.03 0.00 1.06 1.04 0.07 0.04 1.00 1.00 0.04 0.07 0.04 0.05 0.04 0.07 0.04 0.07 0.04 0.07 0.04 0.07 0.00 0.11	103.67 Σ=3 1.00 0.00 1.00 0.00 1.00 0.94 0.06 0.04 1.00 1.00 0.04 0.04 0.05 0.04 0.05 0.04 0.05 0.00 0.010	103.84 Σ=3 1.01 0.00 1.01 0.00 1.01 0.93 0.07 0.04 1.04 1.00 1.00 0.08 0.03 0.00 0.11	101.98 Σ=3 1.00 0.00 1.00 0.00 1.00 0.01 0.05 1.00 1.00 0.05 1.00 0.05 1.00 0.05 0.07 0.04 0.00 0.11

ala la A. Cuménia de dedes sessuínsiese de els a da Cuíta Dia da Malagua (Drafi

Análise	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
(%wt)	X-80-A	Х-80-В	X-80-C	X-80-D	Х-80-Е	X-80-F	IX-123-A	IX-123-B	IX-123-C	IX-123-D	IX-123-E	IX-123-F	IX-123-G	IX-123-H
SiO ₂	31.61	31.99	28.93	28.82	33.27	32.31	30.26	30.72	28.82	28.20	30.62	30.23	29.98	30.00
TiO ₂	36.70	36.64	35.71	36.77	38.26	37.01	36.76	38.86	36.72	36.24	36.50	37.31	36.99	37.71
Al ₂ O ₃	2.17	2.08	1.08	1.20	1.35	1.31	1.00	1.19	0.98	1.15	1.99	1.70	1.82	1.37
Fe ₂ O ₃	0.61	0.71	1.60	1.23	0.44	0.47	0.45	0.38	1.38	1.18	0.56	0.61	0.53	0.45
MgO	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.08	0.22	n.d.	0.02	0.02	0.03	n.d.	n.d.	n.d.
MnO	0.14	0.11	0.09	0.12	0.04	0.02	n.d.	0.01	0.08	0.13	0.02	0.10	0.13	0.01
CaO	32.52	29.45	29.23	29.27	31.30	30.56	29.81	30.13	29.20	28.37	28.35	28.40	28.57	28.43
Na ₂ O	0.52	0.44	0.44	0.38	0.40	0.53	0.50	0.43	0.42	0.43	n.d.	0.01	0.05	n.d.
K2O	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	0.01	0.02	0.01	n.d.
Pr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	0.10	n.d.	0.03	n.d.	0.09	0.09	0.03	n.d.	0.39	n.d.
Sm ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	0.01	0.07	0.07
Gd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	0.04	n.d.	n.d.
Eu ₂ O ₃	0.03	n.d.	0.07	0.05	n.d.	0.02	0.01	0.01	0.14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.08
Lu ₂ O ₃	0.08	0.15	0.09	0.02	0.05	0.07	0.07	0.08	0.09	0.20	n.d.	n.d.	n.d.	0.17
F	0.51	0.57	0.39	0.42	0.08	n.d.	n.d.	n.d.	0.25	0.28	0.39	0.27	0.30	0.27
CI	0.01	n.d.	0.01	n.d.	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.
-0=F	0.22	0.24	0.16	0.18	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	0.12	0.97	1.00	0.95	0.96
TOTAL	104.71	101.91	97.53	98.11	105.28	102.39	99.13	101.84	98.1	96.17	97.58	97.7	97.9	97.6
	áto	mos por fórmi	ula unitária (S	i=1)										
NORM	Σ=3	Σ=3	Σ=3	Σ=3	Σ=3	Σ=3	Σ=3	Σ=3	Σ=3	Σ=3	Σ=3	Σ=3	Σ=3	Σ=3
Ca	1.09	1.05	1.05	1.01	1.10	0.99	1.08	1.09	1.01	1.01	1.06	1.05	1.09	1.08
Na	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Mn³⁺	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ ^ν "Χ	1.12	1.07	1.08	1.04	1.13	1.02	1.11	1.12	1.03	1.04	1.09	1.08	1.12	1.11
Ti	0.89	0.87	0.87	0.85	0.87	0.86	0.93	0.96	0.87	0.86	0.91	0.95	0.96	0.97
AI	0.07	0.07	0.09	0.07	0.08	0.08	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05
Fe ³⁺	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.04
Σ ^{νι} Υ	0.98	0.96	0.98	0.94	0.97	0.96	1.02	1.05	0.93	0.92	0.96	1.01	1.04	1.06
Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Σ [™] Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
F	0.05	0.05	0.07	0.05	0.05	0.06	0.04	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03
ОН	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06
CI	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ01	0.09	0.09	0.11	0.04	0.10	0.10	0.09	0.09	0.06	0.06	0.05	0.06	0.08	0.09
ΣCÁT.	3.10	3.03	3.06	2.98	3.10	2.98	3.13	3.17	2.96	2.96	3.05	3.09	3.16	3.17

Tabela 5 - Sumário de dados geoquímicos de elementos maiores, menores e traços em titanita da Unidade Hidrotermalito.

3.3.2.1.2 Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja

Tanto núcleo quanto borda apresentam valores próximos, os resultados das amostras da Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja apresentam analíticos homogêneos com destaque para SiO₂ (29.98 a 30.96%) e CaO (28.35 a 28.96%). Contudo, observa-se variações sutis nos valores de TiO₂(36.50 a 38.19%), Al₂O₃ (1.26 a 1.99%) e Fe₂O₃ (0.39 e 0.61%), aonde porções centrais apresentam maior conteúdo de Ti em contraste a valores inferiores de Al e Fe³⁺. Nas imagens BSE, é possível notar leve heterogeneidade nos grãos (Figura 33a,b).

Figura 33– A), B) Imagens BSE de grãos de titanita da amostra IX-07 (barra de escala=200 µm).

A partir da análise do diagrama (Ca+Al)/Fe⁺³vs ETR+Ti da Figura 34 para as titanitas da amostra IX-07 não é possível a caracterização de um padrão de variação composicional.

Figura 34 – Diagrama (Ca+Al)/Fe⁺³vs ETR+Ti para titanitas da amostra IX-07 da SMAS.

Ao analisar a Figura 35 e a Tabela 6, conclui-se que as titanitas da SMAS apresentam conteúdo de TiO₂ variando de 36.50 a 38.19 wt.% e Al₂O₃ de 1.31 a 1.99 wt.%. Os dados apresentados demonstram boa correlação negativa entre TiO₂ e Al₂O₃.

Figura 35 - Diagrama Al₂O₃ vs TiO₂ mostrando a variação composicional entre titanitas da Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja

De acordo com a Figura 36a existe boa correlação negativa entre (Al+Fe³⁺) e Ti para as titanitas da SMAS, relacionada a troca de Ti por Al e Fe³⁺ no sítio octaédrico, pela reação (1). Ao analisar o diagrama (Al,Fe³⁺) vs. F (Figura 34b) constata-se que a incorporação adicional de OH é restrita, registrada somente no ponto da análise IX-07-F, posicionada abaixo da linha de substituição(Al+Fe³⁺) + F = Ti + O.

Figura 36 – Diagramas de variação composicional **A)** Al+Fe⁺³ vs. Ti e **B)** Al+Fe⁺³ vs. F para amostras de titanita da Sequência Vulcanosedimentar Água Suja.

A partir dos dados da Tabela 6, elaborou-se um diagrama com dados de Pr, Sm, Eu, Gd e Lu normalizados ao condrito de Boynton (1984) para as titanitas da Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja (SMAS) (Figura 37).

Estabeleceu-se uma linha de tendência a partir dos valores médios das análises da SMAS (linha preta tracejada; Figura 37). Observa-se anomalia positiva de Eu [(Eu/Eu*)_{CN}=7.36].

Figura 37 – Gráficos de padrões ETR (Pr, Sm, Eu, Gd e Eu) para amostras da Sequência Vulcanosedimentar Água Suja, normalizados ao condrito de Boynton (1984). A linha preta hachurada representa a composição média dos valores analisados.
Tabela 6 - Sumário de dados geoquímicos de elementos maiores, menores e traços em titanita da Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja. *Obs: Fe*=Fe²⁺+Fe³⁺*.

Análise	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(%wt)	IX-7-A	IX-7-B	IX-7-C	IX-7-D	IX-7-E	IX-7-F	IX-7-G	IX-7-H	IX-7-G	IX-7-H
SiO ₂	30.62	30.23	29.98	30.00	30.16	30.42	30.96	30.42	30.93	30.65
TiO ₂	36.50	37.31	36.99	37.71	37.43	37.68	37.64	37.87	37.39	38.19
Al ₂ O ₃	1.99	1.70	1.82	1.37	1.69	1.66	1.39	1.31	1.94	1.26
Fe ₂ O ₃	0.56	0.61	0.53	0.45	0.54	0.39	0.39	0.45	0.59	0.58
MgO	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MnO	0.02	0.10	0.13	0.01	0.06	0.06	n.d.	0.06	0.07	0.11
CaO	28.35	28.40	28.57	28.43	28.91	28.74	28.73	28.40	28.96	28.90
Na ₂ O	n.d.	0.01	0.05	n.d.	0.05	n.d.	0.03	n.d.	0.03	0.06
K₂O	0.01	0.02	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pr ₂ O ₃	0.03	n.d.	0.39	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	0.12	n.d.
Sm ₂ O ₃	0.03	0.01	0.07	0.07	n.d.	0.02	0.02	0.02	0.01	n.d.
Gd ₂ O ₃	0.02	0.04	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	n.d.
Eu ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.08	0.03	0.02	0.04	0.07	n.d.	0.02
Lu ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0.17	0.08	0.03	0.03	n.d.	0.15	0.10
F	0.39	0.27	0.30	0.27	0.31	0.04	0.19	0.16	0.46	0.18
CI	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	0.01	n.d.	0.01
-0=F	0.97	1.00	0.95	0.96	0.30	0.60	0.40	0.35	n.d.	n.d.
TOTAL	97.58	97.7	97.9	97.6	98.98	98.48	99.05	98.45	100.65	100.06
átomos	por fórmu	la unitária ((Si=1)							
NORM	Σ=3	<i>Σ</i> =3	Σ=3	<i>Σ</i> =3	Σ=3	Σ=3	Σ=3	Σ=3	Σ=3	<i>Σ</i> =3
Ca	0.99	1.01	1.02	1.02	1.03	1.01	0.99	1.00	1.00	1.01
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ ^{νιι} Χ	0.99	1.01	1.02	1.02	1.03	1.01	0.99	1.00	1.00	1.01
Ti	0.90	0.93	0.93	0.95	0.93	0.93	0.91	0.94	0.91	0.94
AI	0.08	0.07	0.07	0.05	0.07	0.06	0.05	0.05	0.07	0.05
Fe ³⁺	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
Σ ^{VI} Y	1.00	1.02	1.01	1.01	1.01	1.00	0.97	1.00	1.00	1.01
Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Σ ^{IV} Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
F	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.00	0.02	0.02	0.05	0.02
ОН	0.06	0.06	0.05	0.03	0.05	0.07	0.04	0.04	0.04	0.05
CI	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ΣΟ1	0.10	0.09	0.08	0.06	0.08	0.07	0.06	0.06	0.09	0.07
ΣCÁT.	2.99	3.03	3.03	3.03	3.04	3.01	2.96	3.00	3.00	3.02

3.3.2.2 Geocronologia

3.3.2.2.1 Suíte Rio do Moleque

Através das análises LA-ICP-MS na amostra de tonalito NAT-2013-01, os grãos de titanita (Figura 09d) revelam, nas imagens de elétrons retroespalhados, feições típicas muito evidentes de recristalização (Figura 26) na presença de fluido através do mecanismo de dissolução-reprecipitação concomitante (Putnis, 2009). Vinte e um grãos de titanita concordantes a pouco discordantes distribuem-se ao longo da Concórdia, agrupando-se em dois intervalos (Figura 38a). Quinze grãos revelam um alinhamento que permite a construção de uma linha de Discórdia com intercepto superior em 2342 ± 26 (MSWD = 4.7, Figura 38b), interpretada como a idade ígnea de cristalização da titanita.

Conforme descrito previamente, observa-se uma importante variação composicional nos grãos de titanita da amostra NAT-2013-01, permitindo a distinção de duas populações. Assim, seis grãos que revelam idades mais novas permitem a confecção de uma discórdia com intercepto superior em torno de 1650 Ma (Figura 38c). Apesar do erro elevado associado, esta idade representaria, portanto, o evento de recristalização da população originalmente ígnea.



Figura 38 – A),B) e C) Idades U-Pb em grãos de titanita da amostra de tonalito da Suíte Rio do Moleque (SRM).

Tabela 7 - Sumário de dados U-Pb (LA-ICP-MS) em titanita na Suíte Tonalítica Rio do Moleque (amostra NAT-2013-01).

		RAZÕES ISOTÓPICAS										IDADES							
#	SPOT	f(206)%	Th/U	²⁰⁶ Pb / ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ(%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ(%)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ(%)	Rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ(Ma)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ(Ma)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ(Ma)	Conc(%)6/8-7/6	Conc(%)6/8-7/5
1	004-T1	2.398	1.462	636	0.149	2.31	7.073	3.293	0.345	2.29	0.701	2332.133	39	2120.706	29	1909.608	39	82	90
2	005-T2	2.616	3.181	559	0.147	0.865	8.241	0.993	0.407	0.474	0.38	2309.282	15	2257.829	9	2201.486	9	95	98
3	006-T3	1.814	2.981	822	0.147	0.74	7.771	0.901	0.383	0.506	0.72	2311.948	13	2204.892	8	2091.591	9	90	95
4	008-T5	4.335	1.388	372	0.1	1.924	3.534	3.398	0.255	2.679	0.81	1632.948	35	1534.84	27	1464.646	37	90	95
5	009-T6	2.502	2.642	669	0.095	2.732	2.604	4.361	0.198	3.314	0.77	1534.716	51	1301.775	32	1165.118	36	76	90
6	010-T7	1.531	3.934	1083	0.089	0.611	2.637	2.593	0.215	2.481	0.986	1405.911	12	1311.09	19	1253.889	29	89	96
7	011-T8	1.855	3.18	919	0.081	0.472	1.855	2.692	0.167	2.602	0.984	1213.185	9	1065.209	18	994.424	24	82	93
8	015-T9	1.594	1.74	916	0.15	0.387	8.558	0.794	0.414	0.682	0.844	2345.962	7	2292.151	7	2232.283	13	95	97
9	016-T10	2.222	3.127	654	0.15	0.413	8.688	1.047	0.42	0.941	0.907	2346.993	7	2305.861	9	2259.715	18	96	98
10	017-T11	2.424	2.964	601	0.147	1.295	8.427	1.428	0.415	0.587	0.603	2313.424	22	2278.126	13	2239.003	11	97	98
11	029-T17	1.559	2.685	946	0.15	0.262	8.28	0.57	0.399	0.498	0.832	2350.232	4	2262.176	5	2166.092	9	92	96
12	031-T19	3.216	2.975	462	0.147	2.209	7.742	2.324	0.383	0.7	0.491	2308.462	37	2201.471	21	2088.426	13	90	95
13	032-T20	3.66	0.982	452	0.105	1.792	3.117	2.155	0.215	1.153	0.527	1712.957	33	1436.973	16	1257.96	14	73	88
14	034-T22	1.601	2.916	1013	0.094	0.461	3.239	4.761	0.251	4.663	0.995	1498.451	9	1466.534	36	1444.591	61	96	99
15	036-T24	1.92	2.165	866	0.09	10.898	2.602	11.344	0.21	3.089	0.271	1425.198	195	1301.188	80	1227.302	35	86	94
16	040-T25	2.208	3.435	648	0.148	0.414	8.987	1.452	0.441	1.361	0.955	2318.742	7	2336.678	13	2357.271	27	102	101
17	041-T26	1.61	4.004	912	0.153	0.444	8.541	0.724	0.406	0.562	0.725	2374.572	8	2290.318	7	2197.098	11	93	96
18	042-T27	1.287	2.717	1145	0.153	1.174	8.491	1.464	0.403	0.864	0.801	2378.313	20	2284.976	13	2182.109	16	92	95
19	011-T8	2.062	3.18	709	0.147	0.298	8.285	0.589	0.41	0.497	0.793	2306.64	5	2262.656	5	2214.325	10	96	98
20	008-T5	4.263	1.388	341	0.149	1.857	8.404	2.001	0.41	0.713	0.326	2329.884	31	2275.573	18	2215.624	14	95	97
21	009-T6	2.639	2.642	555	0.151	2.75	8.422	2.853	0.405	0.738	0.236	2356.672	46	2277.566	26	2190.496	14	93	96
22	010-T7	1.932	3.934	758	0.15	0.632	8.429	0.869	0.408	0.586	0.833	2343.559	11	2278.283	8	2206.259	11	94	97

3.3.2.2.2 Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja

Trinta grãos de titanita da amostra de paragnaisse IX-07 (Figura 16d) foram analisados e resultaram no diagrama da figura 39a. Apesar da relativa homogeneidade geoquímica previamente descrita para estes grãos, nessa amostra também ocorrem feições sugestivas da dissolução reprecipitação concomitante, porém de forma mais branda do que o observado na amostra NAT-2013-01. Vinte grãos concordantes a discordantes constituem um alinhamento que permite a construção de uma Discórdia com intercepto superior de 2153 \pm 25 Ma (MSWD = 4.3; Figura 39b), interpretada como representativa da idade do pico do metamorfismo evidenciado pelas rochas da Formação Água Suja.

Os grãos concordantes distribuem-se pela curva da Concordia, concentrando-se em torno de 2050 Ma. Este espalhamento poderia ser interpretado como resultado de perda de Pb durante o resfriamento, após o pico do metamorfismo. Porém, evidências geoquímicas, com núcleos ricos em OH e bordas apresentando teores mais elevados de F, bem como texturais, reveladas pela existência de feições típicas de recristalização, permitem a construção de uma Concórdia englobando esses dados (Figura 39c). Assim, obtém-se uma idade concordante de 2050 ± 53 (MSWD = 3.4), que pode representar o reequilíbrio parcial dos grãos de titanita sob condições de *f*H₂O elevada, como será discutido adiante.



Figura 39 – A),B) e C) Idades U-Pb em grãos de titanita da amostra calcissilicática IX-07 da Sequência Metavulcanossedimentar Água Suja (SMAS).

Tabela 8 -	Sumário de dados U	(-Pb (LA-ICP-MS)	em titanita na Se	quência Metavulca	nosedimentar Ás	gua Suia (amostra	IX-07).

RAZÕES ISOTÓPICAS													IDADES						
#	SPOT	f(206)%	Th/U	²⁰⁶ Pb / ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ(%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ(%)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ(%)	Rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ(Ma)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ(Ma)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ(Ma)	Conc(%)6/8-7/6	Conc(%)6/8-7/5
1	004-T1	1.224	4.253	1220	0.133	0.5	7.033	0.86	0.383	0.691	0.777	2139.532	9	2115.591	8	2091.049	12	98	99
2	005-T2	2.724	1.426	547	0.127	1.371	6.649	2.183	0.38	1.653	0.764	2055.221	24	2065.845	19	2076.513	30	101	101
3	006-T3	3.002	6.825	502	0.132	0.861	6.595	1.349	0.363	1.007	0.743	2122.51	15	2058.645	12	1995.468	18	94	97
4	007-T4	2.448	9.477	620	0.133	1.664	6.466	1.951	0.354	0.995	0.749	2131.991	29	2041.281	17	1952.728	17	92	96
5	011-T5	1.649	1.088	935	0.131	0.744	5.995	0.977	0.331	0.623	0.586	2113.542	13	1975.053	8	1845.549	10	87	93
6	012-T6	2.349	1.167	633	0.131	1.145	6.936	1.554	0.385	1.025	0.649	2106.832	20	2103.255	14	2099.6	19	100	100
7	013-T7	1.32	3.587	1127	0.133	0.485	7.116	0.889	0.387	0.735	0.808	2140.717	8	2126.048	8	2110.909	13	99	99
8	014-T8	6.603	4.674	219	0.124	3.901	6.933	4.619	0.404	2.31	0.761	2019.2	68	2102.91	40	2189.529	46	108	104
9	018-T9	7.029	2.749	213	0.119	1.557	5.889	2.473	0.359	1.787	0.749	1940.324	28	1959.571	21	1977.845	33	102	101
10	019-T10	4.083	3.914	361	0.129	0.785	6.939	1.309	0.39	1.005	0.773	2087.16	14	2103.64	12	2120.531	19	102	101
11	020-T11	0.792	2.101	1880	0.135	0.359	7.253	0.649	0.389	0.536	0.773	2169.08	6	2143.001	6	2115.903	10	98	99
12	021-T12	1.004	4.153	1494	0.135	1.248	6.982	1.469	0.376	0.766	0.741	2157.991	22	2109.095	13	2059.33	14	95	98
13	024-T14	1.899	2.379	797	0.132	0.824	6.536	1.278	0.359	0.958	0.74	2123.573	14	2050.758	11	1979.122	17	93	97
14	025-T13	1.284	0.283	1167	0.132	0.462	6.837	0.88	0.377	0.739	0.824	2119.756	8	2090.55	8	2061.019	13	97	99
15	026-T15	2.573	0.732	573	0.132	0.937	7.21	1.341	0.395	0.934	0.685	2129.827	16	2137.773	12	2146.05	17	101	100
16	028-T16	6.709	4.119	217	0.128	3.062	6.998	3.283	0.397	1.105	0.567	2070.491	53	2111.162	29	2153.159	22	104	102
17	032-T17	7.22	3.69	205	0.125	1.525	6.373	2.29	0.369	1.584	0.713	2033.988	27	2028.559	20	2023.227	30	99	100
18	033-T18	1.139	0.749	1337	0.132	0.588	6.444	1.133	0.354	0.957	0.839	2127.201	10	2038.342	10	1951.706	16	92	96
19	034-T19	1.213	5.706	1240	0.135	0.337	6.927	0.718	0.372	0.626	0.851	2165.427	6	2102.113	6	2038.042	11	94	97
20	035-T20	1.253	0.243	1216	0.131	0.913	6.347	1.579	0.351	1.272	0.935	2113.482	16	2024.954	14	1939.249	22	92	96
21	019-T10	4.528	4.723	325	0.119	1.902	6.422	3.156	0.391	2.404	0.782	1941.749	34	2035.274	27	2128.812	45	110	105
22	012-T6	2.526	0.58	593	0.129	1.87	6.623	2.846	0.373	2.092	0.742	2081.867	33	2062.436	25	2043.047	37	98	99
23	013-T7	3.18	3.761	467	0.125	2.659	6.641	4.27	0.384	3.235	0.771	2035.371	46	2064.766	37	2094.347	59	103	101
24	027-T15	3.964	4.566	374	0.129	3.165	6.81	4.267	0.383	2.749	0.653	2081.997	55	2086.974	37	2092.022	51	100	100
25	006-T3	4.647	6.472	317	0.115	2.746	6.184	4.411	0.389	3.292	0.766	1882.384	49	2002.168	38	2120.299	62	113	106
26	011-T5	1.263	0.472	1187	0.134	1.818	6.96	2.503	0.376	1.7	0.677	2155.785	31	2106.287	22	2055.986	30	95	98
27	018-T9	3.885	10.289	376	0.128	2.511	7.105	4.029	0.404	3.029	0.768	2065.328	44	2124.67	35	2186.541	58	106	103
28	021-T12	1.96	4.903	750	0.129	3.882	7.186	4.41	0.403	2.05	0.721	2090.454	67	2134.782	39	2181.135	39	104	102
29	020-T11	0.79	4.054	1867	0.14	2.057	7.765	3.087	0.403	2.283	0.74	2223.716	35	2204.117	27	2183.105	42	98	99
30	026-T14	0.696	4.937	2107	0.145	1.828	8.208	2.647	0.411	1.901	0.716	2286.76	31	2254.222	24	2218.551	36	97	98

3.4 DISCUSSÕES

3.4.1 Allanita

Os núcleos de allanitas da Suíte Rio do Moleque apresentam elementos traços típicos de allanitas magmáticas de tonalito/granodiorito (Gregory *et al.*, 2012), com alto La e Ce. Na Unidade Hidrotermalito, é verificado padrão análogo ao da Suíte Rio do Moleque. Na suíte Rio do Moleque, os grãos de allanita primários apresentam características magmáticas, sendo muitas vezes bordejados por minerais do grupo do epidoto, representando um desequilíbrio. O estágio hidrotermal avançado é marcado por um intenso processo deformacional associado as Zonas de Cisalhamento Cruz das Almas e Príncipe, o que é observado nos porfiroclastos de allanita com cinemática dextral.

De acordo com Armbruster *et al.* (2006), a derivação de um nome para minerais do grupo do epidoto, a partir de dados químicos é problemática. Existem alguns fatores limitantes, como: interferência entre substituições homovalentes e heterovalentes acopladas; valência mista entre componentes (e.g, Fe e Mn); minerais do subgrupo da allanita estão comumente metamictizados, o que pode ter causado a perda parcial da cristalinidade. Petrík *et al.* (1995), interpreta que a aparência defeituosa de cristais de allanita pode estar associada a fluidos hidrotermais tardi a pós-magmáticos que permeam fraturas e cavidades nesses minerais. Os seus dados indicam que essa interação leva a oxidação do mineral e perda parcial de ETR.

Observou-se que padrões de ETR variam significamente em pequenas escalas, isso pode estar relacionado a heterogeneidades da assembléia mineral e com o histórico de reações envolvidas. O conteúdo de ETRL (e.g., Ce, La) decresce do núcleo para a borda sobrecrescida, e é baixo no epidoto, aonde o conteúdo de Ca aumenta e o de Fe³⁺ diminui (Figuras 40,41). A zonação verificada em algumas amostras (e.g., VIII-P-102) pode refletir mudanças na composição do fluido no sistema hidrotermal-metassomático no qual foram formadas. Variações de Ce, La e Ca indicam substituições catiônicas nos sítios M2 e M3. Na figura 21, no caso de amostras de núcleo que estão situadas próximo ao limite do epidoto (e.g., X-80), representam porções alteradas preenchidas por esse mineral (Figuras 11a,b,c; 12a,b,c,d,e,f). Para amostras de borda alocadas mais distante do membro final do epidoto (e.g., NAT-2013-01), representam regiões mais preservadas dos processos de alteração.

Por mais que limites irregulares entre bordas e núcleos de grãos de allanita dificultem a distinção entre novos crescimentos em núcleos magmáticos e recristalização da porção

externa do cristal, foi possível concluir que a variação composicional entre os núcleos e sobrecrescimentos, definem uma solução sólida entre os membros finais de epidoto e allanita. Aonde os ETRL são incorporados primariamente na allanita através da reação 2 (Petri'k *et al.*, 1995):

$$Ca^{2+} + Fe^{3+} \Leftrightarrow ETR^{3+} + Fe^{2+}$$
 (2)

A variação de ETR nas amostras analisadas, não pode ser facilmente explicada por modelos de cristalização ígnea. Sorensen (1991), interpeta que esse tipo de zoneamento pode estar relacionado a reações metasomáticas *subsolidus*. Como verificado na figura 21, todas as análises estão situadas próximas aos membros ferroallanita e epidoto (ETR-EPIDOTO), o que pode indicar processo de oxidação durante a gênese da allanita (Petri`k *et al.*, 1995).



Figura 40 – Amostra PR-5-MC na qual observa-se porfiroclasto de allanita (Aln) com zonamento concêntrico, através de análises em EPMA conclui-se que ocorre um decréscimo significante na quantidade de ETRL (e.g., La e Ce) do núcleo para a borda (barra de escala=0.18 mm).

Muitos cristais de allanita estão metamictizados, o que pode estar associado a emissão de partículas advindas do decaimento de Th, U ou Pb. Dentre os produtos de alteração, podem ocorrer minerais portadores de ETR e Ca associados a fluidos hidrotermais (Gieré, 1990)

(Figura 41). Wing *et al.* (2003), define a partir de fórmulas idealizadas uma possível reação de formação para a monazita:

$$15(Ca,ETR)(Al_{2}Fe)Si_{3}O_{12}(OH)+5Ca_{5}(PO_{4})_{3}(OH)+2H_{2}O+28CO_{2}$$
Aln Ap
$$(3)$$

$$15(ETR)PO_{4}+3Fe_{5}Al_{2}Si_{3}O_{10}(OH)_{8}+12CaAl_{2}Si_{2}O_{8}+28CaCO_{3}+12SiO_{2}$$
Mnz Chl (Chm) Pg Cc Qtz

A reação 3 envolve descarbonatação e é dirigida provavelmente por fluidos aquosos reativos durante o hidrotermalismo. Pode ocorrer no contexto de retrometamorfismo de fácies anfibolito inferior para xisto verde alto ou durante reequilíbrio em condições de fácies xisto verde. A presença de produtos como monazita bordejando allanita, podem indicar que ETR foram reprecipitados após remobilização a distâncias insignificantes, por meio de fluidos hidrotermais (Gieré & Sorensen, 2004) (Figura 41).



Figura 41 – Imagem EDS da amostra VIII-P-97 da Unidade Hidrotermalito. Observa-se núcleo de allanita (porção mais clara) bordejado por titanita (TTN), Epidoto (EP) e Monazita (MNZ) indicando um possível desequilíbrio entre essas fases minerais.

Não se sabe ao certo a origem dos fluidos que alteraram as rochas da Suíte Rio do Moleque, podendo existir contribuição de água magmática, metamórfica ou hidrotermal. Ao verificar a quantidade inconstante de minerais primários alterados nas amostras analisadas, conclui-se que a razão fluido/rocha foi variável . Em locais mais próximos as zonas de cisalhamento(e.g., ZC-CA, ZC-P) essa razão pode ter sido maior que em porções mais distais.

De acordo com Ragland (1989), anomalias positivas de Eu, como as observadas na SRM e Unidade Hidrotermalito indicam a prevalência de condições oxidantes, onde o Eu⁺³ seria a forma estável e incompatível com a estrutura cristaloquímica do plagioclásio. A grande quantidade de plagioclásio, bem como a presença de titanita e apatita como fases acessórias, justificam a anomalia positiva de európio, como também o ligeiro enriquecimento de ETRL.

De acordo com Gieré & Sorensen (2004), a metamictização tende a ser maior naqueles minerais com maior grau de cristalinidade e que exibam propriedades de troca entre cátions e ânions. Cristais com alto grau de metamictização podem desviar significantemente em composição e estequiometria dos equivalentes não metamícticos. Metamictização é acompanhada por hidratação, dilatação, e lixiviamento seletivo. Deficiências no sítio A podem estar associadas a metamictização parcial (Armbruster *et al.*,2006). Esse processo é muito comum em minerais com alta concentração de elementos radioisotópos. Gindy (1961), verificou que a composição da allanita está diretamente ligada a susceptibilidade de alteração hidrotermal. A ampla variação nos analíticos totais, pode ter relação direta com processos de alteração heterogêneos responsáveis pela incoporação de H₂O na estrutrura danificada da allanita (Hickling *et al.*,1970).

O contraste de variação composicional dos teores de Al_2O_3 e Fe_2O_3 , pode ter relação direta com a fugacidade de O_2 e CO_2 , temperatura e composição do protólito. Essa insconstância é comum em sistemas geotermais (Shikazono, 1984).

3.4.2 Titanita

3.4.2.1 Suíte Rio do Moleque/Unidade Hidrotermalito

As diferenças entre $(Al+Fe)^{3+}$ e (OH,F) podem estar diretamente associadas a temperatura e pressão. De acordo com Enami *et al.* (1993) e Sallet (1988), titanitas magmáticas apresentam baixos teores de Al, enquanto que titanitas secundárias (e.g., hidrotermais) apresentam valores superiores. Titanitas aluminosas da SRM e Unidade

Hidrotermalito com alto componente Ca(Al,Fe³⁺)(OH,F)SiO₄ estão associadas a condições de baixa temperatura e apresentam composição controlada pela entrada de F ou OH no lugar de O (Enami *et al.*, 1993), durante condições de hidrotermalismo. Este mecanismo pode ser o principal controle do enriquecimento em Al das titanitas da SRM e Unidade Hidrotermalito. Análises de baixo componente Ca(Al,Fe³⁺)(OH,F)SiO₄, podem estar ligadas a condições de temperatura mais elevada (Enami *et al.*,1993), representando uma população de origem magmática. Comparado ao equivalente magmático, titanitas hidrotermais geralmente preservam quantidades superiores de Fe₂O₃ e levemente inferiores de Al₂O₃, TiO₂ e CaO.

As titanitas analisadas podem estar envolvidas em processos de reequilíbrio entre mineral-mineral, mineral-fundido e/ou mineral-fluido, o que está diretamente relacionado a pressão, temperatura, fugacidade de oxigênio (fO_2) e fugacidade de água (fH_2O) (Harlov *et al.*, 2006). Fases fluidas podem ter sido responsáveis pelo fornecimento do Ca necessário para o crescimento de titanita, assim como a remobilização de Fe³⁺ para outros minerais (e.g., epidoto). A coexistência de minerais do grupo do epidoto (e.g., clinozoisita, allanita) nas amostras analisadas pode explicar a gênese da titanita, como consequência da reação proposta por Harlov *et al.* (2006):

 $54An + 6Ann + 18Ttn + 12 H_2O$ (4)

18 Ilm+36 Cnz (ou Aln) + 6 KFs +18 Qtz

A reação 4 indica condições reduzidas de fH_2O , devido a titanita ocorrer junto a H_2O , representando uma fase reativa.

Apesar de não haver dados geocronológicos acerca da Unidade Hidrotermalito, inferese que os processos registrados na SRM também foram atuantes nessa unidade, baseado em similaridades geoquímicas, petrográficas e relações de campo. A interpretação mostra que a idade de ~2.34 Ga é de cristalização magmática, ocorrendo um reequilíbrio em ~1.65 Ga. Essa idade mais nova pode estar relacionada a uma provável recristalização hidrotermal/metassomática (Figura 26) ou a um metamorfismo de baixo grau decorrente da atuação das zonas de cisalhamento próximas (e.g., ZC-CA, ZC-P). O comportamento geoquímico de ETR (anomalias positivas de Eu) aparentemente semelhante entre amostras de titanita e allanita da SRM e Unidade Hidrotermalito pode sugerir a existência de cogeneticidade entre ambas (reação 3).

3.4.2.2 Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja

Ao verificar as análises em titanitas da SMAS (Figura 34b), constata-se que a grande parte da população de dados pode representar uma geração aluminosa com alto componente $Ca(Al,Fe^{3+})(OH, F)SiO_4$, formada sob condições de temperatura inferior e com a substituição de F controlada pela saída de O (Enami *et al.*, 1993). A análise IX-07-F, única plotada abaixo da linha de substituição (Al,Fe³⁺) + F = Ti + O (Figura 36b) é representada por titanita aluminosa de baixo componente Ca(Al,Fe³⁺)(OH,F)SiO₄, podendo estar associada a condições de temperatura mais elevada (Enami *et al.*,1993).

A substituição mais comum observada nas titanitas analisadas é a de Al por Ti através da reação acoplada: $Al^{3+} + (F,OH)^{2-} \Leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$ (Higgins & Ribbe, 1976). Outras substituições comuns são de Fe^{2+} e Fe^{3+} por Ti (Ribbe, 1980). É razoável inferir que o Ti para o crescimento da titanita foi fornecido a partir da quebra de minerais portadores de Ti (e.g. ilmenita). De acordo com Harlov et al. (2006), a presença de minerais portadores de OH (e.g., hornblenda), indicam fase fluida rica em H_2O e consequentemente alta atividade de H_2O . Markl & Piazolo (1999) sugerem que o conteúdo de Al e F em titanita formada sob condições de fácies anfibolito não é função somente de pressão e temperatura. Mas também da existência de fases fluidas, ligadas a razão de fugacidade H₂O/HF, além da composição do associada a atividade da razão Al₂O₃/TiO₂. Estudos experimentais também protólito, evidenciam que substituições de Al e F em soluções sólidas de titanitas sintéticas estão associadas a pressão, temperatura e natureza da assembléia mineral (Troitzsch & Ellis, 2002). O imageamento através de elétrons retro-espalhados (BSE) mostrou que os cristais de titanita apresentam natureza heterogênea, o que pode ser constatado através de reentrâncias irregulares. Este comportamento é típico de alteração por fluidos através de dissoluçãoreprecitação concomitante (Putnis 2002, 2009) (Figura 33a,b).

Xirouchakis *et al.* (2001), a partir de cálculos teóricos, determinou que a paragênese Titanita+Actinolita mostra-se estável sob condições de fH_2O alta. Além disso, indicou que as condições de fH_2O e fO_2 podem ser relativamente altas para assembléias de fácies anfibolito (e.g., Titanita+Hornblenda) e xisto verde (e.g., Titanita+Actinolita).

Através de todos os dados e evidências expostos, é possível inferir que a idade de ~2.15 Ga apresenta relação direta com o pico metamórfico na SMAS, coincidente a fácies anfibolito. Enquanto que a idade de ~2.05 Ga representa condições retrometamórficas para a fácies xisto verde.

3.4.3 Metamorfismo e Hidrotermalismo

Em toda a extensão da área de estudo há a influência de um intenso processo metassomático de alteração hidrotermal, tornando por vezes difícil a distinção entre protólitos ígneos, paragêneses metamórficas e produtos hidrotermais.

De acordo com o relatório de Corrêa (2014), ocorrem três estágios de alteração hidrotermal (inicial, intermediário e avançado). O estágio inicial produz muscovita, epidoto, albita, titanita, allanita, biotita e clorita. Com o avanço deste processo, é individualizado um estágio intermediário, com sulfetação pouco expressiva e insuficiente para formar depósitos, sendo que ainda é possível caracterizar a rocha original. Na fase mais avançada, a paragênese é composta por sericita, sulfetos (essencialmente pirita) com inclusões de ouro, carbonato e quartzo.

Estes processos são evidentes na Unidade Hidrotermalito, que atuou como uma zona de menor pressão e precipitação de elementos químicos durante o hidrotermalismo, assumindo o papel de uma sombra de pressão originada através da interação entre Suíte Rio do Moleque e Zona de Cisalhamento Príncipe, que ofereceu maior resistência ao transporte de fluidos. A mineralização de ouro ocorre associada a veios de quartzo, sulfetos e óxidos de ferro, sendo todos produtos metassomáticos. O hidrotermalismo é interpretado como sin- a tardi-tectônico, associado provavelmente a reequilíbrio termal durante a orogenia Brasiliana (Relatório de TF, 2012).

3.4.4 Implicações Tectônicas

A partir dos dados apresentados nesta dissertação em conjunto a trabalhos pretéritos, foi possível estabelecer distintos cenários tectônicos entre ~2.4 Ga e ~536 Ma (Figuras 42, 43, 44, 45, 46 e 47) para o Bloco Natividade Cavalcante na Região de Natividade.

A SMAS representa uma parcela da crosta oceânica no período Riaciano (Queiroz, 2001). Nesse contexto, as Suítes Tonalíticas Rio do Moleque e Manuel Alves originaram-se em um ambiente de arcos de ilha (Figura 42) entre ~2.34 e 2.4 Ga (Fuck *et al.*, 2014; Sousa *et al.*, 2014).



Figura 42 – ~2.40 a 2.34 Ga. Arcos de ilha associados a subducção de placa oceânica em conjunto a bacias vulcano-sedimentares.

Correlato a esse magmatismo, ocorre a Suíte Príncipe (Figura 43), de caráter peraluminoso, associada a retrabalhamento crustal em ~2.15 Ga (Fuck *et al.*, 2014; Sousa *et al.*, 2014; Corrêa, 2014).

Concomitante a essa deformação, protólitos da SMAS, originados em ambiente composto por arcos de ilha e bacias do tipo *back arc* (Figura 42), foram submetidos a fácies anfibolito em ~2.15 Ga, registrado em grãos de titanita da amostra IX-07. Esta etapa corresponde a uma tectônica colisional frontal entre placas associada ao fechamento do oceano (Figura 43). Sobrecrescimentos nesses grãos forneceram idade U-Pb de ~2.05 Ga, o que pode representar uma tectônica compressional tardia com componente rotacional evidenciado através de zonas de cisalhamento transcorrentes. A gênese da Zona de Cisalhamento Cruz das Almas, e outras falhas (ZC-P e ZC-SC) pode estar associada a esse evento, representando um limite crustal entre blocos: Domínios Almas Conceição do Tocantins e Cavalcante Arraias (Fuck *et al.*, 2014). Ligado a esse evento mais recente ocorre o retrometamorfismo para fácies xisto verde. Durante este regime tectônico compressional, registra-se a ocorrência de rochas vulcânicas félsicas/intermediárias em ~2.20 Ga (Dardenne *et al.*,2009). Ressalta-se que Queiroz (2001), obteve idade Pb-Pb de ~2.17 Ga em zircões de biotita xisto, enquanto Cruz *et al.* (2001), obtiveram idades Ar-Ar de ~2.00 Ga na Fm. Córrego Paiol (correlata a SMAS).



Figura 43 – **~2.15** *Ga*. Fechamento do oceano concomitante ao pico metamórfico (fácies anfibolito) e magmatismo de arco continental.

Silva *et al.*(2005), obtiveram idades U-Pb de ~1.77 Ga em zircões detríticos no Grupo Natividade. Associada a idade de ~1.65 Ga fornecida nesse trabalho constata-se um semelhança geocronológica com as rochas do Grupo Araí. Aonde, a Tafrogênese Estateriana na Província Tocantins, é marcada principalmente por idades entre ~1.77 e ~1.6 Ga (Pimentel *et al.*, 1991) associadas a abertura e evolução do Rifte Araí. Relacionado a este evento, zircões fornecem idade U-Pb ~1.65 Ga para o Granito Serra da Mesa, pertencente a Suíte Pedra Branca (Pimentel *et al.*, 1991; Botelho & Pimentel, 1993). Contudo não existe qualquer registro de rochas magmáticas com essa idade na região de Natividade. Saboia (2009), descarta a oorrência de uma fase rifte no início da formação do Grupo Natividade, sugerindo uma fase pós-rifte acompanhada por subsidência térmica, o que pode explicar a ausência de magmatismo e um provável hidrotermalismo próximo as zonas de cisalhamento pretéritas que foram reativadas nesse evento distencional (Figura 44).



Figura 44 – **~1.77** *a* **~1.65** *Ga*. Tectônica distensiva relacionada a Tafrogênese Estateriana no Bloco Natividade Cavalcante.

Durante a orogenia Brasiliana no Neoproterozóico, fora da área de estudo, registrase idade U-Pb de ~616 Ma (Silva *et al.*, 2003) em rocha subvulcânica básica/intermediária alojada no Grupo Natividade. Durante essa etapa ocorre a reativação das ZCA, ZC-P e ZC-SC, com a rotação e paralelização dessas estruturas na direção N-NE e N-NW, formando falhas com componentes transcorrentes dextrais (Figura 45). Ao término desse Ciclo, registrase a ocorrência de intensos processos hidrotermais nas rochas da região. A partir de cálculos geotermobaremétricos e idades Ar-Ar em mica branca, Cruz *et al.* (2001) estabelecem que o evento hidrotermal mineralizante de Au na Fm. Córrego do Paiol ocorreu em ~536 Ma, durante o resfriamento.



Figura 45 – ~536 Ma Reativação de Zonas de Cisalhamento pretéritas durante o Ciclo Brasiliano. Ocorrência de falhas transcorrentes dextrais de direção N-NE e N-NW

Na figura 46 é possível visualizar o atual arcabouço tectônico no limite entre os Domínios Almas Conceição do Tocantins e Cavalcante Arraias, próximo ao município de Natividade, Tocantins.



Figura 46 – Cenário tectônico atual na localidade de Príncipe, Tocantins.

A figura 47 sintetiza o espectro de dados geocronológicos obtidos ao longo dos distintos estudos realizados na região.



Figura 47 – Conjunto de idades relacionadas aos distintos eventos geológicos ocorridos na região de Natividade, Tocantins (Cruz, 2001; Silva *et al.*, 2003, 2005; Dardenne *et al.*, 2009; Siqueira, 2014; Sousa *et al.*, 2014; Fuck *et al.*, 2014)

3.5 CONCLUSÕES

Por meio dessa pesquisa, pode-se chegar a um melhor entendimento dos processos geológicos Paleo-Mesoproterozóicos atuantes nas rochas dos Domínios Almas Conceição do Tocantins e Cavalcante Arraias na região de Natividade, Tocantins. De forma sintetizada, pode-se citar os conhecimentos adquiridos:

i) Domínio Almas Conceição

A Suíte Granodiorítica-Tonalítica Rio do Moleque originou-se a partir de um magmatismo de arco vulcânico intraoceânico em 2342 ± 26 Ma. Baseado em evidências geoquímicas e petrográficas semelhantes, infere-se que a Unidade Hidrotermalito tem como protólito as rochas da SRM. A análise dos núcleos de allanita, revelam alto conteúdo de ETRL e baixa quantidade de ETRP o que pode representar características intrínsecas ao magmatismo dessa suíte. As análises em allanita e titanita da SRM e Unidade Hidrotermalito apresentam anomalias positivas de Eu, indicando acúmulo de plagioclásio na câmara magmática durante a cristalização. Dados U-Pb em titanita indicam um segundo grupo de idades, em torno de 1.65 Ga. Interpreta-se que essa idade está associada a um estágio tectônico tardio relacionado a Tafrogênese Estateriana, que se aproveitou de zonas de cisalhamento pretéritas (e.g., ZC-CA, ZC-SC, ZC-P).

ii) Domínio Cavalcante Arraias

Na Sequência Metavulcanosedimentar Água Suja, a caracterização geoquímica indica a ocorrência de duas populações de titanita (variações no conteúdo de F, OH e Al). O que é condizente com a descrição petrográfica, que aponta para a ocorrência de duas paragêneses no paragnaisse analisado: uma em fácies anfibolito, marcada por hornblenda e de idade 2153 ± 25 Ma; a segunda interpretada como xisto verde, baseada na ocorrência de actinolita. Outros trabalhos atribuiam esse grau metamórfico inferior ao Ciclo Brasiliano durante o Neoproterozóico. Contudo, dados U-Pb desta dissertação indicam que essa população secundária apresenta idade concordante de 2050 ± 53 Ma

iii) Zona de Cisalhamento Cruz das Almas (ZC-CA)

A Zona de Cisalhamento Cruz das Almas (ZC-CA) apresenta importante papel no contexto geotectônico da área de estudo. Pois, representa um limite crustal que separa os Domínios Almas Conceição do Tocantins e Cavalcante Arraias. Interpreta-se que o surgimento desta estrutura se deu através de um estágio tectônico transcorrente tardio entre ~2.15 e ~2.05 Ga. Essa falha, associada as Zonas de Cisalhamento Príncipe (ZC-P) e Santa Clara (ZC-SC) apresentam importante papel no contexto geológico da região, estando associadas a deformação, hidrotermalismo e metamorfismo na região.

CAPÍTULO 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da pesquisa realizada, representada por dados geoquímicos, geocronológicos e petrográficos, há uma contribuição significativa para a evolução do conhecimento geotectônico acerca dos Domínios Almas Conceição do Tocantins e Cavalcante Arraias, pertencentes ao Bloco Natividade Cavalcante.

A metodologia utilizada neste trabalho se mostrou eficiente para os objetivos propostos. Como destaque, pode-se citar a geocronologia U-Th-Pb de titanita através do equipamento LA-ICP-MS. Esse método se mostrou muito eficiente por fornecer meios promissores para obtenção de idades de eventos tectônicos. Apesar da caracterização geocronológica em allanita não ter sido eficaz, o seu detalhamento geoquímico, a partir de análises via EPMA e MEV, se mostrou satisfatório. Assim como nas titanitas da SRM e Unidade Hidrotermalito demonstrando que a composição pode ser um indicador muito útil na definição do ambiente de gênese desse mineral (e.g., ambiente magmático ou hidrotermal).

Plutóns orogênicos podem fornecer importantes dados a cerca de eventos de formação crustal nos ciclos de supercontinentes Paleoproterozóicos. O correto detalhamento geoquímico e geocronológico dos fragmentos crustais Paleoproterozóicos estudados pode ajudar no desenvolvimento de modelos de reconstrução do supercontinente Atlântica.

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, F.F.M. De; Hasui, Y.; Neves, B.B.B. & Fuck, R.A. 1981. Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth Sciences. Rev.* 17:291-317.
- Araujo Filho, J.O. 2000. The Pirineus Syntaxis: an example of the intersection between Brasiliano fold- trust belts in Central Brazil and implications for the tectonic evolution of western Gonwana. Revista Brasileira de Geociências. 30:144:148.
- Armbruster, T.; Bonazzi, P.; Akasaka, M.; Bermanec, V.; Chopin, C.; Gieré, R.; Assbichler, S.H.; Libscher, A.; Menchetti, S.; Pan, Y.; Paesro, M. 2006. Recommended nomenclature of epidote-group minerals Eur. J. Mineral.18, 551-567
- Alvarenga, C.J.S. De; Dardenne, M.A.; Botelho, N.F.; Machado, M.A.; Lima, O.N.B.; Almeida, T. 2006. Relatório Final das Folhas Monte Alegre, Cavalcante e Nova Roma. Programa Geologia do Brasil (PGB/LGB), Convenio UNB/FINATEC/CPRM.
- Anand, R. And Balakrishnan, S. 2011. Geochemical and Sm-Nd isotopic study of titanite from granitoid rocks of the eastern Dharwar craton, southern India. J. Earth Syst. Sci. 120, No. 2, pp. 237–251
- Bingen B.; Demaiffe D.; Hertogen, J. 1996. Redistribution of rare earth elements, thorium, and uranium over accessory minerals in the course of amphibolite to granulite facies metamorphism: the role of apatite and monazite in orthogneisses from southwestern Norway. Geochim Cosmochim Acta 60, 1341-1354
- Bizzi, L.A., Schobbenhaus, C., Vidotti, R.M., Gonc, alves, J.H., 2003. Geologia Tectônica e Recursos Minerais do Brasil. CPRM Serviço Geológico do Brasil, Brasília, 674 p.
- Botelho, N. F.1991. Les ensembles granitiques sublcalins a peralumineux mineralisés en Sn et In de la Sous-province Paranã, État de Goiás, Brèsil. Thèse (Doctorat) Université de Paris VI, França. 344 p
- Botelho, N.F., Pimentel, M.M., 1993. Geocronologia Rb–Sr das fases intrusivas do maciço granítico da Pedra Branca, Província Estanífera de Goiás. Cong. Bras. Geoqíim., 4. Vol. Res.Expand. SBGq, Brasília, pp. 253–254.
- Botelho, N.F.; Fuck, R.A.; Dantas, E.L.; Laux, J.L. & Junges, S.L. 2006. The Paleoproterozoic peralominous Aurumina granite Suite, Goias ans Tocantins Whole rock geochemstry and U-Pb and Sm-Nd isotopic constrain. The Paleoproterozoic Record of the São Francisco Craton.Brazil. IGCP 509, pp. 9-21.
- Boynton W. V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies, In Rare Earth Element Geochemistry. Developments in Geochemistry 2, Chapter 3, Elsevier, pp. 115-1522
- Brandelik, A. 2009. CALCMIN an EXCELTM Visual Basic application for calculating mineral structural formulae from electron microprobe analyses. Computer and Geosciences, Volume 35 Issue 7, p. 1540-1551.

- Bühn, B., Pimentel, M.M., Matteini, M., Dantas, E.L., 2009. High spatial resolutionanalysis of Pb and U isotopes for geochronology by laser ablation multi-collectorinductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS). An. Acad. Bras.Cienc. 81, 1–16.
- Chakhmouradian R.E.P.; Mitchell, R.H. 2003.Titanite in carbonatitic rocks: genetic dualism and geochemical significance. Per. Mineral. 72, Special Issue: Eurocarb, 107-113.
- Corrêa, R.S. Deformação, alteração hidrotermal e mineralização Aurífera associados ao Granito Príncipe, Distrito Aurífero de Natividade, Tocantins. 2014. Dissertação (Mestrado) – Curso de pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília. 98 p.
- Costa L.A.M., Nilson A.A., Vale C.R.O., Marchetto C.L.M., Santos E.L., Meneguesso G., Inda H.A.V., Sterna L.H., Marchetto M., Baptista M.P., Fratin O., Mosmman O., Oliveira T.F., Silva W.G. 1976. Projeto Leste Tocantins/Oeste do São Francisco. Rio de Janeiro, DNPM/CPRM/PROSPEC, Relatório final, 200 p.
- Costa, L.A.M. & Angeiras, A.G. 1971. Geosynclinal Evolution in the Epi-Baikalian Plataform of Central Brazil: Geol.Rund. 60(2): 1024-1050.
- Cruz, E.L.C.C. & Kuyumjian, R.M. 1998. Geology and tectonic evolution of the Tocantins granite- greenstone terrane: Almas-Dianopolis region, Tocantins State, central Brasil. Revista Brasileira de Geociencias, 28(2):173-172.
- Cruz, E.L.C.C., 2001. A gênese e o contexto tectônico da mina Córrego Paiol: umdepósito de ouro hospedado em anfibolito do embasamento da Faixa de Dobra-mentos Brasília. Tese Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Brasília,Brasília, 183 pp.
- Dardenne, M.A., Giustina, M.E.S.D., Sabóia, A.M., Bogossian, J., 2009. Datação geocronológica U–Pb da sequência vulcânica de Almas, Tocantins. In: SBG, Simp.Geol. Centro-Oeste, 11, Anais, 1 CD-Rom.
- Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. An introduction to the rock-forming minerals. 2.ed.Hong Kong: Longman Scientific & Technical, 1992. 696p. p. 223-275
- Enami, M.; Suzuki, K.; Liou, J.G.; Bird, D.K. Al-Fe3 and F-OH substitutions in titanite and constraints on their P-T dependence. Eur. J. Mineral, v.5, p. 219-223, 1993
- Fleischer M And Altschuler Z S 1969 The relationship of the rare-earth composition of the minerals to geological environment; Geochim. Cosmochim. Acta 33 725–732.
- Frost, B.R.; Chamberlain, K.R.; Schumacher, J.C.; Scott, D.J.; Moser, D.E. 2000. Sphene (titanite): phase relations and role as a geochronometer. Chemical Geology, 172: 131-148.
- Fuck, R.A. 1994. A Faixa Brasília e a compartimentação tectônica na Província Tocantins. In: SBG, Simpósio de Geologia do Centro-Oeste, 4, Anais, p. 184-187.
- Fuck, R.A.; Pimentel, M.M.; Soares, J.E.P.; Dantas, E.L. 2005. Compartimentação da Faixa Brasília. In: SBG, Simpósio de Geologia do Centro-Oeste, 9, Anais, p. 26-27.

- Fuck, R.A.; Dantas, E.L.; Pimentel, M.M.; Botelho, N.F.; Nilson, Armstrong, R.; Laux, J.H; Junges, S.L.; Soares, J.E.; Praxedes, I.F.; 2014. Paleoproterozoic crust-formation and reworking events in the Tocantins Province, central Brazil: A contribution for Atlantica supercontinent reconstruction. Precambrian Research 244, 53–74.
- Gabudianu I., Rubatto D., Gregory C. And Compagnoni R. (2009) The age of HP metamorphism in the Gran Paradiso Massif, Western Alps: a petrologic and geochronologic study of a "silvery micaschist". Lithos 110, 98–108.
- Gieré, R. 1990. Hydrothermal mobility of Ti, Zr and REE: examples from the Bergell and Adamello contact aureoles (Italy). Terra Nova 2:60-67
- Gieré, R; Sorensen, S.S. 2004. Alllanite and other REE-rich epidote-group minerals. Reviews in Mineralogy and Geochemistry», Vol. 56, Epidotes, Mineralogical Society of America, Washington. 431-493.

Gindy A.R. 1961. Alllanite from Wadi el Gemal area, eastern desert of Egypt, and its radioactivity. Am Mineral 46, 985-993

- Goodhew, P.J., Humphreys, F.J. 1988. Electron Microscopy and Analysis. Taylor & Francis Ltd, 4 Hohn Street, London.
- Gorayeb, P. S. S.; Costa, J. B. S.; Lemos, R. L.; Gama Junior, T.; Bemerguy, R. L.; Hasui, Y. 1988. O Pré-Cambriano da Região de Natividade-GO. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v. 18, n.4, p. 391-397.
- Green, T. H.; Pearson, N. J. 1987. An experimental study of Nb and Ta partitioning between Tirich minerals and silicate liquids at high pressure and temperature; Geochim.Cosmochim. Acta 51 55–62.
- Gregory, C.J.; Rubatto, D.; Hermann, J.; Berger, A.; Engi M. 2012. Alllanite behavior during incipient melting in the southern Central Alps. Geochimica et Cosmochimica Acta 84, 433–458
- Gromet L.P.; Silver L.T. 1983. REE distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications; Geochim. Cosmochim. Acta 47 925–939.
- Harlov, D.; Tropper, P.; Seifert, W.; Nijland, T.; Forster, H.J. 2006. Formation of Al-rich titanite (CaTiSiO4O–CaAlSiO4OH) reaction rims on ilmenite in metamorphic rocks as a function of H2O and fO2. Lithos 88, 72–84.
- Heaman, L. & R. Parrish, 1991, "U-Pb Geochronology of Accessory Minerals," chapter 3 in L. Heaman and J.N. Ludden, *Applications of Radiogenic Isotope Systems to Problems in Geology*, Short Course Handbook, v. 19.
- Heaman, L. M. 2009. The application of U–Pb geochronology to mafic, ultramafic and alkaline rocks: an evaluation of three mineral standards. *Chem. Geol.* 261, 43-52.
- Horstwood, M.S.A., Foster, G.L., Parrish, R.R., Noble, S.R., Nowell, G.M., 2003. Common-Pb corrected in situ U–Pb accessory mineral geochronology by LA-MC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 18 (8), 837–846.

- Hickling et al. 1970, p. 1878. Hickling, N.L., Phair, G. Moore, R. & Rose, H.J. 1970. Boulder Creek batholith, Colorado, Part I: Alllanite and its bearing upon age patterns: Geol. Soc. Amer. Bull. 81, 1973-1994
- Jackson, S.E.; Pearson, N.J.; Griffin, W.L.; Belousova, E.A. 2004. The application of laser ablationinductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology. Chemical Geology, 211, 47-69.
- JEOL Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) JXA-8230 Guide. Disponível em: >http://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/xm/862_en.pdf< Acesso em: 16 de maio de 2014.
- Kane P.F., Larrabee F. 1974. Characterization of Solid Surface, New York: Plenium Press.
- Lacerda Filho, J. V. 1999. Geologia e Recursos Minerais do Estado de Goias e Distrito Federal. Goiania: CPRM/SMET-GO, v. 250. 176p.
- Liferovich, R.P.; Mitchell, R.H. 2005. Composition and paragenesis of Na-, Nb- and Zr-bearing titanite from Khibina, Russia, and crystal-structure data for synthetic analogues, The Canadian Mineralogist Vol. 43, pp. 795-812
- Ludwig, K.R. 2003 User's Manual for Isoplot/Ex v. 3.00. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. BGC Special Publication 4, Berkeley, 71 pp.
- Maliska, A.M. 2012. Manual de Microscopia Eletrônica de Varredura. 2012. Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens LEMAI Universidade Federal de Santa Catarina USFC, Dpto. De Engenharia Mecânica, p.97
- Marini, O. J.; Botelho N. F. 1986 A província de granitos estaníferos de Goiás. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v. 16, p. 119-131.
- Markl, G., Piazolo, S., 1999. Stability of high-Al titanite from lowpressure calcsilicates in light of fluid and host-rock composition. Am. Mineral. 84, 37–47.
- Moore B. 1963. Geological reconnaissance of the southwest corner of the Maranhao Basin. Relatorio n. 1854, PETROBRAS/ DEPEX, RJ.
- Pal, C. D., Chaudhuri, T., Mcfarlane, C. Mukherjee, A., Sarangi , A.K.. 2011. Mineral Chemistry and In Situ Dating of Alllanite, and Geochemistry of Its Host Rocks in the Bagjata Uranium Mine, Singhbhum Shear Zone, India—Implications for the Chemical Evolution of REE Mineralization and Mobilization. Society of Economic Geologists, Inc. Economic Geology, v. 106, pp. 1155–1171
- Petri'K I., Broska I., Lipka J. And Siman P. 1995. Granitoid allanite-(Ce) substitution relations, redox conditions and REE distributions (on example of I-type granitoids, Western Carpathians, Slovakia). Geol. Carpathica 46, 79–94.
- Pimentel, M.M., Heaman, L., Fuck, R.A., Marini, O.J., 1991. U–Pb zircon geochronology of Precambrian tin-bearing continental-type acid magmatism in Central Brazil. Precambrian Research 52, 321–335.

- Pimentel, M.M.; Fuck, R.A.; Botelho, N.F. 1999. Granites and the geodynamic history of the neoproterozoic Brasília belt, Central Brazil: a review. Lithos 46, 463–483
- Putnis, A. 2002. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. Mineralogical Magazine, 66(5), 689-708.
- Putnis, A. 2009. Mineral replacement reactions. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 70 (1): 87-124.
- Queiroz, J. P. C. Geologia e mineralização aurífera da área de Chapada-TO. 2001. Dissertação (Mestrado) Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica,Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém. 118 p.
- Ragland, P. C. 1989. Basic analytical petrology (Oxford: Oxford University Press) 369 pp.
- Reed, S. J. B. 1996. Electron microprobe analisys and scanning electron microscopy in geology. Cambridge University Press 201 p.
- Romer R. L. & Siegesmund S. 2003. Why allanite may swindle about its true age. Contrib. Mineral. Petrol. 146, 297–307.
- Saboia, A. M. O vulcanismo em Monte do Carmo e litoestratigrafia do grupo Natividade, estado de Tocantins. 2009. 96 f. Dissertação (Mestrado em Geociências)–Universidade de Brasília, Brasília.
- Sallet, R. 1988. Etude perologique et metallogenique d` un secteur du District à fluorine de Santa Catarina - Brésil. Paris: Universidade de Paris VI. 233p. Tese de Doutorado.
- Scherrer, N.C.; Engi, M.; Gnos, E.; Jakob, V. & Leichti, A. 2000. Monazite analisys: from sample preparation to microprobe age dating and REE quantification. Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 80. 93-105.
- Shikazono, N. 1984. Compositional variations in epidote from geothermal areas. Geochemical Journal, 18:181-187
- Silva W.L., Kotschoubey B., Lafon J.M., Gallarza M.A. 2003. Corpo andesiticoNeoproterozoico intrusivo no Grupo Natividade: indicio de magmatismo brasiliano no extremo norte da zona externa da Faixa Brasilia - região de Natividade, sudeste do Estado do Tocantins. In: SBGq, IX - Congresso Brasileiro de Geoquimica, Belém, Pará, Brasil, Resumos Expandidos, p. 779-783.
- Silva, W.L., Kotschoubey B., Gallarza, M.A. 2005. Grupo Natividade e Grupo Arai: correlatos, mas diacronicos. In: SBGq, X Congresso Brasileiro de Geoquimica e II Simposio de Geoquimica dos Paises do Mercosul, Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, Anais, CDROM.
- Simonetti, A., Heaman, L.M., Chacko, T., Banerjee, N.R., 2006. In situ petrographic thin section U–Pb dating of zircon, monazite, and titanite using laser ablation-MC-ICPMS. International Journal of Mass Spectrometry 253 (1–2), 87–97.
- Smith M.P.; Henderson P.; Jeffries T. 2002. The formation and alteration of alllanite in skarn from the Beinn an Dubhaich granite aureole, Skye. Eur J Mineral 14, 471-486

- Speer, J.A. & Gibbs, G.V. 1976. The crystal structure of synthetic titanite, CaTiOSiO4, and the domain textures of natural titanites. Am. Mineral. 61, 238-247.
- Sorensen, S.S. 1991. Petrogenetic signifi cance of zoned allanite in garnet amphibolites from a paleo-subduction zone: Catalina Schist, southern California. Am Mineral 76, 589-601
- Sousa, I.M.C.; Giustina, M.E.S.D; Oliveira, C.G.; Dantas, E.L. 2014. The Tectonic evolution of the northernmost part of the Brasília Belt Basement: constraints from geochemistry, Nd isotopic data and U-Pb LA-ICP-MS zircon ages of the Natividade Domain, Tocantins. In: IX South American Symposium on Isotope Geology, São Paulo, Brasil. Abstract, p.171.
- Stacey J. S.; Kramers J. D. 1975. Approximation of terrestrial lead evolution by a two-stage model. Earth Planet. Sci. Lett. 26, 207–221.
- Taylor, M. & Brown, G.E. 1976. High-temperature structural study of the P21/a ↔ A2/a phase transition in synthetic titanite, CaTiSiO5. Am. Mineral. 61, 435-447.
- Thermo Finnigan. 2003. Finnigan Neptune Hardware Manual. Product Marketins Thermo Electron Corporation, Bremen, Germany
- Trabalho Final (TF) de Graduação, Mapeamento Geológico 1:50.000 da região de Natividade, Tocantins.. 2012. Oliveira, C.G.; Nassau, G.F.; Oliveira, F.V.; Teles, M.G.;
 Macedo, H. Junior, D.F.; Filgueiras, B.C.; Bernardes, R.B; Torres, S.B.; Hanna, M.D.; Sousa, I.M.C; Silva, P. H. M.; Nascimento, A.C.A; Rolim, J.A.; Saldanha, D.O.; Cardoso, W.; Ferreira, K.C.; Rezende, E.S.; Sousa, L.A.; Corrêa, R.S.; Matos, D.R.; Camilo, M.A. 2012. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília.
- Troitzsch, U., Ellis, D.J., 2002. Thermodynamic properties and stability of AlF-bearing titanite CaTiOSiO4–CaAlFSiO4. Contrib.Mineral. Petrol. 142, 543–563.
- Wood SA (1990) The aqueous geochemistry of rare earth elements and yttrium. 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturated water pressure. Chem Geol 88:99-125
- Wing B. N., Ferry J. M., and Harrison T. M. 2003. Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: Petrology and geochronology. Contrib. Mineral. Petrol 145, 228–250.
- Xirouchakis, D., Lindsley, D.H., Frost, R.B., 2001. Assemblages with titanite (CaTiOSiO4), Ca-Mg–Fe olivine and pyroxenes, Fe–Mg–Ti oxides, and quartz: Part II. Application. Am. Mineral. 86, 254–264.

ANEXOS

	Análises								
UNIDADE	#	AMOSTRA	PETROGRAFIA	EPMA	MEV	GEOCR. U-Pb	Ε	N	
	1	VIII-60	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	225444	8681646	
SUÍTE	2	NAT-2013-01	SIM	SIM	SIM	SIM	217016	8685029	
RIO DO MOLEQUE	3	IX-2A	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	212103	8677842	
	4	VIII-P-102	SIM	SIM	NÃO	NÃO	215452	8685832	
ÁGUA SUJA	5	IX-7	SIM	SIM	SIM	SIM	208190	8677068	
	6	VIII-31	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	221933	8683886	
	7	IX-134	SIM	SIM	NÃO	NÃO	215790	8679834	
UNIDADE	8	VIII-P-97	SIM	SIM	NÃO	NÃO	215191	8683442	
HIDROTERMALITO	9	X-80	SIM	SIM	NÃO	NÃO	215789	8679814	
	10	IX-123	SIM	SIM	NÃO	NÃO	213686	8677874	
	11	PR-5-MC	SIM	NÃO	SIM	NÃO	215800	8679890	

Tabela 9 – Amostras utilizadas na pesquisa e respectivas coordenadas UTM (Zona 23L, DATUM WGS 84).