

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**

**MURILO HENRIQUE TAQUES CAMARGO**

**ANÁLISE QUÍMICA E POR CATODOLUMINESCÊNCIA EM CARBONATOS  
DE MÁRMORES E BRECHAS HIDROTERMAIS DA FORMAÇÃO ÁGUA  
CLARA NA MINA RIO BONITO – CAMPO LARGO (PR)**

**CURITIBA  
2019**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

MURILO HENRIQUE TAQUES CAMARGO

**ANÁLISE QUÍMICA E POR CATODOLUMINESCÊNCIA EM CARBONATOS  
DE MÁRMORES E BRECHAS HIDROTERMAIS DA FORMAÇÃO ÁGUA  
CLARA NA MINA RIO BONITO – CAMPO LARGO (PR)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Curso de Geologia da Universidade Federal do  
Paraná como requisito à obtenção de título de  
Bacharel em Geologia.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristina Valle Pinto-Coelho  
Coorientadora: Janaína Pereira Duarte

**CURITIBA  
2019**

## AGRADECIMENTOS

Sou grato primeiramente a meus pais, Luiz e Margarete, pelo apoio e confiança desde o início dos ensinamentos. Este trabalho jamais seria possível sem a confiança e incentivo de vocês;

Especialmente à Marcella, pelos momentos de carinho, apoio e, principalmente, pela paciência. Nossas diversas discussões acadêmicas são sempre produtivas e me fazem evoluir ao longo dos anos;

Agradeço profundamente à minha orientadora Cristina, por compartilhar seu conhecimento de forma incansável e atenciosa, contribuindo imensamente para minha formação. Obrigado pela amizade e pelo exemplo de ética.

À ANP e PETROBRAS por todo apoio e incentivo à pesquisa, fundamental para o desenvolvimento do país. Em especial ao geólogo Eduardo Roemers-Oliveira pelo profissionalismo e incentivo ao longo do desenvolvimento do projeto TRD, ao qual este trabalho foi vinculado;

À minha família pelo apoio em todos os momentos difíceis e pelas alegrias divididas: Olimpio (*in memoriam*), Isabelle, Maria Otília, Anna, Sérgio, João Victor e Tassiana;

Aos meus amigos: André, Rafaela, Leonardo e Bruna. Obrigado pela companhia, amizade, por compartilharem seus momentos e enriquecerem os últimos cinco anos;

Ao Centro de Microscopia Eletrônica pela atenção e competência na realização das análises, em especial ao Deonir, pela eficiência e profissionalismo durante a aquisição dos dados;

Ao Engenheiro de Minas Osvaldo Lameiras Claus, da Companhia de Cimentos Itambé, pela liberação do acesso à Mina Rio Bonito, e pela atenção dada às visitas de campo;

Ao LAMIR pela autorização e realização das análises;

À UFPR e aos professores do Departamento de Geologia pela atenção e contribuição para meu crescimento profissional e acadêmico nestes anos. Obrigado por apresentarem esta ciência fascinante que estuda o nosso planeta.

## RESUMO

Análises por MEV-EDS, e catodoluminescência (CL) em cristais de carbonatos de mármore calcítico e brechas hidrotermais da Mina Rio Bonito (MRB) mostraram padrões distintos de distribuições elementares e diferentes causas de luminescência. Inserida na Formação Água Clara, a MRB apresenta uma exposição variada de litotipos, que sob análise ao microscópio óptico sugerem diversos tipos texturais de carbonatos. Nos mármore calcíticos são observadas as fases (Cal1) e duas fases de preenchimento (Cal2 e Cal2 $\beta$ ), além de cristais de fluorita disseminados e ao longo de fraturas. As mesmas fases são válidas para a brecha calcítica que, ainda apresenta cristais de quartzo detrítico na matriz. Para a brecha dolomítica, foram identificadas ao menos cinco fases distintas de carbonatos: (I) dolomita de substituição (Ds) que ocorre nos fragmentos das brechas; (II) dolomita de preenchimento 1 (Dp1) que ocorre comumente nas bordas dos fragmentos; (III) dolomita de preenchimento 2 (Dp2) em baixas porcentagens modais; (IV) dolomita de preenchimento 3 (Dp3) aparentemente desenvolvida a partir de Dp1, com hábito em ponta-de-lança frequente e; (V) calcita de preenchimento 3 (Cal3) de preenchimento tardio. Além das fases carbonáticas, ocorrem cristais de quartzo nas brechas dolomíticas, aparentemente de uma fase correspondente a Cal3. Sob análise por CL, a fase Cal1 apresenta tons em amarelo, vermelho e azul violáceo, correspondentes ao Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Ce<sup>3+</sup>, respectivamente. As fases Cal2 e Cal2 $\beta$  têm tons de amarelo correspondentes ao Mn<sup>2+</sup>, embora a fase Cal2 mostre tons localmente azul-violáceos, correspondentes ao íon CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Os cristais de Ds têm luminescência vermelha, sem correspondência aos picos entre 387 e 467nm, na literatura, enquanto a fase Dp1, vermelha, foi atribuída ao Fe<sup>3+</sup>. A fase Dp2 varia de amarelo a vermelho e tem como elementos ativadores Mn<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, respectivamente. A fase Dp3 tem borda vermelha e núcleos laranja a laranja avermelhados, atribuídos ao Fe<sup>3+</sup> e, Mn<sup>2+</sup>, respectivamente. A última fase de preenchimento carbonático (Cal3) mostra tons amarelos, localmente azuis violáceos que são correspondentes ao Mn<sup>2+</sup> e ao Ce<sup>3+</sup>, respectivamente. As fases de quartzo e fluorita são azuis e, têm como causas de luminescência: defeitos intrínsecos e Ce<sup>3+</sup>, respectivamente. Quimicamente, sob análise ao MEV-EDS, com exceção da fase Dp1, as fases dolomíticas (Ds, Dp2 e Dp3) apresentam altos teores de MgO e FeO, assim como a fase Cal1 dos mármore calcíticos, entre 2 e 7%<sub>opeso</sub>. Por outro lado, fases Dp1 e Cal3, Cal1 e Cal2 da brecha calcítica, e Cal2 do mármore calcítico, apresentam baixos teores de MgO e FeO, inferiores a 1%<sub>opeso</sub>. Sob análises pontuais, foram identificadas partículas de Au, Ag, Cu nas fases Cal1, Cal2, Dp1 e Dp3, além de Pd, identificado em análises gerais. As prováveis fontes para estes metais são: (I) Granito Passa Três, mineralizado em Au e localizado a cerca de 4km da MRB e/ou; (II) Diques de diabásio da Província Magmática do Paraná.

**Palavras chave:** MINA RIO BONITO, DOLOMITIZAÇÃO, CATODOLUMINESCÊNCIA.

## ABSTRACT

Chemical analyses by MEV-EDS and cathodoluminescence (CL) in crystals of carbonates in calcitic marble and hydrothermal breccia of Rio Bonito Quarry (RBQ) show distinct patterns of elements distribution and different causes of luminescence. Inserted in Água Clara Formation the RBQ presents a varied exposition of lithotypes that under optical microscope analysis suggests different textural types of carbonates. In calcitic marble, it is observed the phase Cal1 and two filling phases (Cal2 and Cal2 $\beta$ ), as well as fluorite crystals disseminated along fractures. The same phases from calcitic marble are valid for the calcitic breccia that presents detrital crystals of quartz in the matrix. To the dolomitic breccia were identified at least five types of carbonates: (I) dolomite of substitution (Ds) that occurs on the fragments; (II) dolomite of filling 1 (Df1) that usually occurs on the bordering the fragments; (III) dolomite of filling 2 (Df2) in low modal percentages; (IV) dolomite of filling 3 (Dp3) apparently developed from Df1 and usually presenting spearhead shape and; (V) calcite of filling 3 (Cal3) from a late stage of filling. Also, in these carbonatic phases crystals of quartz occur in dolomitic breccia, apparently corresponding to the third filling phase Cal3. Under CL analysis Cal1 presents tones in yellow, red and violet-blue, corresponding to Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Ce<sup>3+</sup>, respectively. The phases Cal2 and Cal2 $\beta$  have the same yellow tone corresponding to the Mn<sup>2+</sup>, although phase Cal2 shows, locally, tones in blue that correspond to the ion (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>. Crystals of Ds have red luminescence without correspondence to peaks at 387 and 467nm describe in the literature, while Dp1 phase is red with a correspondence to the Fe<sup>3+</sup>. The phase Dp2 varies from yellow to red and has Mn<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> as activating elements, respectively. The last carbonatic phase of filling (Cal3) shows yellow tones, locally violet-blue that correspond to Mn<sup>2+</sup> and the Ce<sup>3+</sup>, respectively. Quartz and fluorite phases are blue and have as a cause of luminescence: intrinsic defects and Ce<sup>3+</sup>, respectively. Chemically, under MEV-EDS analysis, with exception of phase Dp1, the dolomitic phases (Ds, Dp2, and Dp3) present high contents of MgO and FeO as phase Cal1 in calcitic marbles, varying between 2 and 7%<sub>weight</sub>. On the other hand, phases Dp1 and Cal3 from dolomitic breccia, Cal1, and Cal2 from calcitic breccia and Cal2 from the calcitic marble present low contents of MgO and FeO, below 1%<sub>weight</sub>. Under punctual analyses were identified particles of Au, Ag and Cu in phases: Cal1, Cal2, Dp1, and Dp3, beyond of Pd disseminated and identified in general analyses. As probable sources to these metals are: (I) Passa Três Granite, mineralized in Au and located about 4km from RBQ and/or; (II) Diabase dikes from Magmatic Province of Paraná.

**Keywords:** RIO BONITO QUARRY, DOLOMITIZATION, CATHODOLUMINESCENCE.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	7
2. LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO.....	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1 CONTEXTO GEOLÓGICO-GEOTECTÔNICO .....	8
3.1.1 Geologia Local .....	12
3.2 DOLOMITIZAÇÃO .....	14
3.3 CATODOLUMINESCÊNCIA .....	15
3.4 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (MEV-EDS).....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	17
5. RESULTADOS.....	19
5.1 ASPECTOS PETROGRÁFICOS.....	19
5.1.1 Mármore Calcítico .....	19
5.1.2 Brechas Calcíticas .....	21
5.1.3 Brechas Dolomíticas .....	22
5.2 CATODOLUMINESCÊNCIA .....	26
5.2.1 Mármore Calcítico .....	26
5.2.2 Brechas calcíticas .....	26
5.2.3 Brechas dolomíticas.....	27
5.3 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (MEV-EDS).....	31
5.3.1 Mármore calcítico .....	32
5.3.2 Brechas calcíticas .....	32
5.3.2 Brechas dolomíticas.....	34
6. DISCUSSÃO .....	36
7. CONCLUSÕES.....	39
8. REFERÊNCIAS.....	40

## 1. INTRODUÇÃO

Rochas carbonáticas são potenciais alvos para prospecção de petróleo, em virtude da grande importância como fontes armazenadoras de hidrocarbonetos. Graças a este interesse, é necessário seu estudo para caracterização dos fluidos de geração multifásica de minerais carbonáticos sedimentares, metamórficos e hidrotermais (Warren, 2000; Swart et al., 2005).

Desde o início do uso da catodoluminescência (CL) na década de 1960, o método adquiriu importância na Geologia. Ao longo destes últimos 50 anos, os estudos avançaram consideravelmente e se diversificaram, com destaque para estudos de quartzo e carbonatos, além da diagênese de rochas sedimentares (Boggs Jr. e Krinsley, 2006).

Em carbonatos, o  $Mn^{2+}$  é considerado o principal íon ativador da CL, junto de Elementos Terras-Raras trivalentes, por outro lado, o  $Fe^{2+}$  é um inibidor de CL em carbonatos. Porém, a identificação do íon  $Mn^{2+}$  através da CL em dolomitas é problemática, uma vez que este íon pode ocupar sítios dos íons  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ , o que não acontece com a calcita, facilitando a identificação do íon (Richter et al., 2003).

O objetivo geral deste trabalho é a caracterização de carbonatos em mármore e brechas hidrotermais, provenientes da Mina Rio Bonito (MRB), em Campo Largo (PR). Os objetivos específicos são: (I) determinar tipos texturais de carbonatos em mármore e brechas; (II) identificar elementos ativadores e inibidores de CL nestes carbonatos; (III) caracterizar a composição química das fases carbonáticas. Para isso, foi definido um conjunto de 11 amostras para descrição petrográfica, das quais 6 amostras foram analisadas, por MEV- EDS e CL, sendo 4 brechas hidrotermais e 2 mármore calcíticos.

Para se atingir os objetivos acima foram utilizadas as seguintes técnicas: (I) microscopia óptica em luz transmitida para descrição das fases carbonáticas e definição de tipos texturais; (II) catodoluminescência acoplada ao microscópio óptico para imageamento das fases carbonáticas; (III) catodoluminescência acoplada ao microscópio eletrônico para identificação dos elementos ativadores e inibidores de CL; (IV) análise química semiquantitativa por meio de MEV-EDS para caracterização da composição química das fases carbonáticas.

## 2. LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO

A área alvo deste trabalho, a MRB, está situada no município de Campo Largo (PR), a cerca de 55km da capital paranaense (Figura 1). A principal via de acesso é a BR 277, também conhecida como “Rodovia do Café”, que liga Curitiba ao município de Ponta Grossa (PR). A 32km a noroeste do município de Campo Largo situa-se a fábrica da Companhia de Cimentos Itambé, proprietária da MRB, e em estrada secundária com revestimento de concreto, após cerca de 22km, atinge-se a mina.



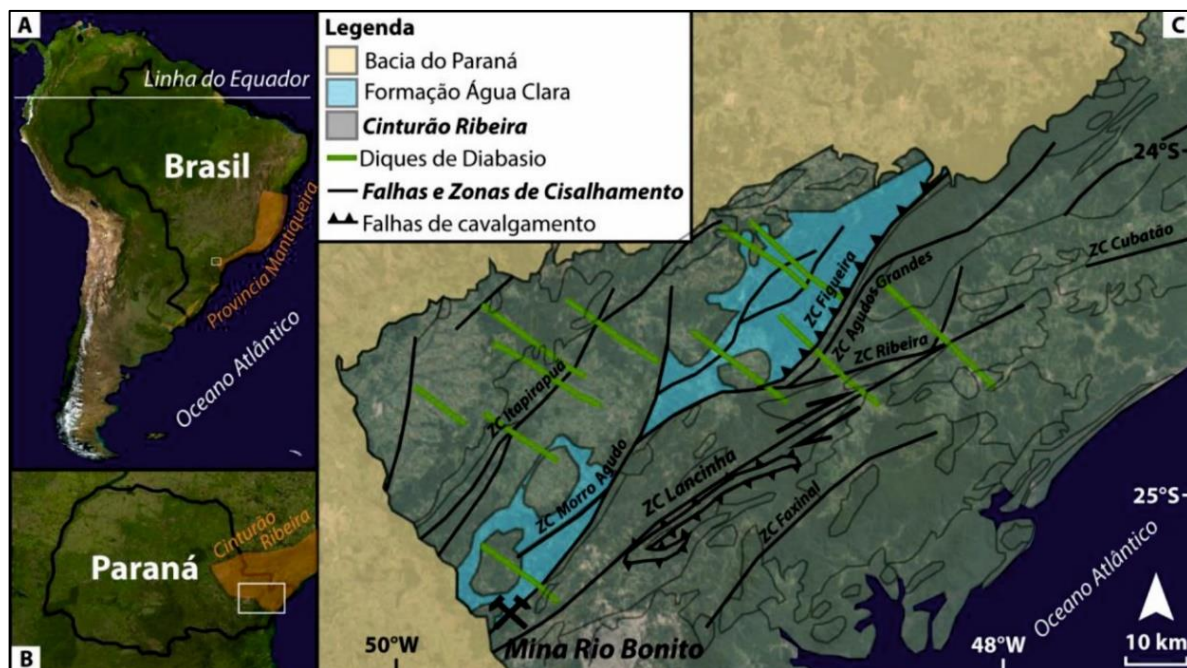
**Figura 1.** Figura de localização da Mina Rio Bonito – Campo Largo (PR).

Fonte: Pinto-Coelho et al. (2019a).

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 CONTEXTO GEOLÓGICO-GEOTECTÔNICO

A MRB está localizada na porção central da Província Mantiqueira (Figura 2), desenvolvida durante o ciclo Brasileiro, composta pelos terrenos Apiaí, São Roque e Embu. Unidades metassedimentares aflorantes a sudeste do Terreno Apiaí foram inicialmente englobadas na classificação de Grupo Açungui, porém, atualmente esse grupo está sendo considerado como formado por três megassequências estratigráficas discordantes (Fiori, 1990).



**Figura 2.** Contexto geotectônico regional. **A** – Extensão da Província Mantiqueira do Sul da Bahia, ao Uruguai. **B** – Porção Central da Província Mantiqueira, onde aflora o Cinturão Ribeira no leste do estado do Paraná. **C** – Localização da Mina Rio Bonito, com destaque para a Formação Água Clara. O polígono em branco em (A) e (B), corresponde à área de estudo, em (C). Mapa geológico segundo Camapanha et al. (2008) e Lopes (2008). Fonte: Pinto-Coelho et al. (2019a).

Estas megassequências englobam faixas orientadas NE-SW, controladas por zonas de cisalhamento. A unidade basal e metavulcanossedimentar corresponde à Formação Perau, constituída por quartzitos, mármores, rochas calciossilicáticas, xistos grafitosos, cálcio-filitos, formações ferríferas bandadas, com intercalações de basaltos toleíticos subalcalinos (Fiori, 1990).

A Formação Votuverava, considerada uma extensa unidade turbidítica, representa o topo das sequências metavulcanossedimentares e é composta por metarritmitos, metassiltitos, metarenitos e filitos grafitosos, localmente, ocorrem metaconglomerados, anfibolitos, turmalinitos, formações ferríferas bandadas e gonditos (Fiori, 1991; Fiori, 1992).

A Formação Água Clara, na porção norte, apresenta caráter essencialmente carbonático, com litotipos representados por mármores, rochas calciossilicáticas, cálcio-filitos, quartzitos e metacherts, associados a anfibólio-xistos, granada-clorita-biotita xistos, metatufos básicos e intermediários e anfibolitos. A formação é limitada a oeste pelo batólito Três Córregos, enquanto o contato a leste (com rochas da Formação Votuverava) se dá pela Zona de Cisalhamento de Morro Agudo (Fiori, 1990; Fiori, 1994).

Essas sequências neoproterozoicas representam sucessões carbonáticas plataformais, com zonas de cisalhamento laterais. Na porção N-NW, encontra-se o Grupo Itaiacoca, limitado por sedimentos paleozoicos da Bacia Sedimentar do Paraná e pelo batólito Três Córregos. Nesse grupo afloram metassiltitos, metarritmitos, filitos e metavulcânicas na porção basal, sobrepostos por quartzitos ortoderivados e metadolomitos. Na porção sul, localiza-se o Grupo Capiru, com três conjuntos litológicos: filitos e quartzitos; mármores estromatolíticos e brechas intraformacionais, com filitos e quartzitos subordinados (Fiori, 1991; Fiori, 1994).

A implantação da bacia Açungui teve início durante o Neoproterozoico, por volta de 1,0 – 0,8 Ga, sobre margem litosférica adelgada. Os depósitos basais evidenciam atividade glacial, gradando a sequências turbidíticas de águas profundas. Mármores estromatolíticos do Grupo Capiru, evidenciam um ambiente marinho raso em condições quentes, com maior atividade biológica. Uma consequente estabilidade tectônica gerou subsidência na bacia, com a deposição de pacotes carbonáticos espessos e intercalações de quartzitos e filitos, caracterizando variações no nível do mar. Por fim, entre 650-700 Ma ocorreu o fechamento da bacia (Fiori, 1990; Fiori 1994).

Os sedimentos carbonáticos foram durante o Neoproterozoico/Paleozoico, litificados, metamorfisados, recristalizados e submetidos a dobramentos e falhamentos. Entre 650-700 Ma ocorreram eventos magmáticos representados por batólitos graníticos e granodioríticos (Três Córregos e Cunhaporanga), seguidos por suítes quartzo-monzoníticas (600 Ma) e sienograníticas (550 Ma). Uma última fase, pós-orogênica (480-550 Ma) é representada por intrusões graníticas de caráter alcalino a peralcalino. Na região de estudo, esta fase é representada pelo granito Passa Três, quartzo sienítico de filiação híbrida crosta-manto (Soares & Gois, 1987).

Durante o Cambro-Ordoviciano ocorre a estabilização da área e deposição da Formação Camarinha, composta por conglomerados, brechas, arenitos, siltitos e ritmitos imaturos, característicos de leques progradantes e retrogradantes de ambientes costeiros (Fiori, 1994).

Por fim, novos eventos tectônicos e magmáticos afetam a região durante o Eo-Cretáceo, formando intrusões de diques básicos, pertencentes à Província Magmática do Paraná, a partir da reativação de falhas pré-existentes e geração de novos falhamentos de direção preferencial noroeste.

O intenso tectonismo, produto do fechamento da bacia sedimentar, é indicado por vastos cavalgamentos, originados pela colisão continente - arco - continente. Durante o estágio final da colisão continental e fechamento da bacia de retroarco, ocorreram dobramentos, falhamentos transcorrentes e/ou rotação horizontal de blocos. A falha transcorrente de maior expressão regional é a Lancinha, associada a falhas antitéticas (N-20W), sintéticas (N60-80E), empurrões e dobras (N30-40E). Corpos graníticos tiveram seu alojamento favorecido pela movimentação de falhas transcorrentes, em dobras escalonadas, por volta de 550 Ma (Fiori, 1994).

Segundo Fiori *et al.* (1987) e Fiori (1992 e 1994), o Grupo Açungui teve sua evolução estrutural condicionada a três eventos deformacionais, definidos como: Sistema de Cavalgamento Açungui (SCA), Sistema de Dobramento Apiaí (DAS) e Sistema de Transcorrência Lancinha (STL).

O SCA constitui a primeira fase deformacional do Grupo Açungui, caracterizado pela presença de zonas de cavalgamento responsáveis pela produção de planos de foliação S1 e S2 (pares S-C e S-S), dobras-falhas e falhas de cavalgamento, estiramento mineral, entre outras. Esse sistema gerou aloctonia no Grupo Açungui, recortando-o na forma duplex e movimentando fatias tectônicas em sentido contrário ao movimento principal das falhas cavalgantes, que configuram zonas de intensa deformação (Fiori, 1992).

O SDA, caracterizado como segunda fase de deformação, redobrou estruturas anteriores, produzindo dobras com eixos sub-horizontais e planos axiais subverticais com predomínio de caimento do eixo para sudeste na Formação Capiru e na porção nordeste da Formação Votuverava (Fiori, 1994).

A terceira fase de deformação, STL, produziu nova compartimentação tectônica na área, recortando-a em blocos tectônicos. Esses blocos foram deslocados em sentido dextral, por centenas de quilômetros. As principais estruturas tectônicas associadas a este sistema são dobras escalonadas, falhas sintéticas e antitéticas, deformação cataclástica e falhas de empurrão menores. Corpos graníticos sin a tardi-orogênicos também são associados ao evento (Fiori *et al.*, 1987; Fiori, 1992).

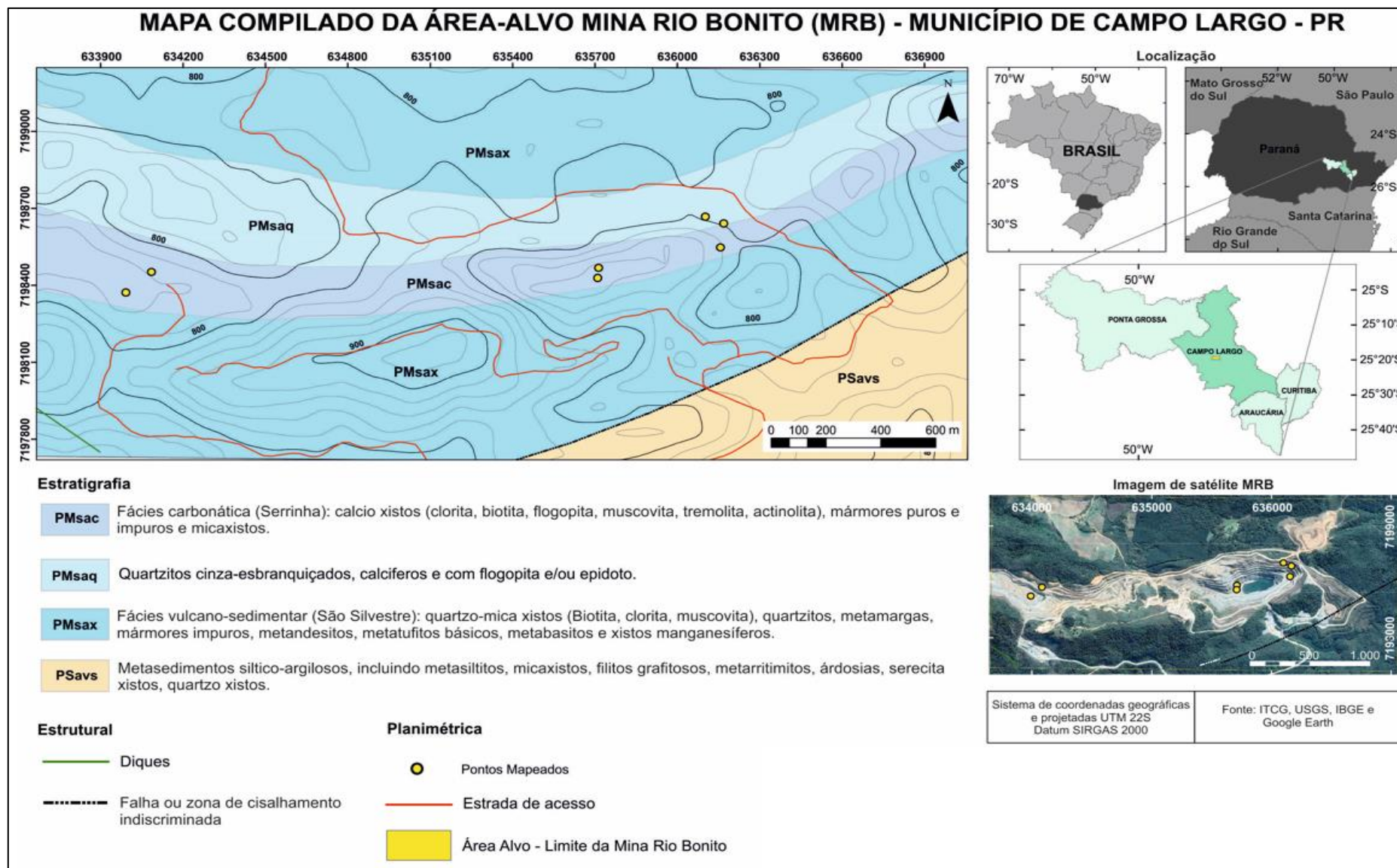
### 3.1.1 Geologia Local

A Formação Água Clara aflora a norte da Falha da Lancinha, com rochas carbonáticas mesoproterozoicas, xistos, metacherts, metatufos, metabasitos, todos metamorfisados em fácies xisto verde, além de anfibolitos e cornubianitos. A MRB, é controlada por zonas de cisalhamento, sendo a Zona de Cisalhamento Morro Agudo, a principal (Figura 3). Atualmente a MRB é dividida em Cava Nova e Cava Antiga, por questões cronológicas de exploração mineral. Nestas cavas afloram mármore calcíticos e dolomíticos, brechas hidrotermais calcíticas e dolomíticas em um *front* de brechação, além de metamargas, rochas metabásicas, diabásio e cornubianitos. O mapa geológico compilado da MRB é mostrado na Figura 4.

Na MRB, as rochas da Formação Água Clara apresentam estruturas primárias, com acamamento sedimentar preservado (S0), paralelo a sub-paralelo à clivagem ardosiana (S1). São constituídas por metamargas e mármore calcíticos, rochas carbonáticas milontizadas (S2), rochas dolomíticas (mármore e brecha) e diques de diabásio com direção NW-SE. A dolomitização que afetou o mármore teve origem em ambiente de soterramento, a partir da circulação de soluções ricas em Mg que percolaram principalmente através de estilólitos e fraturas (Pinto-Coelho, 2007).



**Figura 3.** Principais lineamentos estruturais regionais, com destaque para MRB (Retângulo branco). ZC = Zona de Cisalhamento. Fonte: Pinto-Coelho et al. (2019a).



**Figura 4.** Mapa geológico compilado da Mina Rio Bonito. Fonte: Pinto-Coelho et al. (2019a).

Ao longo das bancadas da face norte ocorre uma faixa com cerca de 60m de extensão, composta principalmente por brechas dolomíticas e, secundariamente por brechas calcíticas, com orientação preferencial N30-70W e disposição oblíqua em relação à foliação S1, em contato abrupto com os mármore calcíticos encaixantes. As brechas hidrotermais caracterizam-se pela presença de fragmentos angulosos a subangulosos, sem orientação preferencial e com textura em zebra local (Pinto-Coelho, 2007).

No interior da MRB identifica-se a zona de cisalhamento Morro Agudo, com aproximadamente 5 m de largura (*damage zone*) associada à Zona de Cisalhamento Lancinha. Esta estrutura ocorre na porção leste da mina, onde milonitizou as rochas carbonáticas, de direção média N70E com mergulhos variando de 50-80 NW, originando intensa deformação e lenticularização das rochas e afetou mármore calcíticos na porção sudeste e metabásicas da porção sul.

### 3.2 DOLOMITIZAÇÃO

A dolomitização é entendida como o processo pelo qual o carbonato de cálcio original é transformado, total ou parcialmente, em carbonato de cálcio e magnésio (Warren, 2000). A única fonte abundante de  $Mg^{2+}$  capaz de formar grandes e extensos volumes de dolomita sedimentar é a água do mar (Land, 1980), com 1.290ppm de Mg e 411ppm de Ca, com razão Mg/Ca = 3,14, enquanto a água doce apresenta razão molar Mg/Ca 0,44, com 4ppm Mg e 15ppm Ca (Warren, 2000). A reação de substituição é definida como:  $2CaCO_3 + Mg^{2+} = CaMg(CO_3)_2 + Ca^{2+}$  (Warren, 2000).

Há quase dois séculos a dolomita tem atraído a atenção de especialistas devido as incertezas de sua origem. Autores como McKenzie (1991) levaram a considerar a dolomitização um problema, onde questões apenas se acumulam ao longo dos anos. A questão central reside no aparente paradoxo causado pela abundância da dolomita em plataformas carbonáticas antigas e a sua escassez em ambientes marinhos modernos. Apesar da água marinha ser atualmente supersaturada em dolomita, esse mineral raramente precipita-se neste ambiente. Além disso, sem a mediação de bactérias, torna-se impossível a precipitação da dolomita em laboratório a temperatura superficial, indicando a necessidade de temperaturas elevadas para sua formação (Gasparrini, 2003; Warren, 2000; Rogers et al., 2004; Usdowski, 1994).

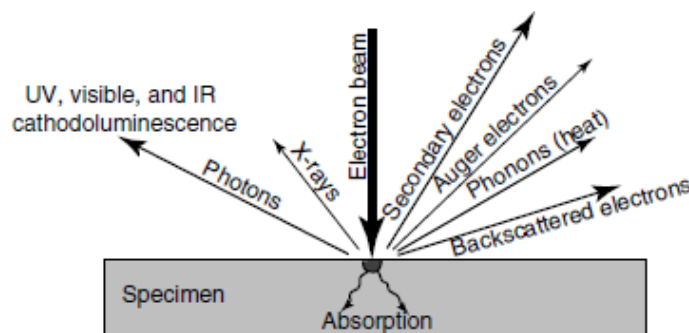
Atualmente, acredita-se que a dolomita primária (precipitação direta) é rara, predominando no registro geológico a dolomita secundária, formada por substituição (Gasparrini, 2003). Para o cimento dolomítico, é amplamente aceito que sua precipitação se dê diretamente a partir de fluidos circulando poros, durante fases diagenéticas iniciais a tardias. De acordo com os diversos modelos de dolomitização disponíveis na literatura, os principais podem ser agrupados em três grandes grupos: (I) dolomitização evaporítica (*sabkha*) e por refluxo de escoamento (*seepage reflux*); (II) dolomitização por mistura de águas meteórica e marinha (*mixing zone*); (III) dolomitização por soterramento (*burial*).

A dolomita de alta temperatura, chamada de dolomita hidrotermal, é atribuída ao modelo de convecção térmica, relacionado à dolomitização por soterramento (*burial*). A origem hidrotermal para esta dolomita é controversa, pois o termo apresenta definições contraditórias (Machel e Lonnee, 2002). De acordo com esses autores, o termo hidrotermal deve ser aplicado apenas se a dolomita se formou em temperaturas superiores às da rocha encaixante durante a dolomitização, independentemente da temperatura original.

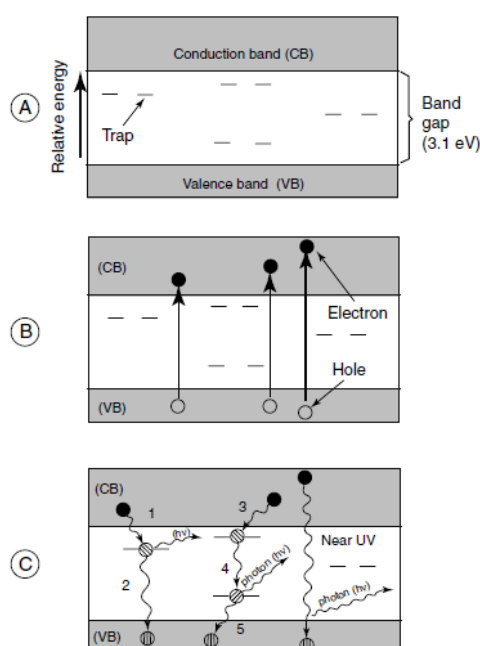
### 3.3 CATODOLUMINESCÊNCIA

A CL se refere à emissão luminescente característica de uma substância, sob bombardeamento de elétrons. Essa interação faz com que elétrons da camada de valência do cristal sejam excitados e passem para camadas de maior energia (camadas de condução). Após perderem essa energia e tentarem retornar à camada inicial, estes elétrons interagem por microssegundos com armadilhas (*traps*) intrínsecas (defeitos cristalinos) ou extrínsecas (elementos-traço) do cristal (Figura 5). Essa interação, em uma camada intermediária às camadas de valência e condução, gera fótons responsáveis pela emissão luminescente, que varia do infravermelho ao ultravioleta (Boggs Jr. & Krinsley, 2006).

No caso de materiais isolantes, como o quartzo e feldspato, ocorre uma zona proibida (*band gap* – Figura 6), onde os elétrons não residem, mas podem atravessá-la. Assim, aplicando-se energia, os elétrons destes minerais são excitados e saltam da camada de valência, para a camada de condução. Ao retornarem à camada inicial, interagem com a zona proibida e armadilhas, emitindo fótons, responsáveis pelo fenômeno da luminescência (Boggs Jr. & Krinsley, 2006).



**Figura 5.** Representação esquemática dos efeitos produzidos pela interação entre a amostra e o feixe de elétrons, em um microscópio eletrônico de varredura. Parte da energia do feixe de elétrons gera raios-X, fótons, liberação de elétrons secundários e de Auger, além de fônons e elétrons retroespalhados. Fonte: Boggs Jr. e Krinsley (2006).



**Figura 6.** Representação esquemática do processo (A; B e C) na geração da catodoluminescência. Fonte: Boggs Jr. & Krinsley (2006).

Nos carbonatos, os íons  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e Elementos Terras Raras (ETR) trivalentes são os principais íons ativadores de luminescência, enquanto o íon  $Fe^{2+}$  o principal inibidor. A ativação de  $Mn^{2+}$  na calcita pode ser reconhecida pela cor em CL variando de amarelo a laranja, correspondendo a uma faixa espectral de 605 a 620nm, enquanto a dolomita apresenta cores variando de amarelo a vermelho, com faixas espectrais de até 656nm, para o mesmo íon. Porém, a identificação de  $Mn^{2+}$  através da CL em dolomitas é problemática, uma vez que este íon pode ocupar sítios do  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ , o que não acontece com a calcita, facilitando a identificação do íon. Vale destacar que estes valores apresentam variações de acordo com o teor destes elementos nas estruturas cristalinas (Richter *et al.*, 2003; Boggs Jr. & Krinsley, 2006).

### 3.4 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (MEV-EDS)

A análise química qualitativa e semiquantitativa nos carbonatos é feita a partir da obtenção de proporções entre cátions e ânions dos cristais, que são posteriormente recalculadas com base no número de ânions. Neste caso, a técnica tem como objetivo principal a determinação de composições químicas dos principais tipos texturais de carbonatos, mostrando variações entre teores de elementos maiores.

A espectroscopia por dispersão de energia (*energy dispersive X-Ray spectroscopy – EDS*) é frequentemente utilizada em estudos de microanálise mineral. O espectrômetro de EDS é comumente acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a técnica utiliza a quantificação da energia de fótons de raios-X emitidos por um material, após bombardeamento por feixes de elétrons. Em seguida, o detector gera a energia dos fótons que recebe, sendo possível traçar um histograma com abscissas (energia dos fótons – keV) e a ordenada com o número de fótons recebidos (contagens). A determinação de um elemento químico com base em seu comprimento de onda característico, ocorre em espectros de raios-X conforme a Lei de Moseley (Mannheimer, 2002; Dedavid et al., 2007).

Quando comparada a outras técnicas, como microsonda eletrônica, a técnica de MEV-EDS mostra precisão semelhante para análises dos 10 componentes químicos maiores (>10% em peso) e menores (1 a 10% em peso). Para elementos inferiores a 1% em peso a microsonda eletrônica apresenta resultados com erros analíticos menores.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A descrição petrográfica foi realizada em 11 amostras, sendo 4 mármore calcíticos, 4 brechas calcíticas e 3 brechas dolomíticas (Tabela 1). As análises em CL (óptica e espectral) e MEV-EDS foram realizadas em 6 destas amostras (2 mármore calcíticos, 2 brechas dolomíticas e 2 brechas calcíticas).

Tabela 1. Tabela de amostras e análises.

<b>Tabela de amostras – Mina Rio Bonito</b>				
<b>Identificação</b>	<b>Litotipo</b>	<b>CL</b>	<b>EDS</b>	<b>Petrografia</b>
<b>MRB 01-04</b>	Mármore Calcítico			X
<b>MRB 05-17</b>	Mármore Calcítico	X	X	X
<b>MRB 06-17</b>	Brecha Dolomítica	X	X	X
<b>MRB 06-26</b>	Brecha Dolomítica	X	X	X
<b>MRB 07-32</b>	Brecha Calcítica	X	X	X
<b>MRB 07-33</b>	Mármore Calcítico			X
<b>MRB 08-38</b>	Brecha Dolomítica			X
<b>MRB 09-39</b>	Mármore Calcítico	X	X	X
<b>MRB 09-45</b>	Brecha Calcítica			X
<b>MRB 19-01</b>	Brecha Calcítica	X	X	X
<b>MRB 19-14</b>	Brecha Calcítica			X

Para conclusão dos objetivos propostos, foram executados os seguintes métodos:

- I. Análise petrográfica por microscopia óptica de luz transmitida O microscópio petrográfico utilizado é OlympusBX60 do Laboratório de Pesquisa em Microscopia (LAPEM) do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná;
- II. Análise por CL óptica em 6 seções delgadas (previamente descritas), com obtenção de imagens de cristais de carbonatos de brechas hidrotermais e mármore, além de fluorita e quartzo. O sistema de CL óptica é do tipo CITL MK5-2, acoplado a um microscópio petrográfico Olympus BX60. Para obtenção de imagens, o sistema funciona sob vácuo a 0,003 mbar, corrente a 1.200mA e tensão a 12kV. A análise em CL óptica foi realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná;
- III. Obtenção de espectros de distribuição de bandas de luminescência em seis seções delgadas, metalizadas com Au durante 15s, em cristais previamente imageados em CL óptica. O sistema de CL é da marca Gatan, modelo Mono CL4mPlus, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6360LV. Para a obtenção dos espectros, foram atribuídos parâmetros

distintos em análises pontuais e de áreas com aumentos de 250 vezes (Tabela 2). O sistema opera sob tensão de 15kV, distância de trabalho de 12mm e as análises foram efetuadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) do Setor de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Paraná;

**Tabela 2.** Parâmetros para análise por CL espectral.

<b>Parâmetros</b>	<b>Leitura da área (x250)</b>	<b>Leitura pontual</b>
<b><i>Tempo por ponto</i></b>	0,1s	1s
<b><i>Stepsize</i></b>	5nm	2nm
<b><i>Comprimentos de onda</i></b>	250-950nm	250-850nm
<b><i>Spotsize</i></b>	64nm	80nm
<b><i>Tensão fotomultiplicadora</i></b>	1125V	1300V

- IV. Determinação das bandas de emissão de luminescência feita a partir da deconvolução dos espectros em curvas gaussianas e obtenção dos picos centrados. O processo é realizado *no software OriginLab Pro 8*. Os cátions ativadores para cada luminescência foram atribuídos a partir do banco de dados elaborado por MacRae e Wilson (2008);
- V. Análises químicas semiquantitativas em EDS foram realizadas em MEV modelo TESCAN VEGA3 LMU, do CME da Universidade Federal do Paraná. Os parâmetros utilizados foram: alto vácuo (>140Pa), tensão de 15kV, janela Bi 15, análises pontuais com tempo de aquisição de 60 segundos, magnificação de 277 vezes e campo de visão de 1000µm. As amostras foram previamente metalizadas em Au durante 15s.

## **5. RESULTADOS**

### **5.1 ASPECTOS PETROGRÁFICOS**

#### **5.1.1 Mármore Calcítico**

Em escala de afloramento, os mármore calcíticos apresentam contato gradacional com metamargas, acamamento primário preservado (S0), definido por diferenças granulométricas e de cor, além de intensa venulação com preenchimentos calcíticos de cor branca a rósea. São as rochas encaixantes das brechas dolomíticas; localmente, ocorrem porções mais escuras, aparentemente onde o aporte sedimentar argiloso foi maior. Dobras em *échelon* são comuns.

As amostras descritas variam de cinza claro a escuro (Figura 7A), localmente castanho avermelhadas, com fragmentos de granulação muito fina (inferior a 1mm) e alta efervescência com HCl (1:10), indicando composição predominantemente calcítica. As vênulas (Figura 7A) são anastomosadas, milimétricas a centimétricas e apresentam direções variáveis, predominantemente paralelas à S<sub>0</sub>, também de alta efervescência ao HCl (1:10), apontando para composição predominantemente calcítica.

Microscopicamente, os mármore calcíticos exibem textura granoblástica, onde o carbonato varia de micrítico (Cal1 – Figura 8A) a microesparítico, anédrico e de turbidez moderada a intensa. O contato entre os cristais é lobado, localmente retilíneo e observa-se foliação S<sub>1</sub> incipiente, definida por cristais estirados, paralelos à foliação S<sub>0</sub>; ocorrem com menor frequência cristais de fluorita de granulação fina, associada a fraturas e dispersa na matriz, além de pirita (amostra MRB 09-39), mica branca, quartzo e opacos (MRB 07-33). A estrutura da rocha é maciça, localmente foliada. Estes carbonatos foram caracterizados como Cal1, com porcentagem modal estimada visualmente em 90%.

Os cristais carbonáticos de preenchimento variam de microesparíticos a esparíticos, apresentam cristais subédricos romboédricos e de turbidez incipiente. O contato entre os cristais é serrilhado e ocorrem feições deformacionais como lamelas de deformação, extinção ondulante e, localmente, *kinks*. Estes carbonatos foram caracterizados como Cal2 (Figura 8A) e apresentam porcentagem modal, estimada visualmente, em torno de 10%. Por fim, semelhante à fase Cal2, outro tipo textural de carbonato (Cal2 $\beta$  – Figura 8A) ocorre nas fases de preenchimento, microesparítico, hábito fibrorradiado a anédrico granular, turbidez incipiente e associado a microvenulações (inferiores a 0,1mm de espessura) e que ocorrem em porcentagens modais inferiores a 5%. No contato entre a vênula e a rocha, é comum a presença de estilólitos.

Destacam-se feições de estilolitização (Figura 8A), em episódios diversos de formação, de espessuras submilimétricas a milimétricas, com baixas amplitudes (inferiores a 1mm), bem desenvolvidos e com pouca ou nenhuma inclinação. Localmente ocorrem associados a material opaco, anédrico a subédrico cúbico, de granulação fina, entre 0,1 e 0,4mm, além de material castanho escuro, de composição predominantemente ferruginosa, gerando aspecto brechoide. Quando são mais

desenvolvidos, os estilólitos parecem servir de caminhos preferenciais para a percolação de fluidos hidrotermais (amostras MRB 05-17 e MRB 07-33).

### 5.1.2 Brechas Calcíticas

Brechas calcíticas (Figura 7B) monomíticas, suportadas por fragmentos de mármore calcítico angulosos a sub-angulosos de 1 a 5cm ocorrem em porções do mármore calcítico onde se observam venulação e fraturamento intensos (Figura 7C). Fragmentos e cimento apresentam alta efervescência ao HCl (1:10), indicando uma composição predominantemente calcítica. Microscopicamente, os cristais dos fragmentos (Figura 8B) são micríticos, anédricos e de turbidez moderada, cujos contatos variam entre serrilhado e lobado. Assim como nos mármore calcíticos, os cristais ocorrem localmente estirados, definindo uma foliação incipiente e descontínua (S1). Estes cristais correspondem ao tipo Cal1 (Figura 8B) e apresentam porcentagem modal estimada visualmente de cerca de 60% das rochas. Localmente ocorrem cristais de mica branca, fluorita, filossilicatos verdes (clorita?), quartzo, além de cristais opacos anédricos a euédricos cúbicos e material castanho avermelhado, possivelmente óxido/hidróxido de ferro, em porcentagens modais entre 5 e 10%.

Carbonatos da fase de preenchimento ocorrem em vênulas submilimétricas a centimétricas, com carbonatos microesparíticos a esparíticos, hábito anédrico a subédrico romboédrico e turbidez incipiente (Figura 8B). O contato entre os cristais é serrilhado, localmente retilíneo e esta fase de preenchimento apresenta disposição comumente perpendicular às paredes da vênula. Estes cristais de carbonato correspondem ao tipo Cal2 (Figura 8B), com porcentagens modais estimadas visualmente em torno de 40%. A fase Cal2 $\beta$  (Figura 8B), ao contrário da fase Cal2, ocorre em microvenulações, comumente anteriores à Cal2. A estrutura da rocha é brechoide e a textura varia de granoblástica a granolepidoblástica. O uso do termo “brecha” foi baseado na classificação de Jébrak (1997) e Sibley & Gregg (1987).

Localmente ocorrem microfalhas cortando vênulas e lamelas deformacionais no carbonato Cal2. Estilólitos são paralelos a sub-paralelos à foliação S1, com amplitudes de até 1cm, em baixo ângulo e comuns no contato entre fragmento e cimento (Figura 8B). Apesar de relações de corte complexas entre si, estilólitos mais desenvolvidos parecem ocorrer associados a venulações mais espessas.

Cristais de quartzo ocorrem com hábito anédrico associados à Cal<sub>2</sub>, no preenchimento de vênulas, assim como cristais de fluorita. Por outro lado, cristais de sericita parecem ter origem detrítica, uma vez que ocorrem associadas aos carbonatos do tipo Cal<sub>1</sub> e apresentam granulação muito fina.

### 5.1.3 Brechas Dolomíticas

Porções do mármore dolomítico, próximas do contato com o mármore calcítico, estão intensamente brechadas, onde ocorrem fragmentos de mármore com granulometrias e formas variadas, cimentadas por material carbonático gerado em episódios distintos. A cor castanho-amarelada característica da brecha dolomítica (Figura 7D) é verificada, principalmente, sobre o material de preenchimento de cavidades e interstícios entre fragmentos de mármore (Figuras 7D-E), localmente apresentando associação a material ferruginoso e padrão em zebra (Figura 7F). A classificação da brecha foi baseada em Jébrak (1997) e Sibley & Gregg (1987).

Macroscopicamente, a brecha é constituída por fragmentos de mármore dolomítico de cor cinza, com granulação muito fina a fina e com fragmentos angulosos a subangulosos, com dimensões sub-centimétricas a centimétricas, podendo atingir 10cm. Em contato com HCl (1:10), apresenta baixa efervescência, indicando composição predominantemente dolomítica. Não ocorrem evidências de deslocamento ou deformação intensa, sendo cortados por intenso sistema de fraturas preenchidas por material ferruginoso e vênulas carbonáticas (calcita e dolomita). O preenchimento de cavidades ocorre de forma completa ou parcial, por cimento dolomítico em *clusters* (Figura 7E), com cor castanho-claro a cinza-claro, secundariamente associados a calcita e quartzo, configurando textura semelhante à dolomita geódica mencionada Boni et al. (2000). Nesses casos as cavidades têm controle estrutural, pois dispõem-se paralelamente à foliação.

Ao microscópio, os cristais dos fragmentos são micríticos, anédricos, de turbidez variando de moderada a intensa; o contato entre os cristais é serrilhado, localmente lobado e este tipo textural de carbonato foi definido como Ds (Dolomita de substituição - Figura 8C), que apresenta porcentagem modal estimada visualmente em cerca de 20%. Esta fase dolomítica foi identificada como de “substituição” por ocorrer nos clastos do mármore dolomítico, ou seja, foi gerada pela substituição da calcita no mármore que, posteriormente, foi brechado. Associada a esta fase, ocorrem

cristais de mica branca de granulação muito fina, opacos e possível material ferruginoso, com porcentagens modais de 10%.

Foram identificados três tipos texturais de dolomita de preenchimento, denominados: (I) Dp1; (II) Dp2 e; (III) Dp3, caracterizados petrograficamente a partir da granulação, hábito e turbidez, descritos a seguir:

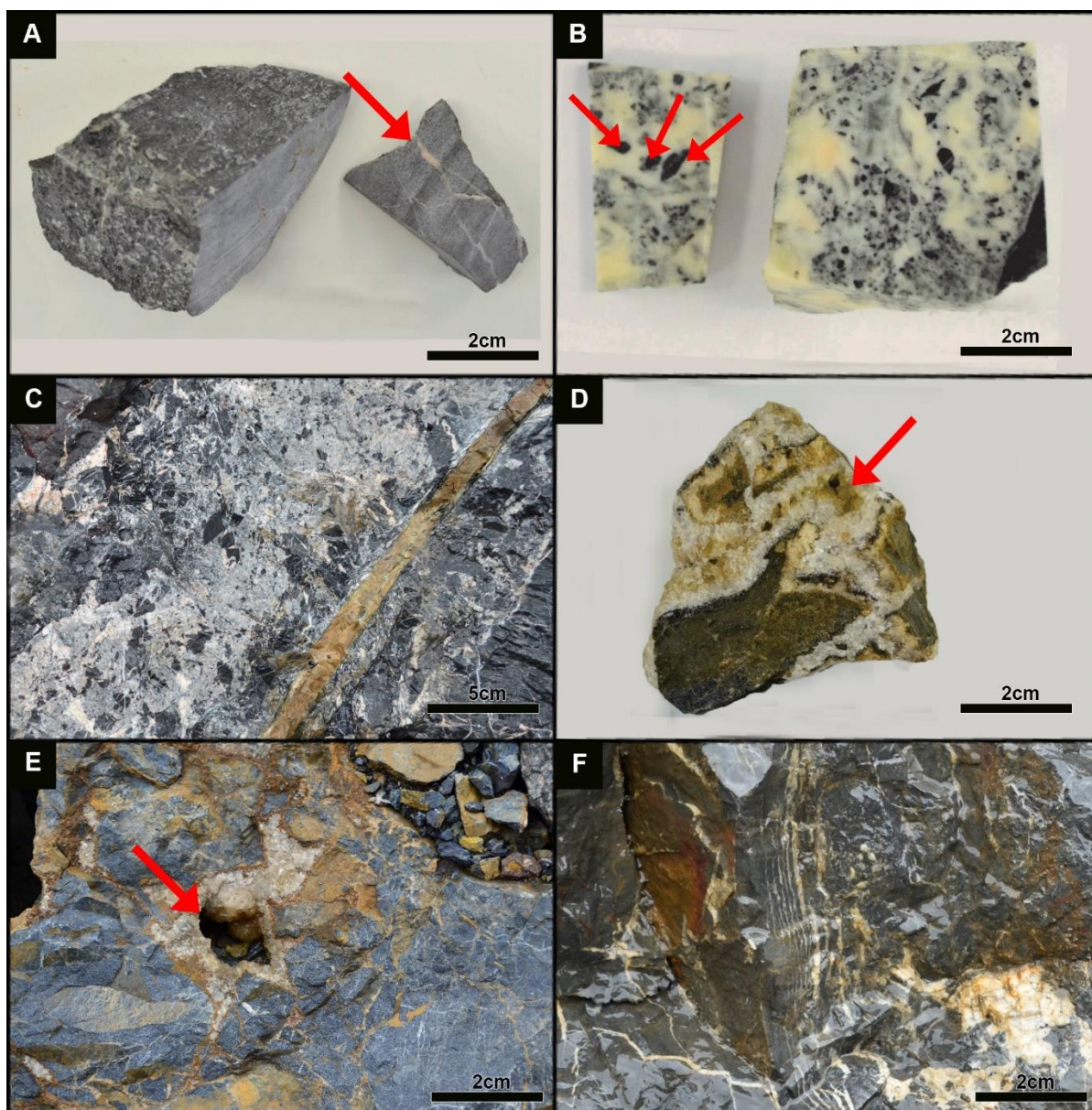
A fase Dp1 (Figura 8C) ocorre em vênulas no contato entre preenchimento e fragmentos do mármore dolomítico, com cristais microesparíticos, anédricos a subédricos romboédricos, contatos serrilhados, forte extinção ondulante e aspecto turvo moderado. Porcentagens modais estimadas visualmente correspondem a 15%.

O segundo tipo textural de dolomita de preenchimento, Dp2, apresenta cristais microesparíticos, anédricos a subédricos romboédricos, com extinção ondulante acentuada e ocorre no preenchimento de veios. Sua porcentagem modal estimada visualmente é 5%, o que dificultou sua caracterização textural.

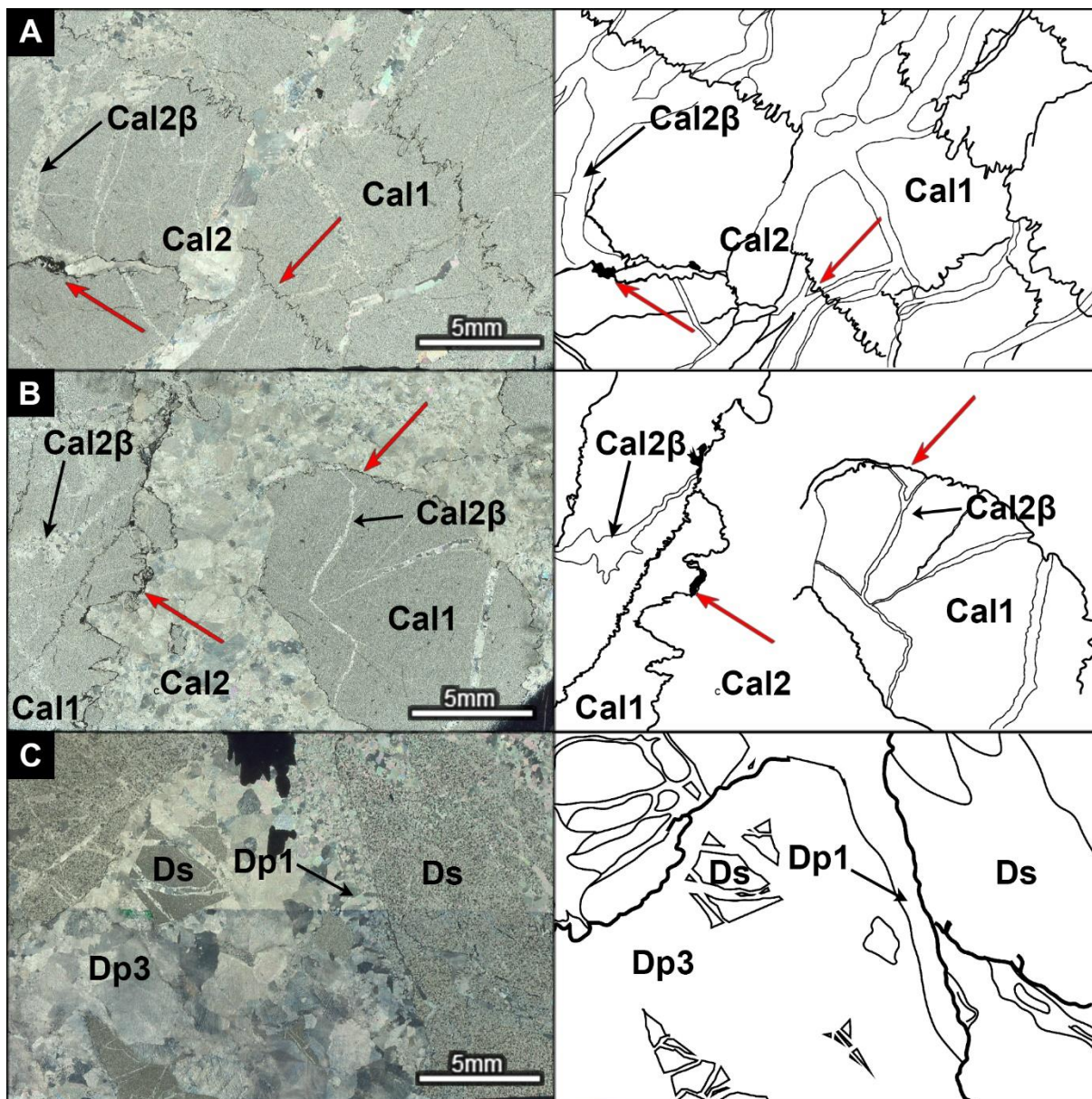
A partir da fase Dp1, desenvolve-se material carbonático esparítico, com hábito subédrico a euédrico romboédrico, sendo frequente o hábito em ponta de lança. O núcleo do cristal comumente apresenta aspecto turvo e bordas límpidas, sendo todos aspectos característicos da dolomita em sela. Este material foi caracterizado como Dp3 (Figura 8C) e, em porcentagem modal estimada visualmente corresponde a 40% da rocha. Destaca-se que esta geração é a última fase de preenchimento dolomítico e se desenvolveu a partir da borda do fragmento cimentado por dolomita Dp1,

Quando exhibe o hábito em ponta de lança, a dolomita do tipo Dp3 ocorre intensamente turva, em função da presença de inclusões fluidas concentradas no interior do cristal, além de exsoluções de goethita ao longo das linhas de crescimento do cristal e dos planos de clivagem. Extinção ondulante em cristais de granulação mais grossa são mais comuns em indivíduos límpidos e sem exsoluções de goethita.

Além do preenchimento dolomítico, ocorre nas brechas uma última fase, definida como Cal3, no preenchimento de vazios das brechas dolomíticas, com cor rósea, granulação fina à média. Microscopicamente apresenta hábito anédrico granular, aspecto límpido e de contatos retilíneos. Em porcentagem modal estimada visualmente, corresponde a 10% da rocha.



**Figura 7.** **A** – Mármore com estrutura maciça, localmente venulada (seta) (MRB 09-39). **B** – Brecha calcítica com fragmentos indicados pelas setas (MRB 09-45). **C** – Porção do mármore calcítico intensamente brechada, caracterizando a brecha calcítica. **D** – Brecha dolomítica com material castanho-amarelado em preenchimento de cavidade (seta) (MRB 06-17). **E** – Aspecto geral da brecha dolomítica, com cavidades preenchidas por dolomita, dispostas em *clusters* (seta). **F** – Estrutura do tipo em zebra constituída pela repetição rítmica de dolomita de preenchimento de cor cinza claro e granulação fina.



**Figura 8.** **A** – Fotomicrografia de mármore calcítico (Cal1) venulado (Cal2 e Cal2β) com estilólitos (setas vermelhas) nos contatos entre as fases carbonáticas. PX (MRB 01-04). **B** – Fotomicrografia de brecha calcítica com estilólitos (setas vermelhas) nos contatos entre fragmentos (Cal1) e preenchimento (Cal2 e Cal2β). PX (MRB – 19-14). **C** – Fotomicrografia de brecha dolomítica com fragmentos (Ds) e dolomitas de preenchimento (Dp1 e, Dp3 sem hábito em ponta de lança). PX (MRB 08-38).

## 5.2 CATODOLUMINESCÊNCIA

### 5.2.1 Mármore Calcítico

Em análises por CL óptica os mármore calcíticos apresentam cristais de calcita (Cal1) com cor em tons de amarelo a vermelho intenso (Figuras 8A e C), localmente azul violáceo. Espectros mostram três bandas de distribuição: (I) entre 570 e 639nm, com intensidade inferior a 1.000cps; (II) pico a 687nm e 200cps e (III) localmente, picos a 370nm com intensidade próxima a 700cps. O primeiro corresponde ao intervalo de luminescência do  $Mn^{2+}$ , o segundo corresponde a ativação por  $Fe^{3+}$ , o terceiro pico refere-se à ativação por  $Ce^{3+}$  (MacRae & Wilson, 2008).

Cristais de calcita de preenchimento (Cal2) apresentam em análise por CL óptica, tons de amarelo intenso (Figura 8A) que, em CL espectral traduzem-se por picos a 619nm, com intensidades comumente próximas de 850cps, enquanto tons de azul, locais, se relacionam a picos em torno de 438nm, com intensidades próximas a 350cps (Figura 8B). O primeiro corresponde ao  $Mn^{2+}$  como elemento ativador, enquanto o segundo corresponde ao íon  $(CO_3)^{2-}$  (MacRae & Wilson, 2008). A fase Cal2 $\beta$  apresenta características semelhantes à fase Cal2, porém, sob análise óptica, apresenta luminescência mais intensa em tons de amarelo (Figura 8A).

Ocorrem ainda, associados ao preenchimento de fraturas, cristais de filossilicatos hidrotermais (clorita?) cuja análise por CL óptica, apresentam cor azul intenso (Figura 8A) que, em CL espectral, corresponde a picos próximos de 424nm, com cerca de 350cps. Por fim, cristais de fluorita apresentam tom azul intenso (Figura 8C) que em análise espectral, mostram picos entre 310 e 320nm, com intensidades entre 10.000 e 25.000cps, correspondentes ao  $Ce^{3+}$  (Figura 8D) (MacRae & Wilson, 2008).

### 5.2.2 Brechas calcíticas

Sob análise em CL óptica os fragmentos das brechas calcíticas apresentam cristais de calcita (Cal1) que variam de vermelho a azul violáceo de baixas intensidades (Figura 8E). Sob análise espectral, apresentam picos de 620nm, com intensidades de cerca de 2.600cps, além de picos próximos de 380nm com

intensidades de 850cps. O primeiro pico corresponde ao íon  $Mn^{2+}$ , enquanto o segundo é atribuído ao  $Ce^{3+}$  (MacRae & Wilson, 2008).

Cristais da fase de preenchimento (Cal2) apresentam em CL óptica, tons de amarelo com intensidades variando de fraca a intensa, localmente azul violáceo. Em CL espectral os tons de amarelo correspondem a picos de 615nm com intensidade de 2.600cps, enquanto tons de azul são atribuídos a picos de cerca de 390nm com intensidades de 850 a 1.300cps (Figura 8F). O primeiro pico corresponde ao  $Mn^{2+}$ , enquanto o segundo corresponde ao  $Ce^{3+}$  (MacRae & Wilson, 2008).

### 5.2.3 Brechas dolomíticas

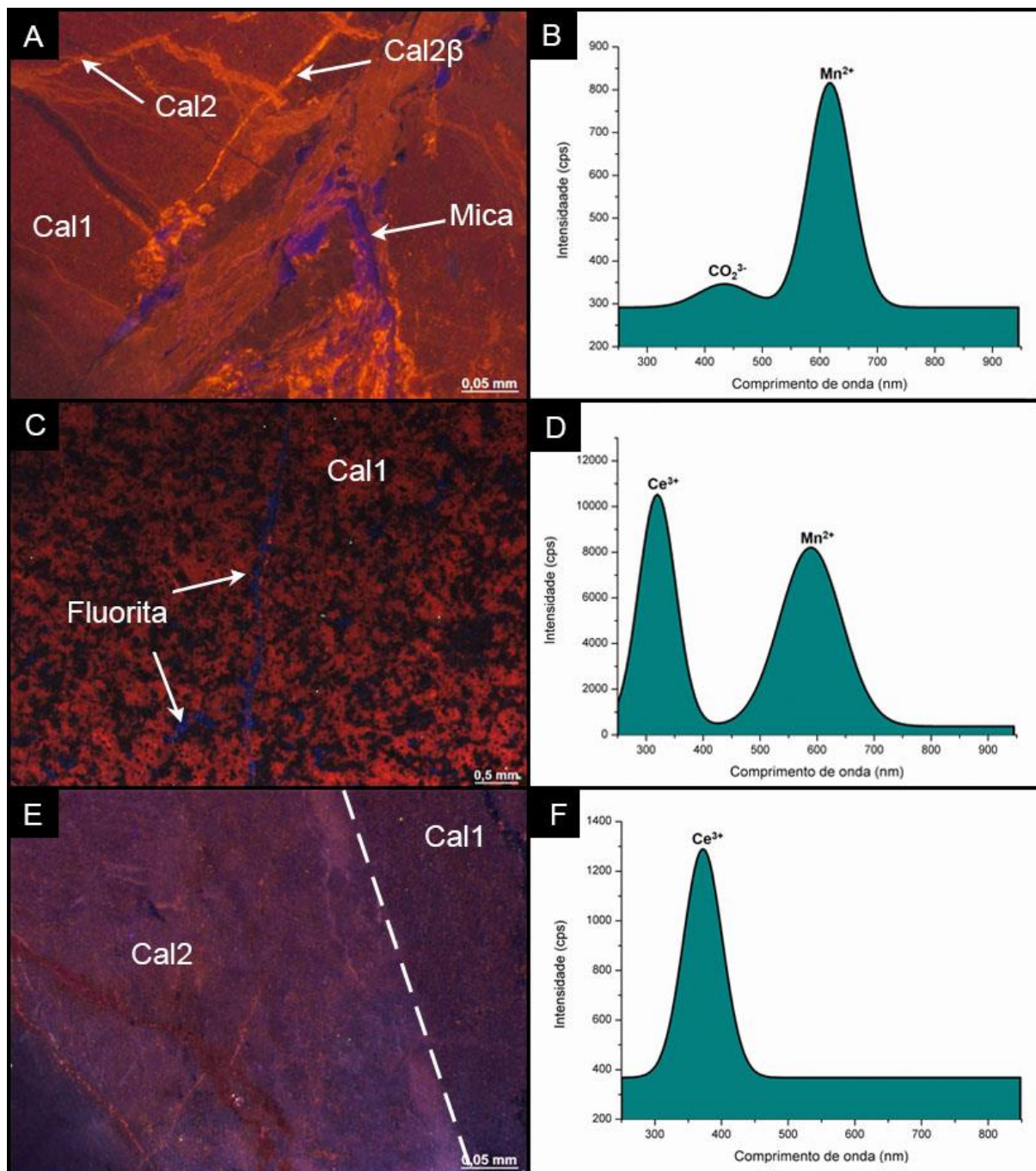
Em análise por CL óptica, os fragmentos da brecha dolomítica apresentam cristais de dolomita (Ds) com luminescência fraca e de cor vermelho escuro (Figura 9A). Espectros realizados nos fragmentos mostram picos entre 378 e 467nm e intensidades de 900cps, sem correspondência de elemento ativador na literatura. Na associação entre fragmento de mármore dolomítico (Ds1), Dp2 e calcita da fase final de preenchimento (Cal3) nota-se a baixa cristalinidade de Cal3 (Figuras 9A e B), com menor intensidade de luminescência, a qual aumenta consideravelmente na porção final do preenchimento.

Cristais da fase de preenchimento Dp1 apresentam cor vermelho em CL, de baixa intensidade. Os espectros realizados mostram picos variando entre 621 e 629nm com intensidades próximas de 13.000cps, correspondentes ao  $Fe^{3+}$  (MacRae e Wilson, 2008). Cristais da fase Dp2, sob análise óptica, mostram tons variando de amarelo a vermelho, de luminescência fraca à moderada. Os espectros desta fase, mostram picos entre 594 e 644nm com intensidades de 6000cps, referentes aos elementos  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  (MacRae e Wilson, 2008).

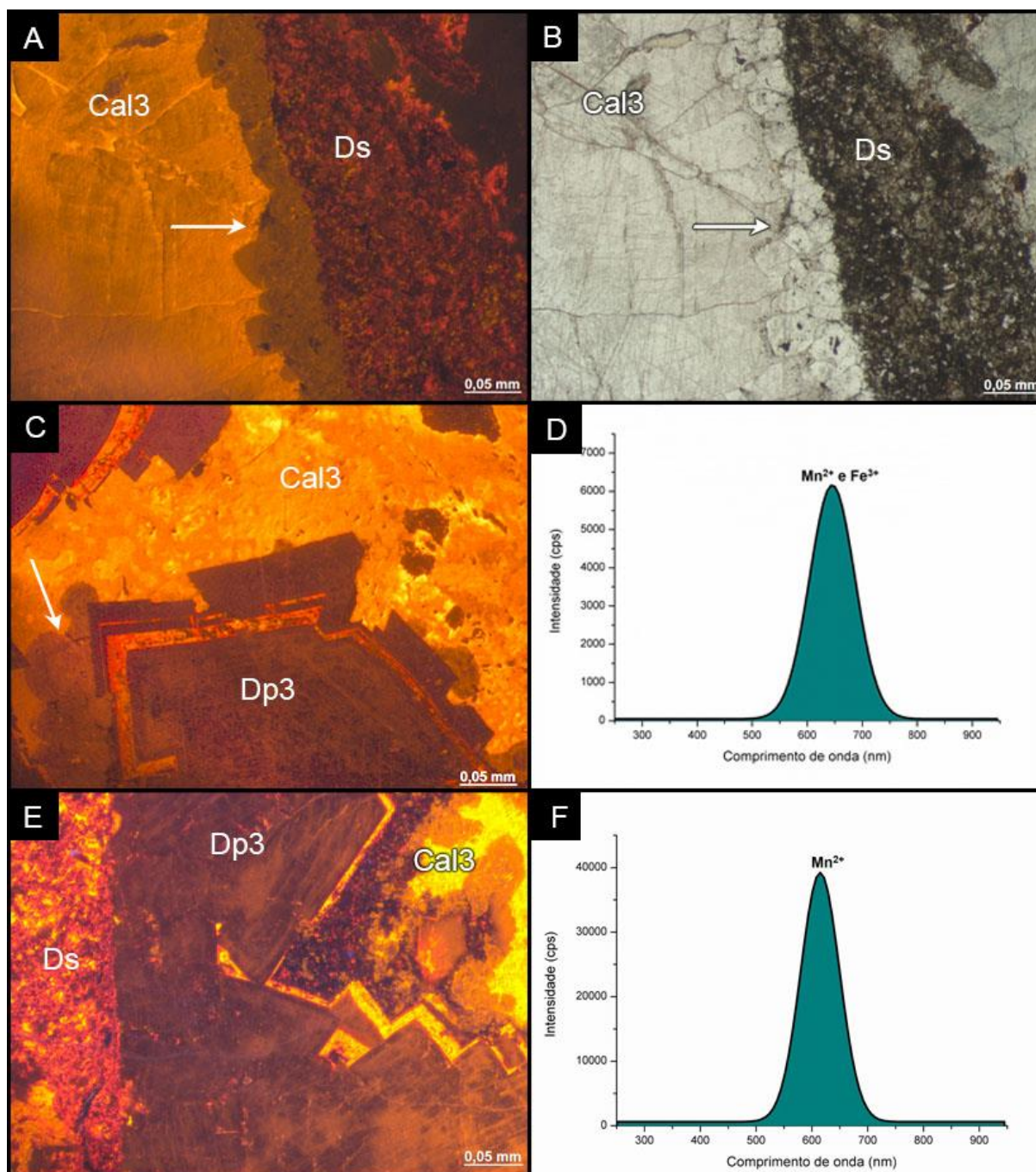
Dp3 exhibe borda fracamente luminescente na cor vermelho escuro e núcleos externo e interno com intensa luminescência laranja a laranja avermelhado, disposta de forma grosseiramente alternada (Figura 9C). O zoneamento no núcleo externo coincide com porções do cristal onde ocorrem exsoluções de goethita. Onde o hábito em ponta de lança não se desenvolve, nos casos em que a dolomita se apresenta em cristalinidade mais grossa e com intensa extinção ondulante, a luminescência é fraca, com cor vermelho escuro. Os espectros mostram picos entre 630 e 640nm com

intensidades entre 800 e 6.000cps (Figura 9D) intervalo correspondente principalmente ao  $\text{Fe}^{3+}$  e, subordinadamente, ao  $\text{Mn}^{2+}$  (MacRae e Wilson, 2008).

A fase Cal3 (Figura 9E), última fase de preenchimento carbonático, exhibe cor amarela com intensa luminescência cujos espectros apresentam picos a 615nm com intensidades de 40.000cps (Figura 9F), referentes ao  $\text{Mn}^{2+}$  e, localmente, picos a 372nm com intensidades de 4.000cps, referentes ao  $\text{Ce}^{3+}$  (MacRae e Wilson, 2008). Nesta fase, observa-se a presença de zoneamento concêntrico, indicativo de mudanças na composição do fluido. Como última fase de preenchimento, ocorrem cristais de quartzo com cor azul moderada em CL óptica, cujos espectros indicam picos a 445nm e intensidades de 600cps, correspondendo a defeitos intrínsecos (MacRae e Wilson, 2008).



**Figura 8.** **A** – Imagem em CL de mármore calcítico (Cal1) venulado (Cal2 e Cal2 $\beta$ ), com micas associadas (MRB 05-17) **B** – Espectro da fase Cal2 com picos em 438nm e 619nm (MRB 05-17). **C** – Imagem em CL de mármore calcítico (Cal1) com fluorita disseminada e em veios (MRB 09-39). **D** – Espectro em mármore com fluorita, com picos a 315nm e 590nm (MRB 09-39). **E** – Imagem de CL óptica de brecha calcítica, contato entre fragmento (Cal1) e preenchimento (Cal2), ambas em tons de azul violáceo (MRB 07-32). **F** – Espectro da fase Cal1, em brecha calcítica cm pico a 370nm (MRB 07-32).

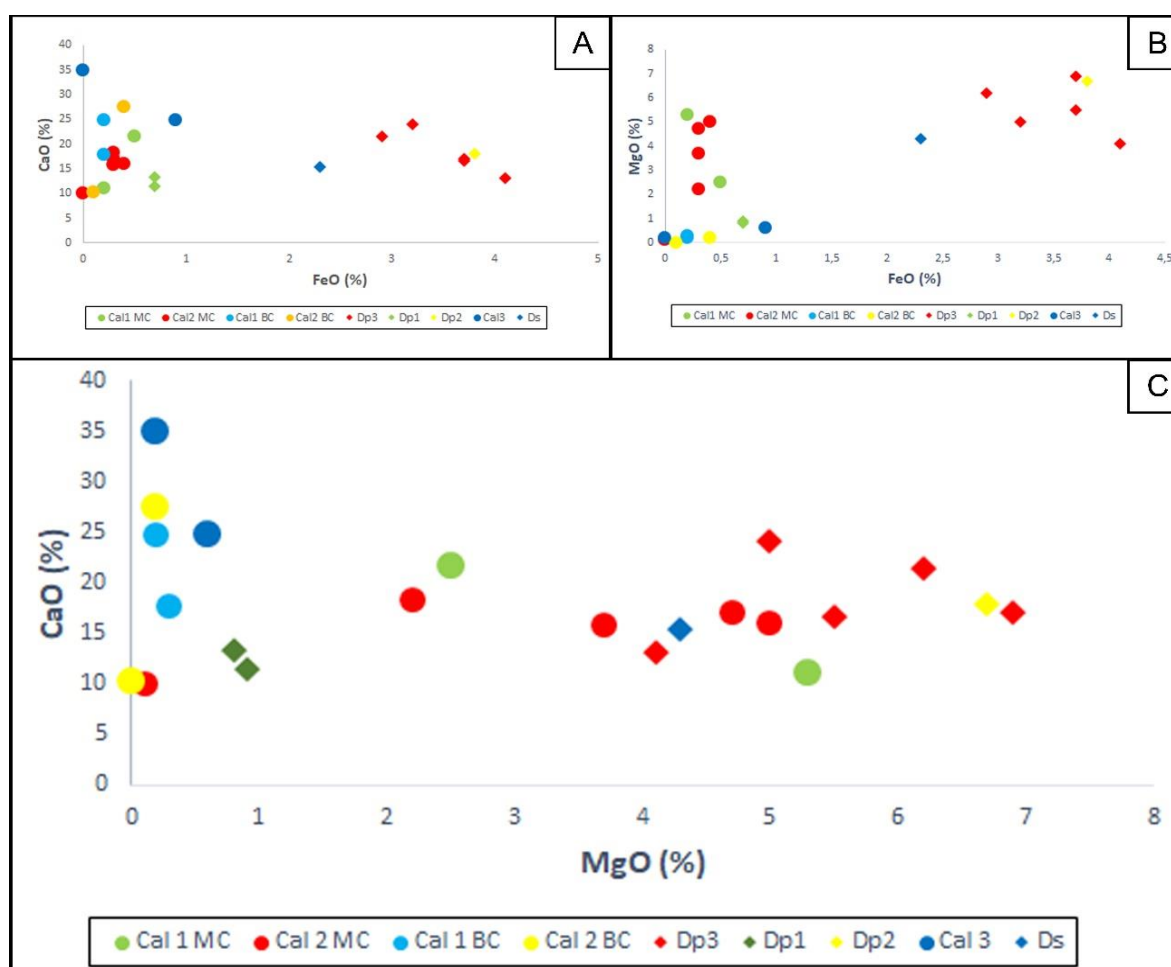


**Figura 9.** **A** – Imagem em CL óptica, com fragmento (Ds) e preenchimento calcítico tardio (Cal3) em brecha dolomítica. No contato entre as duas fases, o cimento calcítico apresenta menor granulação (seta) (MRB 06-17). **B** – Fotomicrografia obtida de seção delgada ao microscópio óptico de luz transmitida, mostrando a mesma porção analisada em CL (Figura A). P//. Porção de Cal3 com menor granulação indicada pela seta (MRB 06-17). **C** – Imagem em CL óptica com dolomita em sela da fase Dp3 e, fase Cal3. No contato entre as fases, nota-se fase mineral (calcita?), com aspecto botrioidal (seta) e cor de luminescência castanho alaranjado com fraca luminescência. **D** – Espectro da fase Dp3, com pico a 640nm em brecha dolomítica (MRB 06-17). **E** – Imagem em CL, com fragmento (Ds) e fases de preenchimento Dp3 e Cal3 (MRB 06-26). **F** – Espectro da fase Cal3, com pico a 615nm (MRB 06-17).

### 5.3 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (MEV-EDS)

A análise química semiquantitativa por MEV-EDS nos carbonatos foi obtida para os seguintes óxidos: CaO; MgO e FeO (Figura 10) com concentrações de K<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>O; SiO<sub>4</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd subordinadas. Sob análises pontuais, ocorreram: BaO; S; Au; Ag; Cu; Cd; Yb e Gd.

Em todas as amostras, as concentrações de CaO, somados a C e O representam cerca de 80%<sub>peso</sub>. Os óxidos K<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>O; SiO<sub>4</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> somados, representam cerca de 10%<sub>peso</sub> e ocorrem associados principalmente a filossilicatos e quartzo, enquanto os 10%<sub>peso</sub> restantes são distribuídos entre MgO; FeO e MnO.



**Figura 10. A** – Diagrama de variação entre CaO e FeO para os tipos texturais de carbonatos. **B** – Diagrama de dispersão entre MgO e FeO para os tipos texturais de carbonatos. **C** – Diagrama de dispersão entre CaO e MgO para os tipos texturais de carbonatos.

Elementos como: Pd; Yb e Cu foram identificados em análise geral, com porcentagens inferiores a 1%, sendo confirmados em análises pontuais, enquanto Au; Ag; Gd e Cd ocorreram apenas em análises pontuais.

### 5.3.1 Mármore calcítico

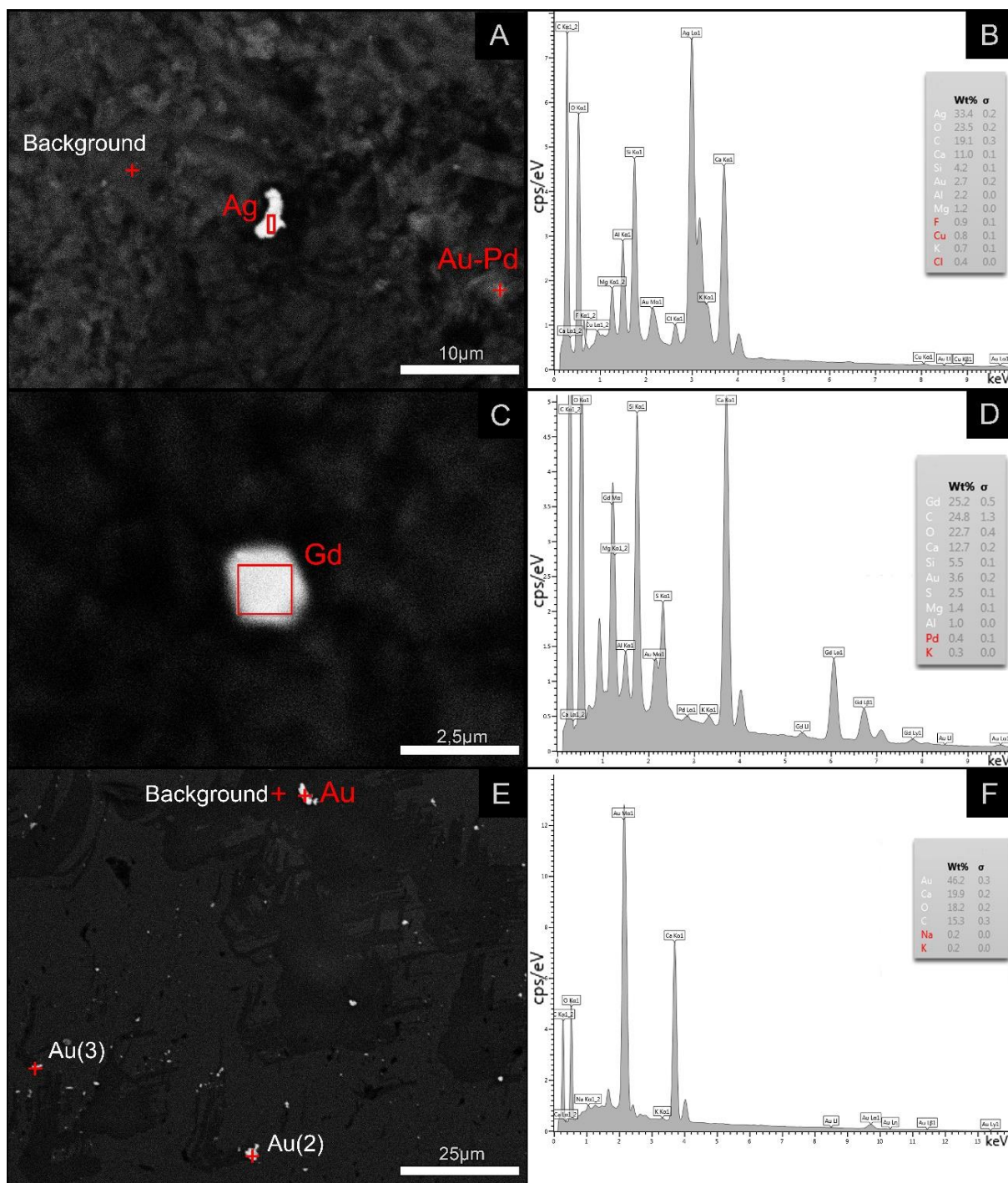
Os carbonatos dos mármore calcíticos apresentam teores que variam de: 10-25% de CaO; 2-5,5% de MgO e até 0,5% de FeO. As fases Cal1 e Cal2 dos mármore calcíticos são as fases calcíticas com maior teor de FeO e, principalmente MgO, entre todos os litotipos (Figura 10B). Sob análise ao diagrama de dispersão, não foram observadas correlações positivas ou negativas com teores de CaO; MgO e FeO.

Nos mármore foram identificados, subordinadamente, cristais de pirita, além de Pd com teores de 0,5%<sub>peso</sub> em análise geral, em ambas as fases calcíticas (Cal1 e Cal2). Sob análises pontuais, foram identificados: Ag (Figuras 11A e B); Au e Gd (Figuras 11C e D), associados à fase de preenchimento (Cal2) e fluorita, respectivamente.

### 5.3.2 Brechas calcíticas

Os carbonatos das brechas calcíticas mostraram teores de CaO (15-28%); MgO (inferior a 0,5%) e; FeO (inferior a 0,5%). Estes carbonatos, juntos da fase Cal3, mostram as menores porcentagens de MgO e FeO entre todas as fases carbonáticas analisadas (Figura 10B). Os diagramas de dispersão não mostram correlações entre os óxidos analisados.

Subordinadamente foi identificado Yb, em análise geral, associado a fase de preenchimento (Cal2). Sob análises pontuais, foram detectados: Au (Figuras 11E e F); Cu; BaO e Cd, todos associados à fase Cal2, exceto o Au que também ocorre na fase Cal1.



**Figura 11. A** – Imagem de elétrons retroespalhados da partícula de Ag associada à fase Cal2 em mármore calcítico. Nesta amostra também foi medido o teor de fundo (*background*) e outro ponto com teores de Au e Pd para comparação (MRB 09-39). **B** – Espectro pontual da partícula de Ag associada a fase Cal2 (MRB 09-39). **C** – Imagem de elétrons retroespalhados de partícula com concentração de Gd, associada à fluorita (MRB 09-39). **D** – Espectro da partícula de Gd, mostrada na figura C (MRB 09-39). **E** – Imagem de elétrons retroespalhados mostrando análises feitas em partículas de Au e teor de fundo (*background*) na fase Cal2 (MRB 07-32). **F** – Espectro da partícula de Au (em vermelho – figura E) associado à fase Cal2 (MRB 07-32).

### 5.3.2 Brechas dolomíticas

Nas brechas dolomíticas os teores dos óxidos maiores (CaO; MgO e FeO) foram sintetizados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Teores (%<sub>peso</sub>) de CaO; MgO e FeO para os tipos texturais de carbonatos.

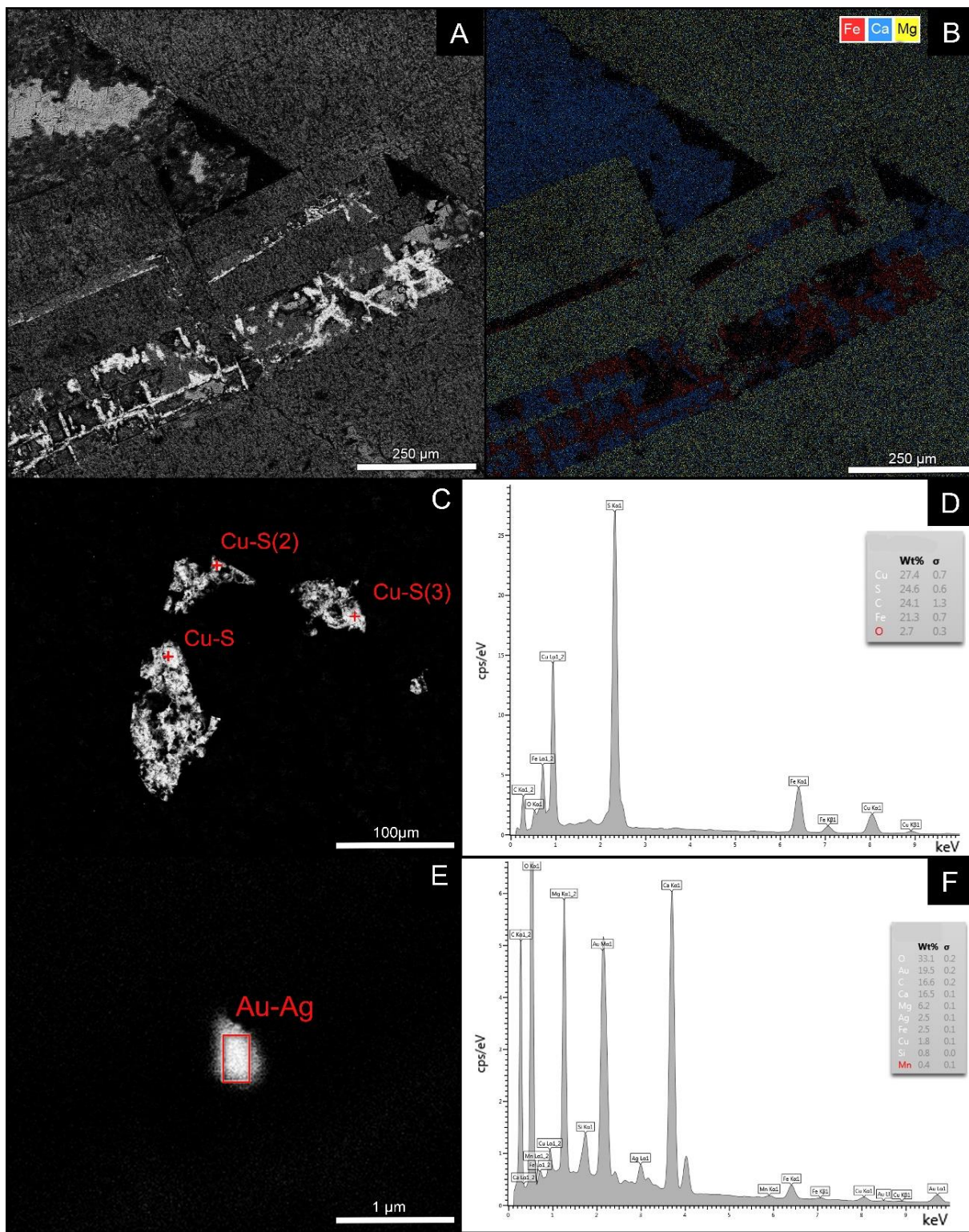
<b>Brechas dolomíticas</b>					
<b>Carbonato Óxidos</b>	<b>Ds</b>	<b>Dp1</b>	<b>Dp2</b>	<b>Dp3</b>	<b>Cal3</b>
<b>CaO</b>	15,4	13,3	18,0	13,1 – 24,1	24,8 – 34,9
<b>MgO</b>	4,3	0,8 – 0,9	6,7	4,1 – 6,9	0,2 – 0,6
<b>FeO</b>	2,3	0,7	3,8	2,9 – 4,1	0 – 0,9

A fase Ds apresenta valores intermediários de MgO e FeO (Figura 10B) quando comparada aos tipos texturais de carbonatos analisados, enquanto a fase Dp1 mostrou os menores índices de MgO e FeO entre as fases dolomíticas (Figuras 10A e C).

As fases Dp2 e Dp3 indicaram teores semelhantes entre os óxidos principais (Figura 10) e são as fases carbonáticas com as maiores porcentagens de FeO e MgO. Para a fase Dp3, ocorre uma correlação negativa entre os teores de CaO e FeO (Figura 10A) e outra, grosseiramente negativa, entre MgO e FeO (Figura 10B).

A dolomita em sela (Dp3), apresenta núcleos ricos em CaO, com linhas de crescimento intercaladas entre níveis magnesianos e, calcíticos, associados a material ferruginoso (Figuras 12A e B). Sob análises pontuais, foram identificados: cristais de pirita; BaO; Cu (Figuras 12C e D); Au e Ag (Figuras 12E e F) associados à dolomita em sela da fase Dp3.

Sob análise química, os cristais de quartzo de preenchimento tardio, nas brechas dolomíticas, não apresentaram heterogeneidades composicionais relevantes. O mesmo é válido para a fluorita nos mármore e brechas calcíticas, onde foram identificados apenas CaO e F.



**Figura 12.** **A** – Imagem obtida por elétrons retroespalhados de dolomita em sela da fase Dp3 (MRB 0617). **B** – Mapeamento ao MEV-EDS de fase Dp3, com núcleo calcítico e bordas intercaladas de níveis calcíticos e ferruginosos a magnesianos (MRB 06-17). **C** – Imagem de elétrons retroespalhados, em análise pontual ao MEV-EDS da fase Dp3, com calcopirita (?) (MRB 06-17). **D** – Espectro de calcopirita (?) (Cu-S) indicado na figura C (MRB 06-17). **E** – Imagem de elétrons retroespalhados de partícula de Au-Ag, associada a fase Dp3 (MRB 06-26). **F** – Espectro da partícula, indicada na figura E, com teores de Au; Ag e, subordinadamente, Cu (MRB 06-26).

## 6. DISCUSSÃO

A partir das análises petrográficas, foi possível definir pelo menos 8 tipos texturais de carbonatos (Cal1; Cal2 Cal2 $\beta$ ; Ds; Dp1; Dp2; Dp3 e Cal3) e caracterizá-los em análises químicas ao MEV-EDS, e por CL (Tabela 4). Com exceção da fase Cal2 $\beta$ , todos os demais tipos texturais encontram correlação aos descritos por Pinto-Coelho et al. (2019a; 2019b), onde ainda foram detalhados três tipos texturais de dolomitas de substituição (Ds1; Ds2 e Ds3) aqui abordados genericamente como Ds. As fases de preenchimento parecem estar associadas à geração de estilólitos, pois é comum a ocorrência destas estruturas no contato entre fragmentos e fases de cimentação.

Os resultados obtidos por CL óptica, correspondem aos descritos por Pinto-Coelho et al. (2019a e 2019b), com carbonatos variando de amarelo a vermelho, localmente azulado e de intensidades variadas. Os dados por CL espectral indicam picos correspondentes a Ce<sup>3+</sup> e defeitos intrínsecos para calcita em tons azuis violáceos e, Mn<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> para calcita e dolomita, em tons de amarelo a vermelho, respectivamente (MacRae e Wilson, 2008). O quartzo, azul em CL-óptica, apresentou espectros com picos a 445nm, correspondendo a defeitos intrínsecos, enquanto a fluorita, azul em CL-óptica, têm picos correspondentes ao Ce<sup>3+</sup> (MacRae e Wilson, 2008).

Considerando que em fases carbonáticas o principal íon ativador é o Mn<sup>2+</sup> e o principal inibidor da CL é o Fe<sup>2+</sup>, as porções escuras representariam precipitação em ambiente oxidante, em água com Mn<sup>2+</sup> e Fe<sup>2+</sup> em solução (Vortisch, 2003). Conforme o oxigênio é consumido, as condições tornam-se subóxicas, com Mn<sup>2+</sup> sendo incorporado à calcita e Fe<sup>2+</sup> permanecendo em solução. Sob condições anóxicas, Mn<sup>2+</sup> e Fe<sup>2+</sup> permanecem na fase fluida, sendo incorporados ao material de preenchimento. A rápida alteração na intensidade da luminescência, como nas brechas dolomíticas da MRB, são consequência da precipitação de fluidos com flutuações químicas (Ferraro et al., 2019; Yang et al., 2019).

Em análise química ao MEV-EDS foi possível comparar as fases carbonáticas de acordo com seus teores de CaO; MgO e FeO. As fases minerais dos mármore calcíticos apresentaram heterogeneidades nos teores de MgO e FeO, enquanto Dp2 e Ds carecem de análises. As demais fases calcíticas mostraram teores de MgO e

FeO inferiores a 1%<sub>peso</sub>, enquanto Dp1 mostrou homogeneidade químico-mineral, com os menores índices de FeO e MgO entre as fases dolomíticas.

A fase Dp3 exibe estrutura interna (núcleo) e externa (borda) nas análises por CL e MEV-EDS, como já descrito por Pinto-Coelho et al. (2019a). O zoneamento na porção externa do núcleo coincide com porções de exsoluções de goethita e, segundo Pinto-Coelho et al. (2019a) essas zonas enriquecidas em hidróxidos devem ter se originado como pseudomorfos de dolomita rica em Fe, gerando goethita por meio de oxidação tardia.

As terminações dos cristais de dolomita em sela exibem alternância entre níveis calcíticos ricos em MgO e dolomíticos, com contatos lineares. Esta fase mineral mostrou correlação negativa entre CaO e FeO, também descrita entre CaO e MgO por Pinto-Coelho et al. (2019a). As variações nos teores de FeO de Dp3, mostradas em CL e MEV-EDS, indicam flutuações químicas nos fluidos durante a precipitação, em condições redutoras (Kirmaci e Akdag, 2005).

Em análises pontuais, os carbonatos mostraram partículas ricas principalmente em: Pd; Au; Ag e Cu, os quais têm duas origens prováveis: (I) Granito Passa Três (Au-Ag-Cu-Pd) e/ou (II) Diques mesozoicos da Província Magmática do Paraná. O Granito Passa Três tem uma distância de cerca de 4,0km (em superfície) da MRB. Assim, é possível que durante a fase de mineralização magmato-hidrotermal, descrita por Dressel (2018), estes elementos tenham atingido, em pequenas concentrações, porções da MRB, durante a cristalização de certas fases carbonáticas. Por outro lado, o Pd pode ter origem carbonática, ou ainda magmática mesozoica, estando associado aos diques de diabásio da Província Magmática do Paraná, devido ao seu caráter siderófilo, ocorrência de forma disseminada nos carbonatos de preenchimento e por estar presente em teores de cerca de 1% em análises gerais nas fases calcíticas.

**Tabela 4.** Características gerais dos tipos texturais de carbonatos analisados e outras fases hidrotermais.

	Litotipo	Petrografia	CL óptica	CL espectral	Elemento(s) ativador(es)	MEV-EDS	MEV-EDS (traços)
<b>Ds</b>	BD	Micrítico, anédrico e com turbidez moderada a intensa	Vermelho escuro	378 – 467nm	S/ correspondência	MgO e FeO intermediários	-
<b>Dp1</b>	BD	Primeira fase de preenchimento e turbidez moderada	Vermelho escuro	621 – 629nm	Fe <sup>3+</sup>	Menor MgO e FeO entre dolomitas	Cu
<b>Dp2</b>	BD	Microesparítico, ocorre em veios	Amarelo a vermelho, escuro a moderados	594 – 644nm	Mn <sup>2+</sup> e Fe <sup>3+</sup>	FeO e MgO muito altos	-
<b>Dp3</b>	BD	Dolomita em sela, desenvolvida a partir da fase Dp1	Borda vermelho escuro; Núcleos laranja a laranja avermelhado intensos	630 – 640nm	Fe <sup>3+</sup> e, subordinadamente Mn <sup>2+</sup>	Núcleo calcítico com bordas magnesianas e ferro-calcíticas intercaladas	Cu; BaO; Au; Ag
<b>Cal1</b>	MC; BC	Microesparítico, anédrico e com turbidez intensa	Amarelo (I) a vermelho intenso (II), localmente azul violáceo (III)	(I) 570 a 639nm; (II) 687nm; (III) 370nm local	(I) Mn <sup>2+</sup> (II) Fe <sup>3+</sup> (III) Ce <sup>3+</sup>	Alto MgO nos MC; Baixo nas BC	Pd; Au
<b>Cal2</b>	MC; BC	Vênulas microesparíticas a esparíticas	Amarelo intenso (I), localmente azul violáceo (II)	(I) 619nm; (II) 438nm;	(I) Mn <sup>2+</sup> (II) (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	Alto MgO nos MC; Baixo nas BC	Pd; Au; Ag; Cu; BaO; Gd
<b>Cal2β</b>	MC; BC	Microvenulações anteriores à Cal2	Amarelo intenso	-	-	-	-
<b>Cal3</b>	BD	Preenchimento tardio, com turbidez incipiente	Amarelo intenso (I), localmente azul (II)	(I) 615nm; (II) 372nm	(I) Mn <sup>2+</sup> (II) Ce <sup>3+</sup>	Baixo MgO e FeO moderado	-
<b>Quartzo</b>	BC; BD	Preenchimento de cavidades, posterior à Dp3 (BD) e associado à Cal2 (BC)	Azul moderado	445nm	Defeitos intrínsecos	-	-
<b>Fluorita</b>	MC; BC	Preenchimento de fraturas e vazios	Azul intenso	310 – 320nm	Ce <sup>3+</sup>	-	-

MC = Mármore Calcítico; BC = Brecha calcítica; BD = Brecha dolomítica.

## 7. CONCLUSÕES

A partir das análises químicas por MEV-EDS e CL (óptica e espectral) nos mármore e brechas dolomíticas da MRB, é possível concluir que:

- Eventos distintos de dolomitização foram responsáveis pela geração de pelo menos 3 tipos texturais de dolomita de preenchimento (Dp1; Dp2 e Dp3), além dos fragmentos de mármore dolomíticos, que constituem as brechas (Ds);
- Estilólitos ocorrem associados aos processos de preenchimento dolomítico das brechas hidrotermais, como condutos ou barreiras;
- Sob análise em CL, as fases dolomíticas variam de vermelho a amarelo avermelhado, com diversas intensidades de luminescência, cujos íons ativadores são  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , enquanto o íon  $Fe^{2+}$  é o principal inibidor;
- Porções dolomíticas de luminescência fraca representam momentos de precipitação em ambiente oxidante, em líquido com  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  em solução. Conforme o oxigênio foi consumido,  $Mn^{2+}$  foi sendo incorporado, até que em condições anóxicas,  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  foram incorporados ao material de preenchimento.
- O íon  $Mn^{2+}$  e, localmente, defeitos intrínsecos e  $Ce^{3+}$ , são os geradores de luminescência nas fases calcíticas que, em análise óptica, variam de amarelo intenso a azul violáceo médio;
- As fases de preenchimento tardio, quartzo e fluorita, apresentam cor azul intenso em CL-óptica, devido a defeitos intrínsecos e presença do  $Ce^{3+}$ , respectivamente;
- O zoneamento nos cristais de dolomita em sela da fase Dp3 sugere uma oxidação tardia, com geração de goethita associada, refletida na menor luminescência causada pela presença do íon  $Fe^{2+}$ ;

- O núcleo dos cristais de dolomita em sela (Dp3) são essencialmente calcíticos, enquanto as bordas mostram intercalações de níveis calcíticos ricos em magnésio ou ferro com níveis dolomíticos;
- A fase Dp1 apresentou baixos teores de MgO e FeO, quando comparada às fases Dp2 e Dp3, evidenciando episódios distintos de dolomitização;
- Partículas ricas em Au-Ag-Cu e Au-Pd têm como prováveis origens: o Granito Passa Três e/ou os diques mesozoicos da Província Magmática do Paraná (Pd), porém são necessárias novas análises de maior detalhe para confirmação da fonte destes elementos e caracterização de distribuição.

## 8. REFERÊNCIAS

Boggs, S., & Krinsley, D. 2006. *Application of cathodoluminescence imaging to the study of sedimentary rocks*. Cambridge University Press, 178p.

Boni, M., Parente, G., Bechstaedt, T., De Vivo, B., & Iannace, A. 2000. Hydrothermal dolomites in SW Sardinia (Italy): evidence for a widespread late-Variscan fluid flow event. *Sedimentary Geology*, **131** (3-4), 181-200.

Fiori, A., Fassbinder, E., Góis, J., & Fumagalli, C. 1987. Compartimentação tectônica do Grupo Açungui a norte de Curitiba. Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, **3**. Curitiba, 183-198p.

Fiori, A. P. 1990. Tectônica e estratigrafia do Grupo Açungui a norte de Curitiba. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo (Dissertação de Doutorado, Tese de Livre Docência). 246p.

Fiori, A. P. 1991. Tectônica de cavalgamento no Grupo Açungui. SBG, Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos, **3**: 134-136p.

Fiori, A. P. 1992. O Grupo Açungui a norte de Curitiba. In Congresso Brasileiro de Geologia. Boletim de Resumos Expandidos. São Paulo: SBG 279-280p.

Fiori, A. P. 1994. Evolução geológica da bacia Açungui. Boletim Paranaense de Geociências, **42**: 7-27p.

Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. 2007. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EdiPUCRS, 60p.

Dressel, B. C. et al. 2018. The Passa Tres lode gold deposit (Parana State, Brazil): An example of structurally-controlled mineralization formed during the magmatic-hydrothermal transition and hosted within granite. *Ore Geology Reviews*, **102**: 701-727p.

Ferraro, F., Agosta, F., Ukar, E., Grieco, D. S., Cavalcante, F., Belviso, C., & Prosser, G. 2019. Structural diagenesis of carbonate fault rocks exhumed from shallow crustal depths: An example from the central-southern Apennines, Italy. *Journal of Structural Geology*, **122**: 58-80.

Gasparri, M. 2003. Large-scale hydrothermal dolomitization in the southwestern Cantabrian Zone (NW Spain): Causes and controls of the process and origin of the dolomitizing fluids (Tese de doutorado).

Jébrak, M. 1997. Hydrothermal breccias in vein-type ore deposits: A review of mechanisms, morphology and size distribution. *Ore Geology Reviews*, **12**(3): 111-134p.

Kimaci, M. Z., & Akdağ, K. 2005. Origin of dolomite in the Late Cretaceous–Paleocene limestone turbidites, eastern Pontides, Turkey. *Sedimentary Geology*, **181**(1-2): 39-57.

Land, L. S. 1980. The isotopic and trace element geochemistry of dolomite: the state of the art.

Lopes, L. O. 2008. Caracterização geológica das rochas carbonáticas da mina Rio Bonito, Campo Largo PR. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, 196p.

Machel, H. G., & Lonnee, J. 2002. Hydrothermal dolomite - A product of poor definition and imagination. *Sedimentary Geology*, **152**(3-4): 163-171p.

MacRae, C.M.; Wilson, N.C. 2008. Luminescence database I – Minerals and materials. *Microscopy and Microanalysis*, **14**(2): 184-204p.

Mannheimer, W. 2002. *Microscopia dos Materiais: uma introdução*. 1ª ed. Rio de Janeiro: E-papers, 226p.

Mckenzie, D. A. N., & O'nions, R. K. 1991. Partial melt distributions from inversion of rare earth element concentrations. *Journal of Petrology*, **32**(5): 1021-1091p.

Pinto-Coelho C.V. 2007. Dolomitização multifásica em brecha hidráulica da mina rio bonito – Campo Largo – PR: Implicações para o desenvolvimento de porosidade e geração de reservatórios. Relatório de Pós-Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, 106p.

Pinto-Coelho, C.V.; Lagoeiro, L.E.; Botelho, A.C.; Fonseca, A.V.M.; Ferreira, A.D.; Duarte, J.P.; Brita, J.T.; Ferreira, M.M.M; Camargo, M.H.T.; Yamagutt, N.T.; de Souza, P.C.; Rocha, R.L.C. 2019a. Projeto TRD - Interação rocha-fluido e geração de porosidade em rochas carbonáticas dolomitizadas e brechadas: implicações para tipologia de reservatórios. Curitiba (PR). Agência Nacional do Petróleo. Processo No: 2015/00370-8. 206p.

Pinto-Coelho, C.V.; Höfig, D.F.; Fregatto, M.M.; da Silva T.G.; da Silva, L.G.M.; Ferreira, A.D.F.; Duarte, J.P.; de Souza, P.C.; Ferreira, M.M.M.; Botelho A.C.; Lopes, A.P.; Roemers-Oliveira, E.; Mattoso, N. 2019b. Hydrothermal dolomitization and porosity development: An example from Precambrian dolomitic rocks of Água Clara Formation, Ribeira Belt, Southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. 94. *In press*.

Richter, D. K., Götte, T., Götze, J., & Neuser, R. D. 2003. Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology. *Mineralogy and Petrology*, **79**(3-4): 127-166p.

Sibley, D. F., & Gregg, J. M. 1987. Classification of dolomite rock textures. *Journal of Sedimentary Research*, **57**(6): 967-975p.

Soares, P. C., & Gois, J. R. 1987. Geologia do Granito Passa Três/PR e suas mineralizações auríferas. SBG, Simpósio Sul Brasileiro de Geologia, **3**: 487-514p.

Swart, P. K., Cantrell, D. L., Westphal, H., Handford, C. R., & Kendall, C. G. 2005. Origin of dolomite in the Arab-D reservoir from the Ghawar Field, Saudi Arabia: evidence from petrographic and geochemical constraints. *Journal of Sedimentary Research*, **75**(3): 476-491p.

Uzdowski, E. 1994. Synthesis of Dolomite and Geochemical Implications. In: *Dolomites: a volume in honour of Dolomieu*. [s.l.]: Special Publication of International Association of Sedimentologists, **21**: 345-360p.

Vortisch, W., Harding, D., & Morgan, J. 2003. Petrographic analysis using cathodoluminescence microscopy with simultaneous energy-dispersive X-ray spectroscopy. *Mineralogy and Petrology*, **79**(3-4): 193-202.

Yang, X., Huang, Z., Wang, X., Wang, Y., Li, K., & Zeng, D. 2019. Origin of crystal dolomite and its reservoir formation mechanism in the Xixiangchi Formation, Upper Cambrian in Southeastern Sichuan basin. *Carbonates and Evaporites*, 1-13.

Warren, J. 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*, **52**(1-3): 1-81p.