

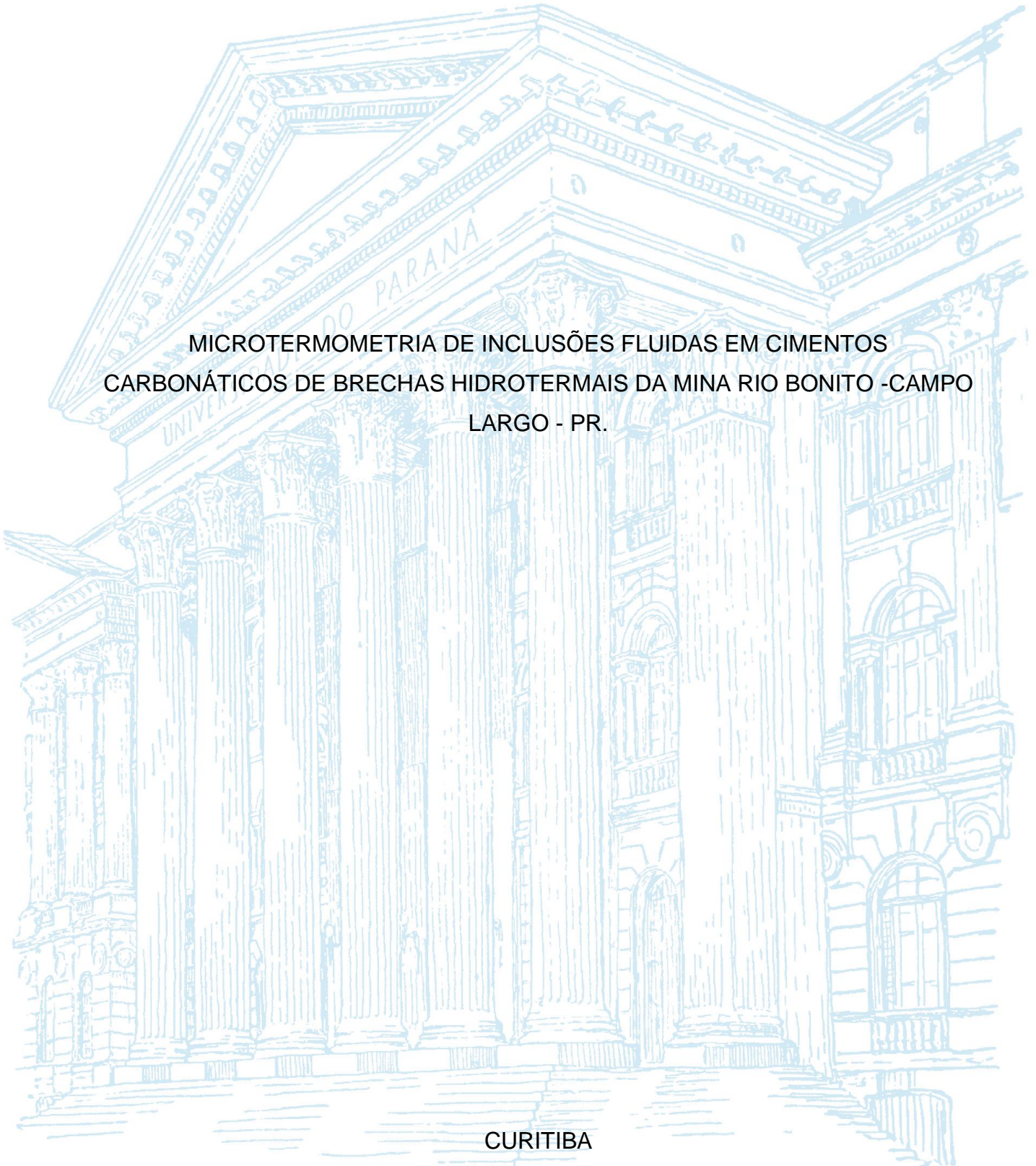
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDRÉ DAVI FERREIRA

MICROTHERMOMETRIA DE INCLUSÕES FLUIDAS EM CIMENTOS
CARBONÁTICOS DE BRECHAS HIDROTÉRMICAS DA MINA RIO BONITO -CAMPO
LARGO - PR.

CURITIBA

2019



ANDRÉ DAVI FERREIRA

MICROTERMOMETRIA DE INCLUSÕES FLUIDAS EM CIMENTOS
CARBONÁTICOS DE BRECHAS HIDROTERMAIS DA MINA RIO BONITO -CAMPO
LARGO – PR.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Geologia

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Cristina Valle Pinto-Coelho

Coorientadora: Mestranda Janaína Pereira Duarte

CURITIBA

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Professora Dra. Cristina Valle Pinto-Coelho pela orientação, discussões e em ajudar no crescimento de um aluno da graduação, não somente na academia, mas também na ética e eficiência profissional.

À Janaína Pereira Duarte que auxiliou na coleta dos dados microtermométricos, assim como nas discussões e interpretações.

Agradecimento especial à PETROBRAS que gentilmente cedeu os dados do Projeto TRD para realização desse trabalho.

A infraestrutura foi crucial para realização de todo TCC, assim muito obrigado ao LAMIR por ceder equipamentos necessários à realização da análise microtermométrica, ao CME-UFPR pela espectroscopia Raman e à Coordenação de Geologia por ceder o espaço LAPEM.

Muito além da infraestrutura, os recursos humanos e a transmissão de conhecimento foram fundamentais para o trabalho. Consequentemente, agradecimento em especial para Msc. Guilherme Fedalto, pela ajuda na microtermometria e na petrografia de inclusões fluidas, Deonir Agustini e Gabriel Kavilhuka Metzger na técnica de espectroscopia Raman.

Muito obrigado à Júlio Teixeira Brita e Murilo Henrique Taques Camargo, pelo auxílio na microtermometria e nas discussões de evolução de fluido.

Por último, mas não menos importante, agradeço a Bruna Dornelles Barichello pela ajuda na tradução do resumo e também por todo o apoio emocional.

RESUMO

A Formação Água Clara tem litotipos essencialmente carbonáticos; mármore calcíticos e dolomíticos, brechas carbonáticas, calcissilicáticas e dentre outros. Com foco nas brechas calcíticas e dolomíticas, o trabalho visou estabelecer a evolução do fluido e comparar com a evolução geológica proposta para região da Mina Rio Bonito – Campo Largo Paraná. Para isso, 6 amostras, lâminas delgadas e bipolidas foram selecionadas do Projeto TRD, contrato tripartite firmado entre a PETROBRAS/ANP/UFPR-FUNPAR. Após a seleção, a petrografia dos cimentos e das inclusões foi realizada, seguida das técnicas analíticas de microtermometria e espectroscopia Raman. Os resultados revelam que há pelo menos 5 cimentos nas brechas carbonáticas; os carbonatos dos clastos (Car. S.), dolomita e calcita de preenchimento (Dol. P. e Cal. P.), além de quartzo e fluorita. As inclusões fluidas presentes são de tamanhos entre 4 a 38 μm^2 , bifásicas (líquido + vapor) e subdivididas no tipo 1 e tipo 2. Inclusões do primeiro tipo são primárias e distribuídas aleatoriamente no cristal ou em linhas de crescimento, as do tipo 2 são secundárias e estão alinhadas em fraturas recristalizadas. Na microtermometria, as inclusões primárias têm variação de temperatura de homogeneização (TH) de 100°C a 170°C para os carbonatos dos clastos, 180°C a 270°C na dolomita e a calcita de preenchimento e 100°C a 300°C no quartzo e fluorita. A salinidade calculada para as inclusões do tipo 1 é de 7 wt% NaCl nos clastos, 2,5 wt% NaCl na calcita e dolomita de preenchimento e, por fim, 2,5 a 7,5 wt% NaCl no quartzo e fluorita. As inclusões do tipo 2 em Dol. P. e Cal. P. têm TH entre 110°C a 320°C, enquanto as do quartzo e fluorita apresentam TH de 160°C a 210°C. A salinidade varia de 2% a 10 wt% NaCl na Dol. P. e Cal. P. e 3,5% a 7,3 wt% NaCl no quartzo e fluorita. A espectroscopia Raman revelou que a composição química da fase líquida, majoritariamente, é de H₂O + NaCl, enquanto para o estado gasoso foi inferida uma mistura de CO₂ + vapor de água devido a temperatura de fusão inicial (T_{fi}). Através dos resultados, interpreta-se que os fluidos primários de preenchimento são hidrotermais, principalmente com relação a Dol. P. e o quartzo, e sua natureza varia de fluidos diagenéticos, Car. S., a até uma mistura entre fluidos metamórficos e magmáticos, Dol. P., Cal. P., quartzo e fluorita. A evolução do fluido começa no Mesoproterozoico e termina no Cretáceo, com a instalação de diques do Grupo Serra Geral.

Palavras-chave: Formação Água Clara, Mina Rio Bonito, Brechas Carbonáticas, Microtermometria, Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

The Água Clara Formation has essentially carbonate lithotypes; calcitic and dolomitic marbles, carbonate breccias, calc-silicate and among others. Carbonate breccias of the Rio Bonito Mine, in the city of Campo Largo, Paraná State, are the focus of the study, with considerations on the evolution of temperature and salinity conditions of the Água Clara Formation. The objective of this thesis was to formulate a hypothesis for the evolution of the fluid and compare it with the proposed geological evolution of the region. Six samples, which included thin and thick sections, were selected from the TRD Project, a three-party contract between PETROBRAS, ANP and UFPR-FUNPAR. The samples had their cement and inclusions petrographically described, followed by microthermometry and Raman spectroscopy analytical techniques. Petrographic results point to a minimum of five types of cement on the carbonate breccias: carbonates from clasts (Car. S.), fill-related dolomite and calcite (Dol. P. and Cal. P.), quartz and fluorite. The fluid inclusions vary in size from 4 to 38 μm^2 , are biphasic (liquid + vapor) and divided into type-1 and type-2. Type-1 inclusions are primary and randomly distributed on crystals or growth lines, while type-2 inclusions are secondary and aligned in trails. Microthermometry results indicate that primary inclusions vary in temperature of homogenization (TH), registering 100°C to 170°C in carbonates from clasts, 180°C to 270°C in fill-related dolomite and calcite, and 100°C to 300°C in quartz and fluorite. The salinity measured in type-1 inclusions varies between 7 wt% NaCl in clasts, 2,5 wt% NaCl in fill-related dolomite and calcite, and 2,5 a 7,5wt% NaCl in quartz and fluorite. Regarding type-2 inclusions, Dol. P. and Cal. P. have a 110°C to 320°C TH, while quartz and fluorite show TH of 160°C to 210°C. Salinity varies from 2% to 10 wt% NaCl in Dol. P. and Cal. P., and 3,5% to 7,3wt% NaCl in quartz and fluorite. Raman spectroscopy reveals that the chemical composition of the liquid phase is majorly H₂O + NaCl, while it is assumed that for the gaseous state a mixture of CO₂ + water vapor would be present due to the initial fusion temperature (T_{fi}). Through these results, it is interpreted that primary fluids related to filling are hydrothermal, especially Dol. P. and quartz, and their nature varies from diagenetic fluids, which is the case for Car. S., to a mixture of metamorphic and magmatic fluids, like Dol. P., Cal. P., quartz and fluorite. Fluid evolution began on the Mesoproterozoic and ended on the Cretaceous, with the intrusion of Serra Geral Group's dikes.

Key-words: Água Clara Formation, Rio Bonito Mine, Carbonate Breccias, Microthermometry, Raman spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Figura de Localização..	9
Figura 2: Geologia Regional.....	11
Figura 3: Mapa Geológico Simplificado da Mina Rio Bonito.....	12
Figura 4: Litotipos carbonáticos da Mina Rio Bonito.	13
Figura 5: Gerações de inclusões e comportamento de fases.....	15
Figura 6: Desenho esquemático das difrações.	17
Figura 7: Esquema simplificado da Espectroscopia de Raman.....	17
Figura 8: Fluxograma geral dos métodos aplicados no TCC.	18
Figura 9: Aparelhos para microtermometria.	20
Figura 10: Raman Confocal Witec alpha 300R.	21
Figura 11: Petrografia das brechas carbonáticas.	24
Figura 11(continuação): Petrografia das brechas carbonáticas	25
Figura 12: Sequência de cristalização ideal das brechas carbonáticas.	25
Figura 13: Petrografia de inclusões fluidas.....	27
Figura 13 (continuação): Petrografia de inclusões fluidas.....	28
Figura 14: Histogramas de frequência dos dados microtermométricos das inclusões do tipo 1.....	30
Figura 15: Histogramas de frequência dos dados microtermométricos das inclusões do tipo 2.....	31
Figura 16: Gráfico de salinidade das inclusões do tipo 1.	32
Figura 17: Interpretação dos dados de Raman das inclusões primárias	33
Figura 18: Interpretação da composição das inclusões primárias de Cal. P.	33
Figura 19: Interpretação da composição das inclusões secundárias de Cal. P.....	34
Figura 20: Espectros interpretados da composição das Tipo 1 no Qtz.	34
Figura 21: Espectros interpretados da composição das Tipo 2 no Qtz.	35
Figura 22: Esquema geral da evolução dos fluidos das brechas carbonáticas	38

LISTA DE FIGURAS

Tabela 1: Principais temperaturas obtidas na técnica de microtermometria.	16
Tabela 2: Amostras de brechas descritas e analisadas no relatório de TCC.	19
Tabela 3: Síntese dos resultados das análises	36

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 LOCALIZAÇÃO E ACESSO	8
1.2 ASPECTOS FISIAGRÁFICOS DA REGIÃO DE ESTUDO	9
2 GEOLOGIA REGIONAL	10
2.1 GEOLOGIA LOCAL	11
3 ESTADO DA ARTE	13
3.1 INCLUSÕES FLUIDAS NO ESTUDO DA DOLOMITIZAÇÃO	13
3.2 INCLUSÕES FLUIDAS E MICROTERMOMETRIA.....	14
3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	16
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
4.1 PETROGRAFIA	18
4.2 MICROTERMOMETRIA.....	19
4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	20
5 RESULTADOS	21
5.1 PETROGRAFIA	21
5.1.1 Brechas Calcíticas	21
5.1.2 Brechas Dolomíticas.....	22
5.1.3 Sequência de cristalização	23
5.2 ANÁLISE DE INCLUSÕES FLUIDAS	26
5.2.1 Petrografia de inclusões fluidas.....	26
5.2.2 Microtermometria de inclusões fluidas.....	28
5.2.3 Espectroscopia Raman.....	32
5.3 SÍNTESE DOS DADOS MICROTERMOMÉTRICOS.....	35
6 DISCUSSÕES	36
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
8 REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

Esse trabalho visa analisar os fluidos pretéritos das brechas carbonáticas da Formação Água Clara na Mina Rio Bonito, Campo Largo Paraná. A parte inicial desse trabalho utilizou dados do *Projeto TRD, Interação rocha-fluido e geração de porosidade em rochas carbonáticas, dolomitizadas e brechadas: implicações para tipologia de reservatório*.

A importância dos fluidos em sequências carbonáticas ocorre pelo crescente interesse no modelamento de reservatórios de dolomita hidrotermal (Warren 2000). Esses reservatórios correspondem a 50% de todas as reservas de petróleo, no Brasil há o pré-sal que levou a PETROBRAS, e outras companhias petrolíferas a investir na pesquisa de rochas carbonáticas (Pinto-Coelho et al. 2019a). Análise dos fluidos que percolam sequências de carbonatos é de grande importância para modelar a variação de temperatura e pressão em um reservatório (Gasparrini 2003, McCaig et al. 2000).

Em contrapartida, a relevância de estudar o fluido vai além da dinâmica de um reservatório. As características físico-químicas do líquido são extrapoladas para evolução de uma determinada região (Yardley & Bodnar 2014). A exemplo da salinidade, temperatura e pressão que auxiliam na caracterização do fluido e, conseqüentemente, identificar eventos metamórficos, magmáticos e sedimentares (Yardley & Bodnar 2014).

Portanto, a abordagem escolhida para esse trabalho é de analisar e classificar o fluido que percolou as brechas carbonáticas da Formação Água Clara e comparar com a evolução geológica proposta por outros autores.

1.1 LOCALIZAÇÃO E ACESSO

A Mina Rio Bonito (MRB) ocupa uma área aproximada de 30 km² e situa-se a 55 km de Curitiba no município de Campo Largo-PR (Figura 1). O principal acesso é a Br-277-Rodovia do Café no sentido Curitiba-Ponta Grossa. A 32 km da entrada da cidade de Campo Largo, há a estrada da Companhia de Cimentos Itambé que dá acesso à área-alvo.

Essa é separada em duas cavas principais; Cava Nova e Cava Antiga, ambas concessões da Companhia de Cimentos Itambé desde 1970, fornecedora de cimentos do tipo Portland para diversas empresas do Sul do Brasil (Gallina 2005)

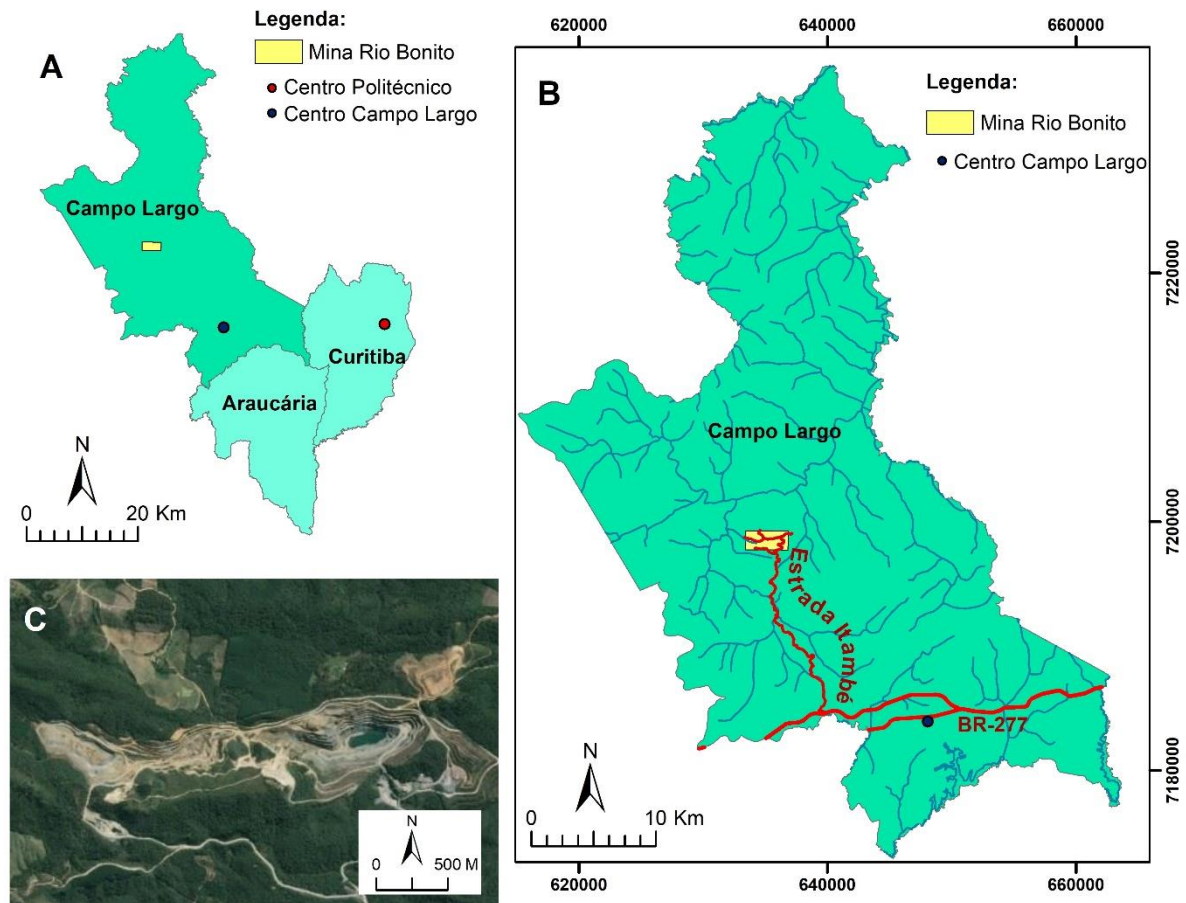


Figura 1: Figura de Localização. (A) – Municípios próximos da área-alvo. (B) – Campo Largo com destaque para vias de acesso. (C) – Foto de Satélite da MRB. Fonte: modificado de Pinto-Coelho et al. (2019a) e Bing Imagens (2019).

1.2 ASPECTOS FISIAGRÁFICOS DA REGIÃO DE ESTUDO

A região entre Campo Largo e Curitiba possui um clima subtropical úmido mesotérmico com temperaturas médias entre 22° C no verão e 18 °C no inverno, com pluviosidade em torno de 1350 a 1480 mm (Silveira 2003). Os rios da região são incluídos dentro da Bacia hidrográfica do Rio Ribeira e possuem drenagens no padrão treliça (Silveira 2003). A vegetação é do tipo Mata de Araucária, cujo pinheiro do Paraná é o principal vegetal (Silveira 2003)

O relevo está inserido dentro do Planalto Dissecado de Tunas do Paraná (3º Táxon), caracterizado por topos alongados, vertentes retilíneas, vales encaixados com direção geral entre NW-SE a NE-SW (Gomes et al. 2018). Por fim, os solos da região são, em sua maioria, argissolos a latossolos vermelhos (Santos et al. 2006).

2 GEOLOGIA REGIONAL

A área pesquisada está na porção central da Província Mantiqueira, mais precisamente no cinturão Ribeira e na unidade litoestratigráfica Grupo Açungui (Figura 2). De acordo com Heilbron et al. (2004), este grupo pode ser subdividido em 3 megassequências mesoproterozoicas.

A primeira corresponde a Formação Perau unidade basal do Grupo Açungui, constituída de quartzitos, mármore, rochas calcissilicáticas e basaltos toleíticos (Heilbron et al. 2004). Acima, há a formação Votuverava caracterizada como uma unidade majoritariamente turbidítica, a qual apresenta também anfibolitos, turmalinitos e conglomerados (Heilbron et al. 2004). A terceira sequência é a formação Água Clara, essencialmente carbonática, é constituída de mármore, brechas carbonáticas, rochas calciosilicáticas, filitos, quartzitos, xistos, metatufos e anfibolitos (Heilbron et al. 2004). Associado a esses metassedimentos, há o batólito de Três Córregos e outros stocks graníticos (Granito Passa Três), cuja composição varia de monzo a quartzo-sienitos com filiação entre cálcio-alcalinos a alcalinos (Piekarz 1992, Prazeres-Filho 2005).

No Neoproterozoico os sedimentos do Grupo Açungui foram afetados por pelo menos 3 fases de deformação (Fiori 1992). A primeira delas é o Sistema de Cavalgamento do Açungui que corresponde a uma tectônica de nappe e é responsável por falhas de cavalgamento, dobramentos e foliações (Fiori 1990, Fiori 1992). A segunda, Sistema de Dobramento Apiaí, é caracterizada por um redobramento das foliações pretéritas e dobras com eixos sub-horizontais com caimento para SE. (Fiori 1994). A fase Sistema de Transcorrência da Lancinha é composta de grandes falhas transcorrentes dextrais (Falha da Lancinha e Morro Agudo) e dobras escalonadas (Fiori 1992). Por fim, em 130 a 135 Ma, há o estabelecimento de diques NW da Formação Serra Geral, relacionados a rifteamento do Oceano Atlântico. (Hartmann 2014).

Portanto, a evolução geológica da área começa no Mesoproterozoico com a deposição dos sedimentos em ambiente de plataforma continental rasa a distal. Posteriormente há a orogenia do Neoproterozoico com granitogênese cálcio-alcalina a alcalina associada entre 700 Ma a 480 Ma. (Heilbron et al. 2004, Fiori 1992, Piekarz 1992, Prazeres-Filho 2005).

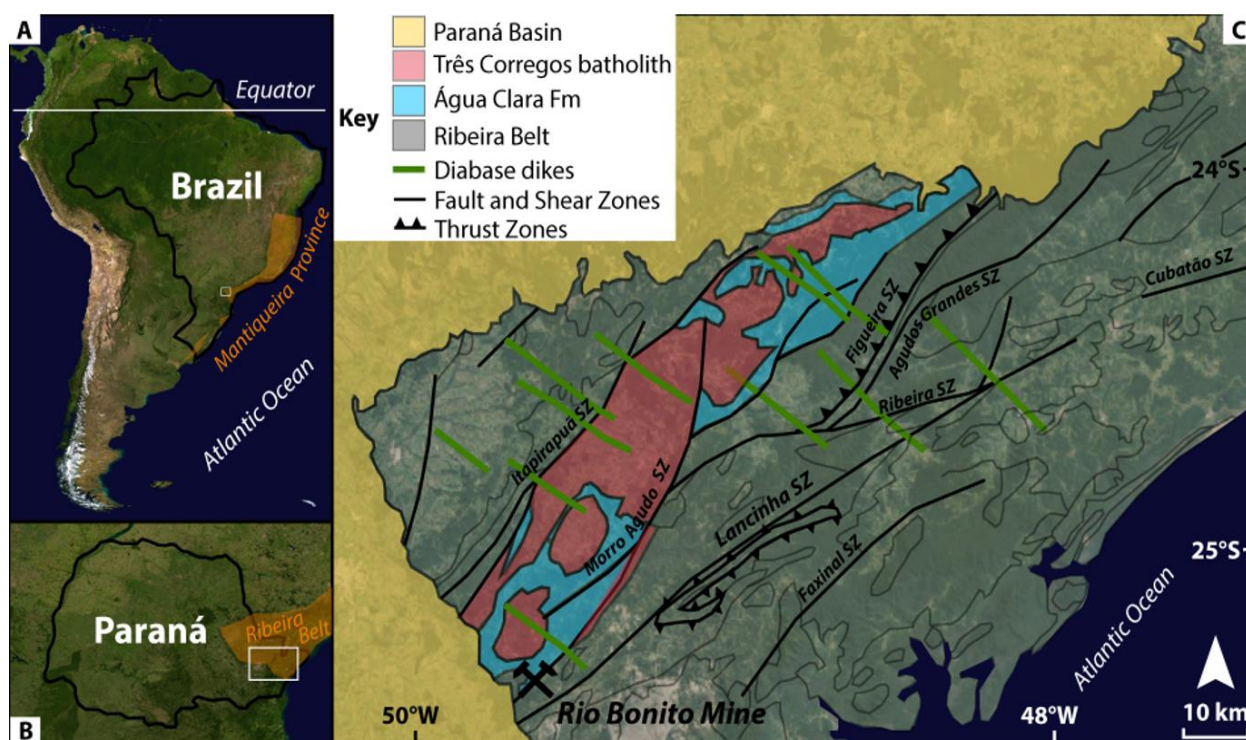


Figura 2: Geologia Regional. (A) – Brasil, destaque para a Província Mantiqueira. (B) – Paraná e o cinturão Ribeira. Figura (C) – Mapa geológico simplificado, destacando a formação Água Clara, o batólito de Três Córregos, além das principais falhas e diques. FONTE: modificado de Pinto-Coelho et al. (2019b)

2.1 GEOLOGIA LOCAL

A formação Água Clara na região da MRB apresenta mármores calcíticos, rochas dolomíticas (mármores e brecha), milonitos e metamargas (Figura 3 e 4) (Gallina 2005, Lincoln 2009). Todos esses são balizados principalmente pela Zona de Cisalhamento Morro Agudo, sendo que a variação química e mineralógica das rochas carbonáticas é controlada pela dolomitização multifásica (Pinto-Coelho 2007, Gallina 2005).

De acordo com Pinto-Coelho (2007), a dolomitização ocorreu durante Mesoproterozoico com soterramento e posterior substituição de calcita por dolomita. Essa substituição ocorreu em função da percolação de fluidos ricos em Mg por fraturas e estilólitos. (Pinto Coelho et al. 2019a). A formação das brechas dolomíticas foi condicionada pelo fraturamento hidráulico (Figura 4C), que facilitou a percolação de fluidos e o preenchimento de cavidades por dolomita, calcita, quartzo, fluorita e apatita (Pinto-Coelho 2007, Pinto Coelho et al. 2019a).

MAPA COMPILADO DA ÁREA-ALVO MINA RIO BONITO (MRB) - MUNICÍPIO DE CAMPO LARGO - PR

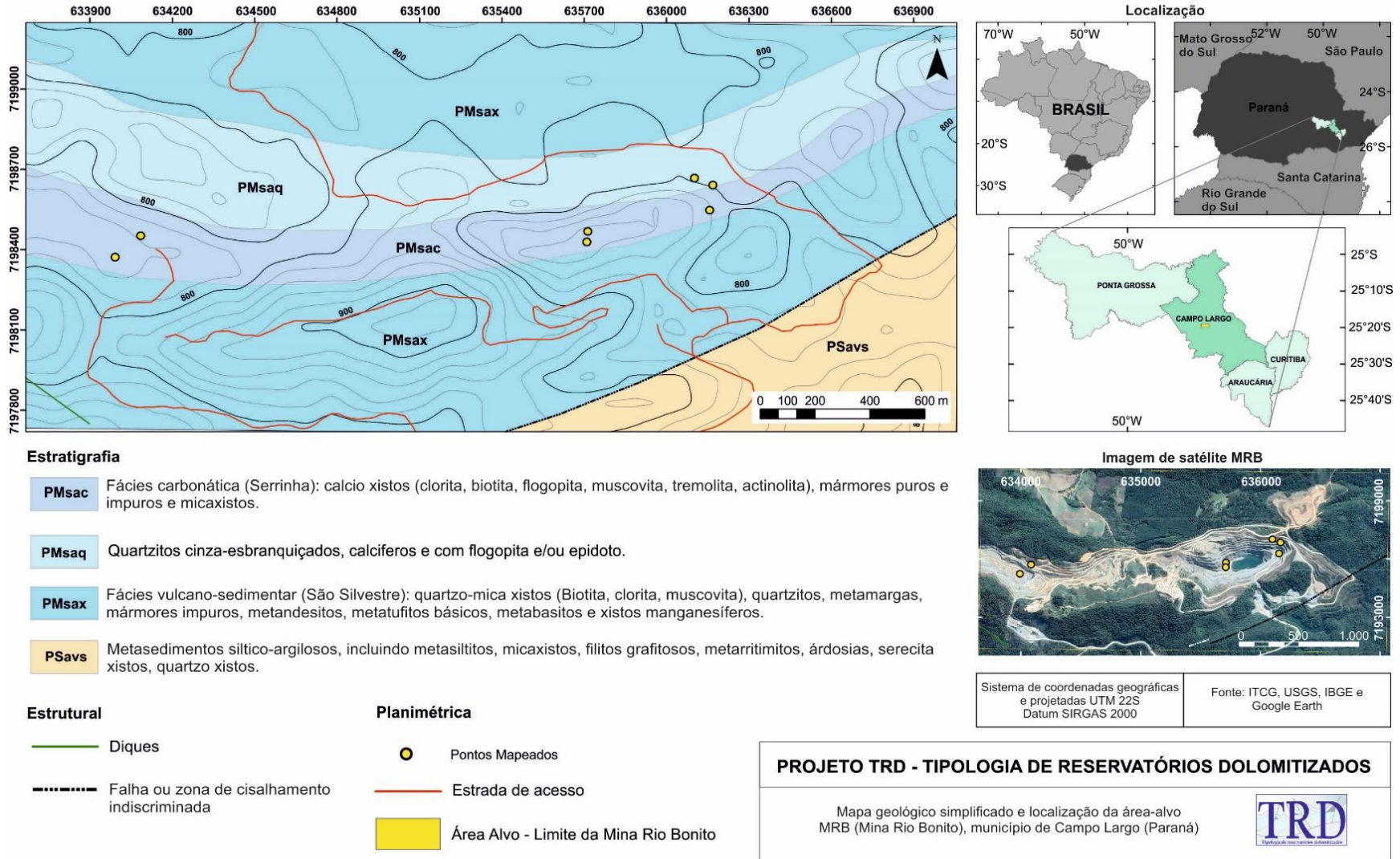


Figura 3: Mapa Geológico Simplificado da Mina Rio Bonito. Fonte: Pinto-Coelho et al. (2019a)

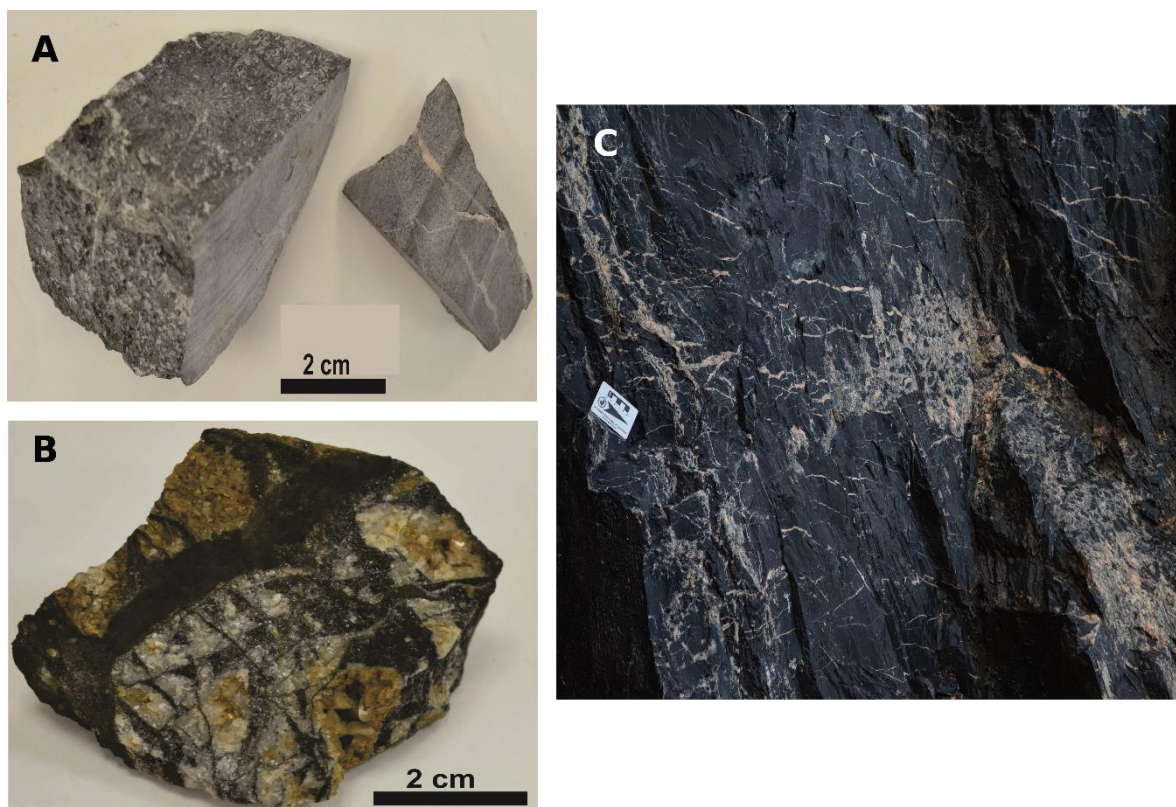


Figura 4: Litotipos carbonáticos da Mina Rio Bonito. (A) – Mármore Calcítico; (B) – Brecha Dolomítica; (C) – Mármore venulado em função do fraturamento hidráulico. FONTE: Pinto-Coelho et al. (2019a)

3 ESTADO DA ARTE

3.1 INCLUSÕES FLUIDAS NO ESTUDO DA DOLOMITIZAÇÃO

A substituição e precipitação de dolomita são processos que dependem, dentre outras variáveis, das flutuações físico-químicas do fluido percolante (Mehmood et al. 2018). Conseqüentemente, a microtermometria de inclusões fluidas é uma técnica útil para determinar a temperatura, salinidade e a origem do(s) fluido (s) dolomitizante(s) (Yardley et al. 2014, Mehmood et al. 2018).

Estudada há quase 200 anos, a dolomita pode ser considerada um conjunto de minerais constituídos por camadas alternadas de Ca, Mg e CO_3 , em diferentes proporções estequiométricas e graus de ordenamento (Gasparrini 2003, Mehmood et al. 2018, Purser et al. 2009). Devido à essa complexidade química, há também diversos modelos de dolomitização propostos para uma variada gama de ambientes geológicos (Gasparrini 2003).

Conforme Gasparini (2003), há um compilado de 8 modelos de dolomitização, sendo o de fluxo com controle tectônico *tectonically-driven flow* e fluxo por convecção térmica *termal-convection model* os modelos mais importantes para esse trabalho. No modelo por controle tectônico, os fluidos bassinais ou metamórficos são mobilizados ao longo da bacia marginal devido a eventos compressoriais. Por outro lado, no modelo de convecção, o transporte do fluido é dado pelo gradiente geotérmico influenciado por uma intrusão. Em ambos os modelos, as características do fluido (temperatura, salinidade, etc.) e a sua origem são fundamentais para explicar a dolomitização.

3.2 INCLUSÕES FLUIDAS E MICROTERMOMETRIA

Inclusões fluidas são um tipo especial de inclusão composta de uma fase vapor, líquida e/ou sólida, que coexiste com o mineral portador durante sua cristalização e recristalização (Hurai et al. 2015). O estudo sistemático dessas inclusões começou no trabalho pioneiro de Sorby (1858), depois foi aprimorado por Roedder (1984 apud Pestilho et al. 2017) e diversas técnicas analíticas como a microtermometria.

Na crosta terrestre, a cristalização de minerais ígneos, sedimentares e hidrotermais são consequência, dentre outros fatores, da dinâmica de fluidos aprisionados em defeitos intracristalinos formando as inclusões fluidas (Pestilho et al. 2017). Existem 3 modos de trapear fluidos em uma inclusão; a primeira é durante a cristalização do mineral portador, a segunda é pela recristalização em um evento de fraturamento e a terceira é quando o trapeamento e o fraturamento ocorrem simultâneos à cristalização do mineral. A partir desses 3 modos, é possível classificar as inclusões em; primárias, secundárias e pseudo- secundárias (Pestilho et al. 2017) (Figura 5a).

Todas essas 3 gerações de inclusões, idealmente, são formadas em profundidade por um fluido homogêneo, que, posteriormente ao trapeamento, se comporta como um sistema termodinamicamente fechado. Ou seja, não há mudanças volumétricas e/ou troca de matéria, somente perdas ou ganhos de calor (Hurai et al. 2015). À medida que as inclusões são trazidas à superfície, ocorrem alterações nas fases do fluido aprisionado, ou seja, um fluido inicialmente homogêneo em

profundidade, se torna heterogêneo em menores temperaturas e pressões (Figura 5b).

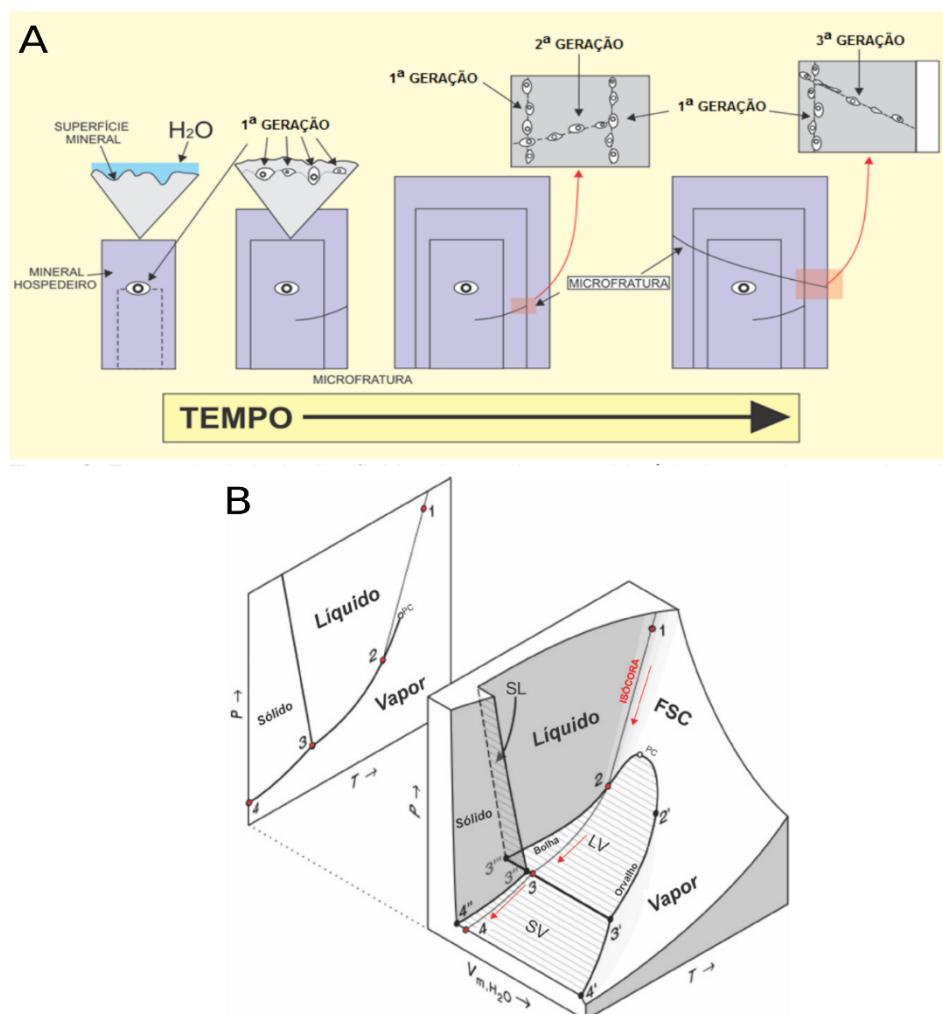


Figura 5: Gerações de inclusões e comportamento de fases. (A) – Desenho esquemática das 3 gerações de inclusões e sua relação temporal. (B) – Diagrama de temperatura versus volume molar versus pressão, destaca os campos de estabilidade das fases em sistema de H₂O puro. Fonte: Pestilho et al. (2017).

Na análise de inclusões fluidas, processos de imiscibilidade pré-trapeamento e modificações pós-trapeamento do fluido são as principais fontes de erros na interpretação dos dados. Assim, toda e qualquer família de inclusões deve ser selecionada de maneira a representar o processo geológico alvo do estudo (Roedder 1984 apud Pestilho et al. 2017).

Após a seleção e classificação de uma determinada família de inclusões, a microtermometria pode ser aplicada. A técnica é não destrutiva e se baseia no princípio de aquecer e resfriar o fluido aprisionado e obter temperaturas relacionadas

as mudanças de fase. Dessas, 4 temperaturas são as mais importantes para o presente estudo (Tabela 1)

Tabela 1: Principais temperaturas obtidas na técnica de microtermometria. Fonte: modificado de Hurai et al. (2015); Pestilho et al. (2017).

Temperatura (°C)	Descrição	Interpretação
Temperatura de Fusão Inicial (Tfi)	Primeira temperatura a ser obtida logo após o resfriamento.	É o ponto eutético (Pe) em inclusões aquosas.
Temperatura de Fusão da Hidro Halita (Tfhh)	Temperatura obtida na fusão do sal NaCl.H ₂ O	Possui relação direta com a salinidade do fluido trapeado.
Temperatura de Fusão do Gelo (Tfg)	Temperatura obtida na fusão do gelo	Possui relação direta com a salinidade do fluido trapeado.
Temperatura de Homogeneização (TH)	Temperatura obtida na homogeneização completa das fases de uma inclusão.	É a temperatura mínima para o fluido trapeado.

3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Em 1928, o cientista indiano Chandrasekhara Venkata Raman descobre que uma radiação monocromática ao incidir sobre uma amostra, pode provocar a emissão de uma onda de maior frequência do que a emitida (Raman 1928). O resultado abriu a possibilidade para o estudo dos modos de vibração das moléculas e, conseqüentemente, na diferenciação dos componentes internos de uma inclusão fluida (Frezzotti et al. 2012).

Quando uma onda eletromagnética, de preferência monocromática, interage com a matéria, uma vasta gama de radiações e partículas são emitidas e difratadas. Dessas, a difração por Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh são as mais importantes para a espectroscopia Raman (Vandenabeele 2013). A difração por Rayleigh ocorre quando a radiação incidente tem frequência igual à radiação emitida pela amostra. Em contrapartida, quando a frequência emitida é maior ou menor do que a incidente recebe o nome de Stokes e Anti-stokes, respectivamente (Vandenabeele 2013) (Figura 6).

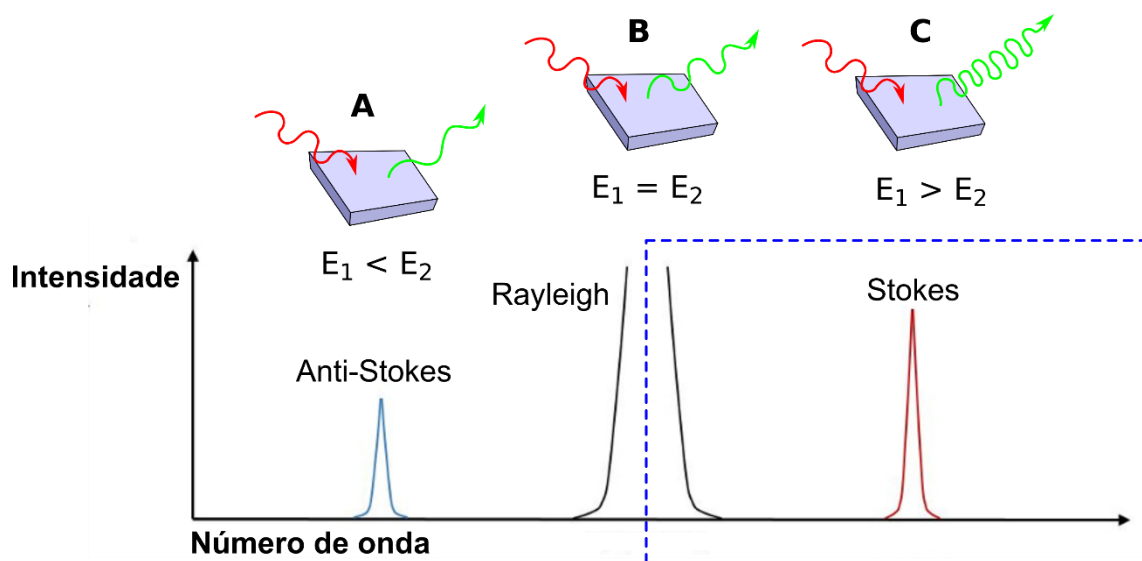


Figura 6: Desenho esquemático das difrações Stokes (C), Anti-Stokes (A) e Rayleigh (B). Legenda: E – Energia onda, retângulo azul – Espectro Raman. Fonte: modificado de Vandenabeele (2013).

A associação entre esses 3 tipos de difração (Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh) pela equação apresentada por Raman (1928) tornou possível construir espectrogramas, cujos picos são proporcionais a vibração molecular (Figura 6).

Essa vibração é utilizada para diferenciar quimicamente os componentes da amostra. Contudo, existem efeitos que alteram os “picos” padrões das moléculas, a exemplo da interferência de outras fontes (ex. raios cósmicos) e o amortecimento do raio monocromático (Frezzotti et al. 2012).

A aplicação prática da espectroscopia de Raman é realizada por meio de uma fonte de luz monocromática (laser) focalizada e difratada pela amostra (figura 7). A radiação resultante é filtrada, separada e detectada por dispositivos de carga acoplada (CCD). Posteriormente há a produção dos espectros de Raman, sendo os picos a radiação Stokes (Frezzotti et al. 2012).

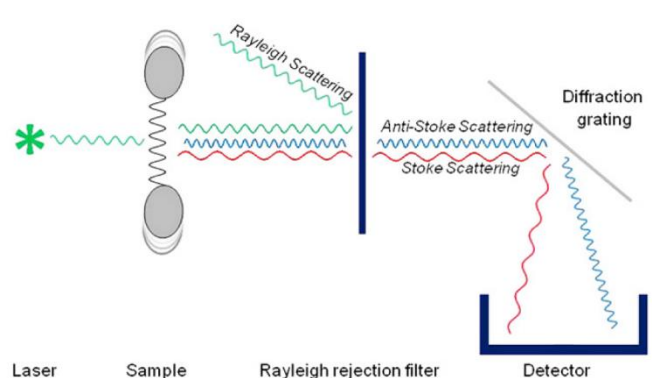


Figura 7: Esquema simplificado da Espectroscopia de Raman. Fonte: Frezzotti et al. (2012)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos aplicados no TCC são sintetizados no seguinte fluxograma (figura 8):

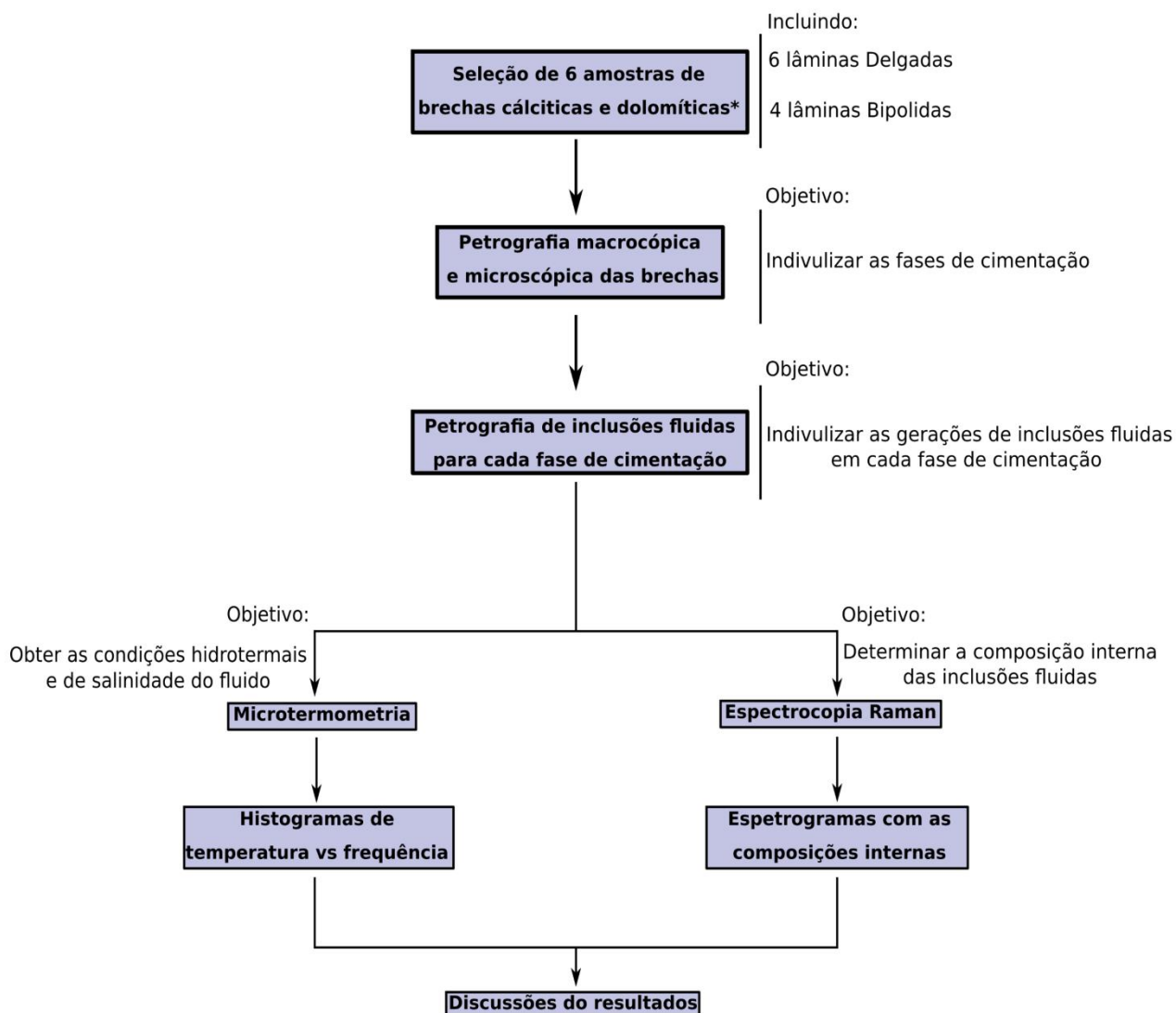


Figura 8: Fluxograma geral dos métodos aplicados no TCC. * Amostragem e a confecção das lâminas foi realizada durante o Projeto TRD.

4.1 PETROGRAFIA

Nas descrições petrográficas foram utilizadas 6 amostras de brechas carbonáticas (tabela 2). As respectivas lâminas delgadas e bipolidas foram confeccionadas pelo Projeto TRD e sua descrição realizada no LAPEM.

Tabela 2: Amostras de brechas descritas e analisadas no relatório de TCC.

Amostra	Classificação	Utilização
MRB 19-01	Brecha Calcítica	Descrição Petrográfica; Microtermometria e Espectroscopia Raman
MRB 19-02	Brecha Calcítica	Descrição Petrográfica; Microtermometria e Espectroscopia Raman
MRB 19-16	Brecha Dolomítica	Descrição Petrográfica; Microtermometria e Espectroscopia Raman
MRB 19-03	Brecha Calcítica	Descrição Petrográfica
MRB 16-09	Brecha Dolomítica	Descrição Petrográfica
MRB 11-05	Brecha Dolomítica	Descrição Petrográfica

4.2 MICROTERMOMETRIA

A microtermometria foi realizada no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas – LAMIR, em um estágio Linkam THMSG600 de congelamento e aquecimento acoplado a um microscópio Zeiss Imager A2m (Figura 9). Esse estágio foi calibrado pela determinação do ponto tríplice para CO₂ e H₂O e de suas temperaturas finais de fusão. Assim, a precisão pode chegar a 0,1°C em um intervalo de temperatura entre -100°C a 600°C.

A rotina de análise começa com a inserção da lâmina bipolida no estágio Linkam, posteriormente, a umidade é retirada e a amostra é congelada até pelo menos -80°C. Estabilizada nessa temperatura por 10 minutos, a bipolida é aquecida e as temperaturas de T_{fi} (°C), T_{fhh} (°C) e T_{fg} (°C) são obtidas através de critérios texturais expostos por Roedder (1984 apud Pestilho et al. 2017). Por fim, a amostra é aquecida até a sua completa homogeneização, obtendo-se TH. Foram realizadas um total de 252 medidas microtermométricas.

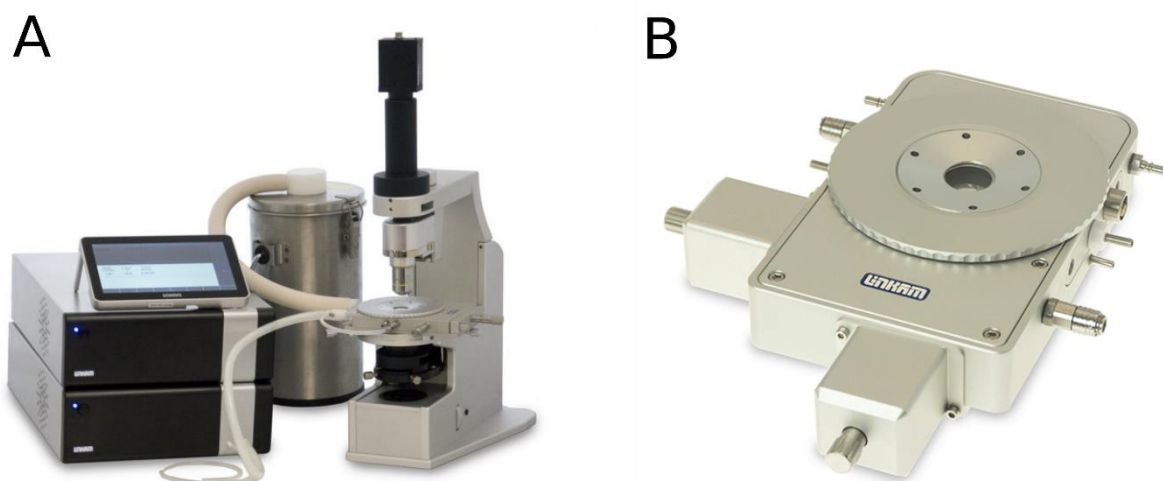


Figura 9: Aparelhos para microtermometria. (A) - Estágio Linkam THMSG600 acoplado a um microscópio e ao leitor de temperatura. (B) – Zoom para o estágio. Fonte: Linkam Scientific, (2019).

Finalizada a microtermometria a salinidade foi obtida por meio da construção de macros para Excel VBA, de acordo com os cálculos de MacInnis (2010).

4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises qualitativas de espectroscopia laser *raman* foram realizadas no microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R, cuja radiação de excitação é provida por um laser diodo de 532 nm e potência 40 mW (Figura 10). A resolução lateral e vertical varia de 200 nm a 500 nm, respectivamente. Na obtenção dos espectros, foram utilizados tempos de integração de 50s com 50 acumulações, com objetivo de diminuir o ruído e a fluorescência. Para individualizar os picos característicos das fases internas das inclusões a 25°C, espectros do mineral portador foram retirados das proximidades da inclusão.

O tratamento do espectro de Raman e análise dos picos de comprimento de onda foram processados nos softwares OriginPro 8 SRO.

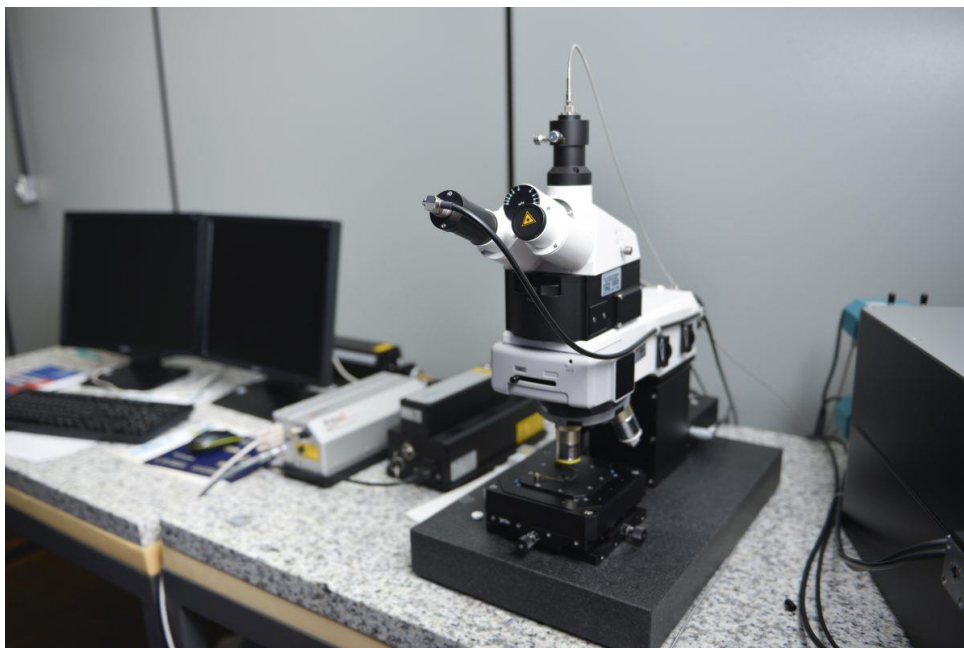


Figura 10: Raman Confocal Witec alpha 300R. Fonte: CME UFPR (2019)

5 RESULTADOS

5.1 PETROGRAFIA.

As amostras analisadas são brechas carbonáticas, classificadas em brechas calcíticas e dolomíticas. Essa subdivisão foi baseada nos dados brutos de DRX de Pinto-Coelho et al. (2019a).

Na descrição das brechas e de seus respectivos cimentos foi utilizada a referência de Sibley & Gregg (1987).

5.1.1 Brechas Calcíticas

Associado ao mármore calcítico da MRB, as brechas calcíticas ocorrem em corredores de brechação que retrabalharam o mármore e condicionaram o preenchimento de cimentos carbonáticos (Figura 11 a).

Na observação macroscópica, as brechas calcítica são monomíticas e sustentadas por clastos (~70% do total da rocha) (Figura 11 b). Estes são de mármore calcítico, angulosos a subangulosos e de granulometria entre 1 a 7 cm. O preenchimento é dividido em 4 tipos; o primeiro são cristais de calcita subédricos a euédricos (romboédrico), de cor esbranquiçada, tamanhos entre 0,1 a 1 cm e contatos

planares. O segundo tipo é da cor castanha-avermelhada, granulometria entre 0,3 a 1 cm e está em associação com óxidos de ferro. Os últimos dois cimentos são constituídos por quartzo e fluorita, com granulometria entre 0,1 a 1 cm, hábito anédrico a subédrico e são cristalizados posteriormente aos cimentos carbonáticos.

Na análise microscópica por luz transmitida, os carbonatos são majoritários (80 a 100 %) e constituem tanto os cimentos como os clastos. Nestes, há cristais de alta turbidez, anédricos, granulometria entre 0,09 a 0,1 mm, com contatos intracristalinos lobados e, de acordo com Sibley & Gregg (1987), classificados como indivíduos não-planares. Na estrutura dos clastos, veios de calcita, estilólitos e fraturas são feições comuns (Figura 11 c).

O cimento é subdivido em 3 tipos: o primeiro é de composição calcítica, de cor avermelhada a esbranquiçada, granulometria entre 0,5 a 2 mm, está em contato direto com os clastos e é classificado em indivíduos planares-S e não-planares (Sibley & Gregg 1987) (Figura 11 d). O segundo tipo de cimento é constituído por cristais de quartzo com granulometria entre 0,5 a 1,5 mm, anédricos, contatos serrilhados a ondulados e que apresentam subgrãos a novos grãos (Figura 11 e). O último cimento de preenchimento é a fluorita associada ao quartzo, com granulometria entre 3 a 4 mm e é intensamente cortada por veios de calcita (Figura 11 f).

5.1.2 Brechas Dolomíticas

As brechas interpretadas como dolomíticas são encontradas nas proximidades do contato entre mármore calcítico e o mármore dolomítico (Figura 11 g). O fraturamento hidráulico têm relevância na construção na estrutura da rocha.

Macroscopicamente, a brecha é monomítica com clastos de mármore de cor acinzentada, granulometria entre 1 a 4 cm, subangulosos a angulosos e de composição predominantemente dolomítica devido à baixa reação com HCl diluído. A estrutura dos clastos é intensamente fraturada e seccionada por veios. O preenchimento dessas cavidades, fraturas e vênulas é evidenciado por 2 tipos de cimento: o primeiro de cor castanha-clara, composição dolomítica, granulometria entre 0,1 a 0,2 cm, hábito subédrico a euédrico e está disposto em contato direto com os clastos (Figura 11 h). O segundo é cinza-esbranquiçado, granulometria entre 0,1 a 0,5 cm, hábito subédrico e apresenta uma composição calcítica.

Ainda na observação macroscópica, é possível visualizar que o preenchimento de cavidades e vênulas é parcial, ou seja, há poros e cavidades ainda não preenchidas pelas gerações de cimentos (Figura 11 g).

No espectro de observação microscópico, os clastos são heterogêneos, com alta variação textural e de turbidez, porém, em síntese, são de composição dolomítica, com cristais de granulometria entre 0,1 a 0,3 mm e não planares, planares-s e planares-e (Sibley & Gregg 1987). (Figura 11 i). Os clastos também ocorrem associados a vênulas de calcita, fraturas e a estilólitos, sendo estes relacionados às bordas dos fragmentos.

O cimento das brechas dolomíticas ocorre em pelo menos 4 tipos: o primeiro é caracterizado por películas de óxidos de ferro nas bordas do clastos; o segundo é evidenciado por cristais zonados de dolomita em hábito em ponta de lança, com exsoluções de goethita, granulometria entre 4 a 5 mm e com média turbidez no núcleo do cristal (Figura 11 j). A terceira fase do cimento é de composição calcítica com média turbidez, granulometria entre 0,2 a 1 mm e composta de indivíduos não-planares a planares-s (Sibley & Gregg 1987). Por fim, a última fase de preenchimento corresponde a cristais de quartzo, com granulometria entre 0,5 a 0,8 mm e hábito anédrico.

5.1.3 Sequência de cristalização

De acordo com o grau de turbidez, granulometria, relações de corte e preenchimento é possível estabelecer a seguinte ordem de cristalização:

Carbonatos Sedimentares (Car. S.): Cristais com alta a média turbidez, granulação fina a média e que constituem os clastos fraturados das brechas. Na morfologia, variam desde indivíduos não-planares a planares-e indicando uma variabilidade nas condições físico-químicas. Sua composição varia entre dolomítica a calcítica.

Carbonatos de Preenchimento: subdivididos em 2 cimentos e na seguinte sequência: primeiramente dolomita em sela (**Dol. P.**) com granulação média a grossa, cristais zonados, exsoluções de goethita e turbidez no núcleo do mineral. Posteriormente, ocorre a cristalização da calcita (**Cal. P.**), composta de cristais de granulação média a grossa, baixa a média turbidez e indivíduos não-planares a planares-s.

Cimentos não carbonáticos: representados por fluorita (Flr) e quartzo (Qtz), de granulação média a grossa, representando as últimas fases de preenchimento de cavidades e vênulas.

Portanto, o fraturamento hidráulico retrabalhou o mármore calcítico e o dolomítico de tal forma a produzir brechas e cimentos de preenchimento. Esse preenchimento é parcial, ou seja, primeiramente há a precipitação de carbonatos, depois Qtz e Flr, porém ainda há espaços vazios (Figura 12).

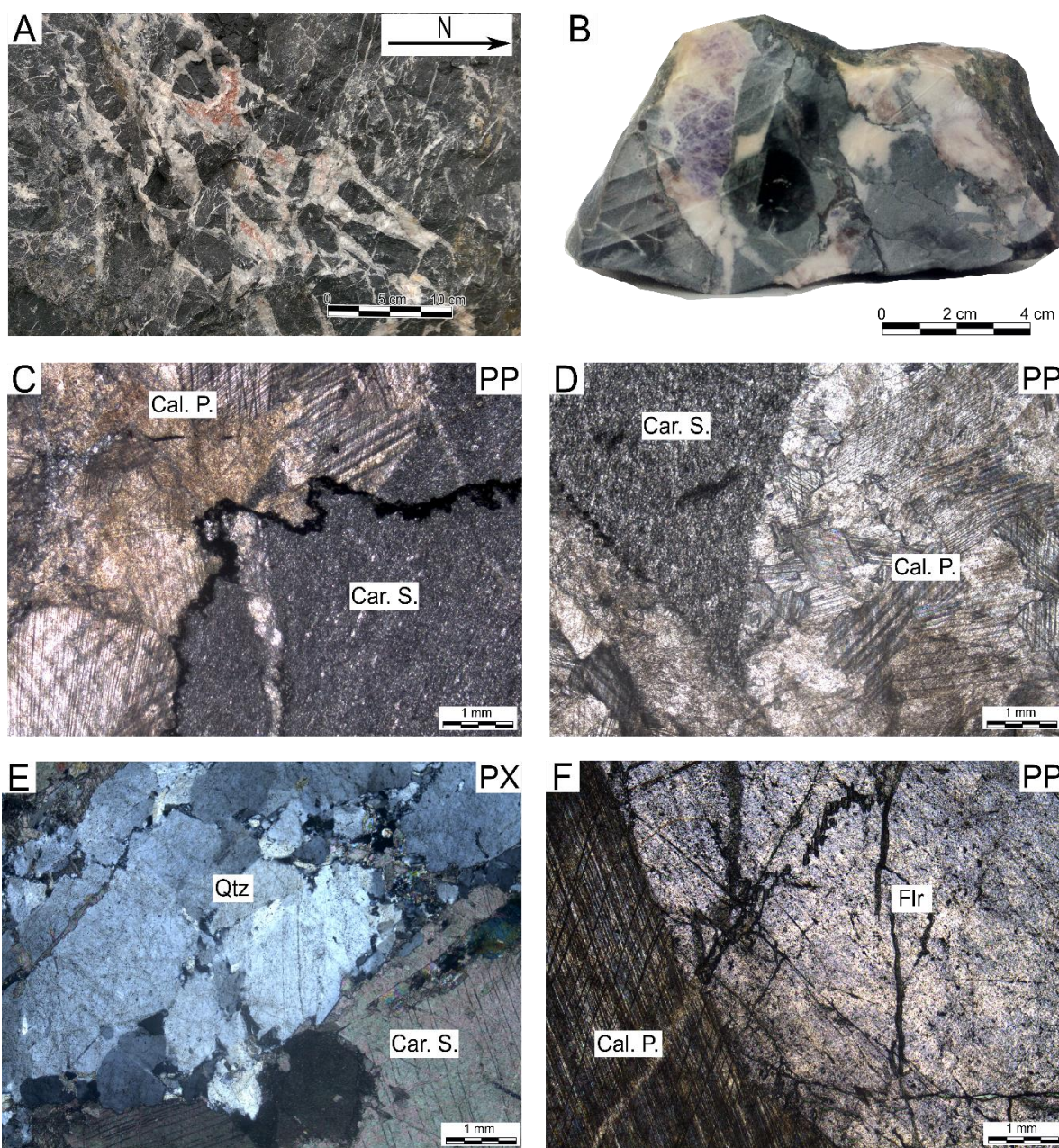


Figura 11: Petrografia das brechas carbonáticas. (A) – Brecha Calcítica. (B) – Brecha Calcítica com Cal. P. e Flr como os principais cimentos. (C) – Clastos das brechas com estilólitos nas bordas. (D) – Cal. P. e Car. S. (E) – Qtz no preenchimento das brechas calcíticas. (F) – Flr, fraturada e percolada por vênulas de calcita. Fonte: adaptado de Pinto-Coelho et al. (2019a)

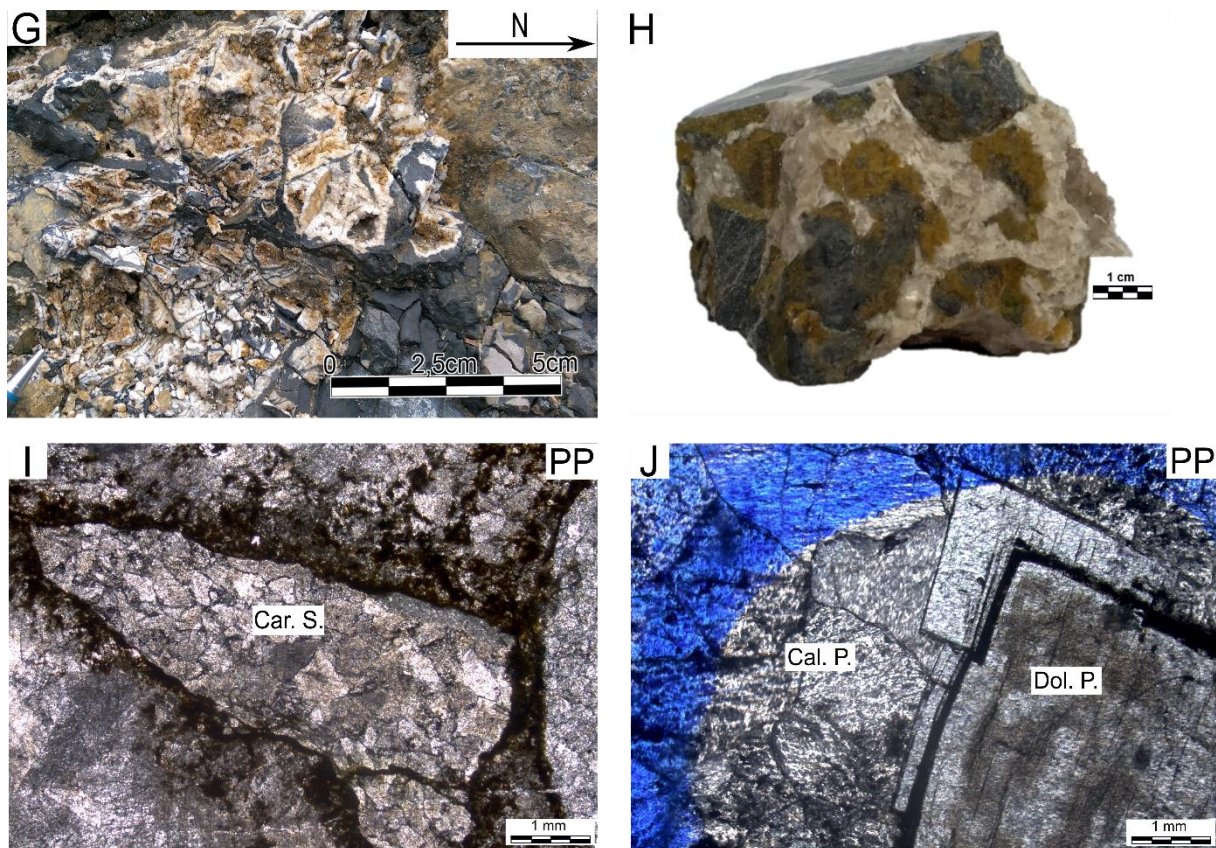


Figura 11 (continuação): Petrografia das brechas carbonáticas: Petrografia das brechas carbonáticas. (G) – Vista de campo da brecha dolomítica e sua porosidade. (H) – Brecha dolomítica com duas fases de cimentação; a primeira é de dolomita e de cor castanha-clara, a segunda esbranquiçada e de composição calcítica. (I) – Clastos com películas de óxidos de ferro nas brechas dolomíticas. (J) – Dol. P. com exsoluções de goethita, além de um zoneamento de núcleo a borda. Fonte: adaptado de Pinto-Coelho et al. (2019)

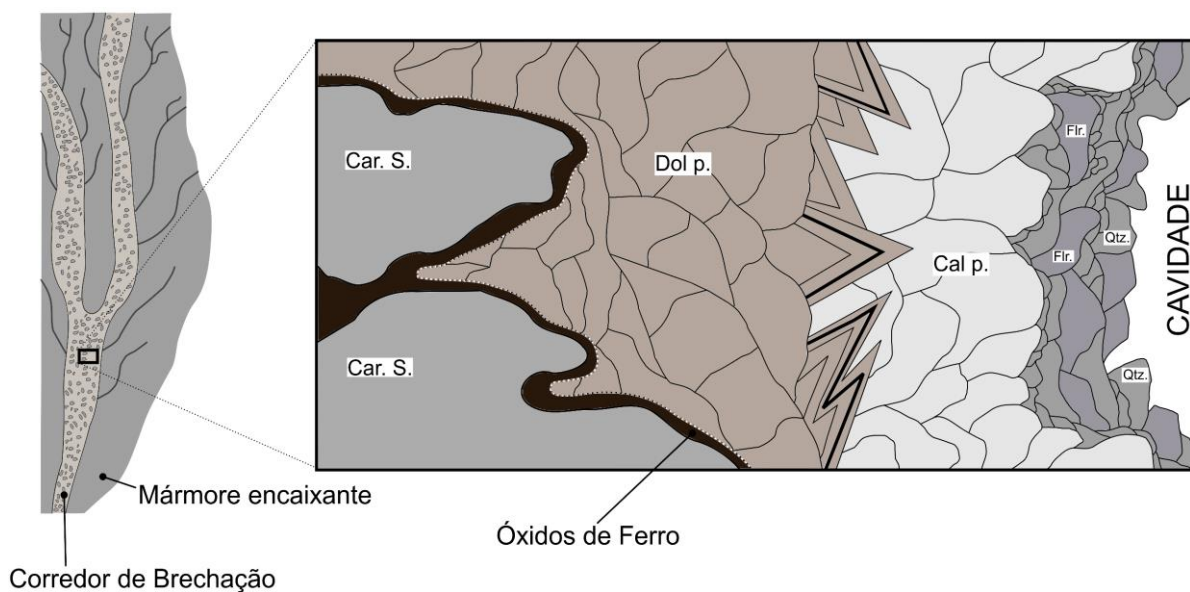


Figura 12: Sequência de cristalização ideal das brechas carbonáticas.

5.2 ANÁLISE DE INCLUSÕES FLUIDAS

5.2.1 Petrografia de inclusões fluidas

A petrografia foi realizada nos Car. S., Dol. P., Cal. P., Flr. e Qtz, com objetivo de estabelecer as principais espécies de inclusões fluidas.

Nos carbonatos sedimentares (Car. S.) as inclusões fluidas são de tamanhos variados (4 a 8 μm^2), bifásicas (líquido + vapor), e com duas distribuições distintas: a primeira sem orientação principal e a segunda disposta ao longo de fraturas intercristalinas (Figura 13 a e b). Em ambas as distribuições, há uma grande quantidade de inclusões crepitadas, ou seja, o fluido interno implodiu as paredes da inclusão devido à percolação posterior de fluidos de mais alta temperatura. Somado as inclusões crepitadas, uma outra dificuldade enfrentada nos Carb. S. é a intensa turbidez que prolonga a análise.

As inclusões fluidas da dolomita Dol. P. são bifásicas (líquido + vapor), de tamanhos entre 8 a 30 μm^2 e são subdividas em dois tipos: (i) inclusões alinhadas aos zoneamentos do cristal de dolomita e (ii) orientadas de acordo com microfraturas intercristalinas (Figura 13 c e d).

No cimento Cal. P. as inclusões são bifásicas (líquido + vapor) e separadas de acordo com sua morfologia e disposição igualmente em dois tipos: (i) aquele encontrado no núcleo dos cristais de calcita, com morfologia tendendo a romboédrica (*negative shape*) e tamanhos entre 5 a 35 μm^2 (Figura 13 e) e (ii) orientado por microfraturas, com morfologia arredondada e tamanhos entre 5 a 15 μm^2 (Figura 13 f).

No Qtz é possível individualizar inclusões bifásicas (líquido + vapor) e de tamanhos entre 8 a 38 μm^2 . A disposição é critério para subdividir entre as inclusões distribuídas aleatoriamente no cristal e aquelas alinhadas a microfraturas (Figura 13 g e h).

A última fase mineral analisada é a Flr. Nela há inclusões bifásicas (líquido + vapor), de tamanhos entre 6 a 25 μm^2 e subdividas em dois subtipos: o primeiro sem orientação preferencial e o segundo alinhadas a microfraturas (Figura 13 i e j). Nesse cimento há também uma grande quantidade de inclusões com feições de estrangulamento (modificações pós-trapeamento).

A petrografia e os dados microtermométricos auxiliaram a separar dois grandes tipos de inclusões. O tipo 1, que engloba inclusões primárias, bifásicas (líquido + gás), com *negative shape* e distribuídas de maneira aleatória no cristal ou orientadas pelos zoneamentos cristalinos. O tipo 2, que representa inclusões secundárias, bifásicas (líquido + gás), de tamanho geralmente inferior às do tipo 1.

Portanto, as inclusões do tipo 1 são aquelas que aprisionaram os fluidos de cristalização do mineral portador e as do tipo 2 são formadas pela passagem de fluidos secundários

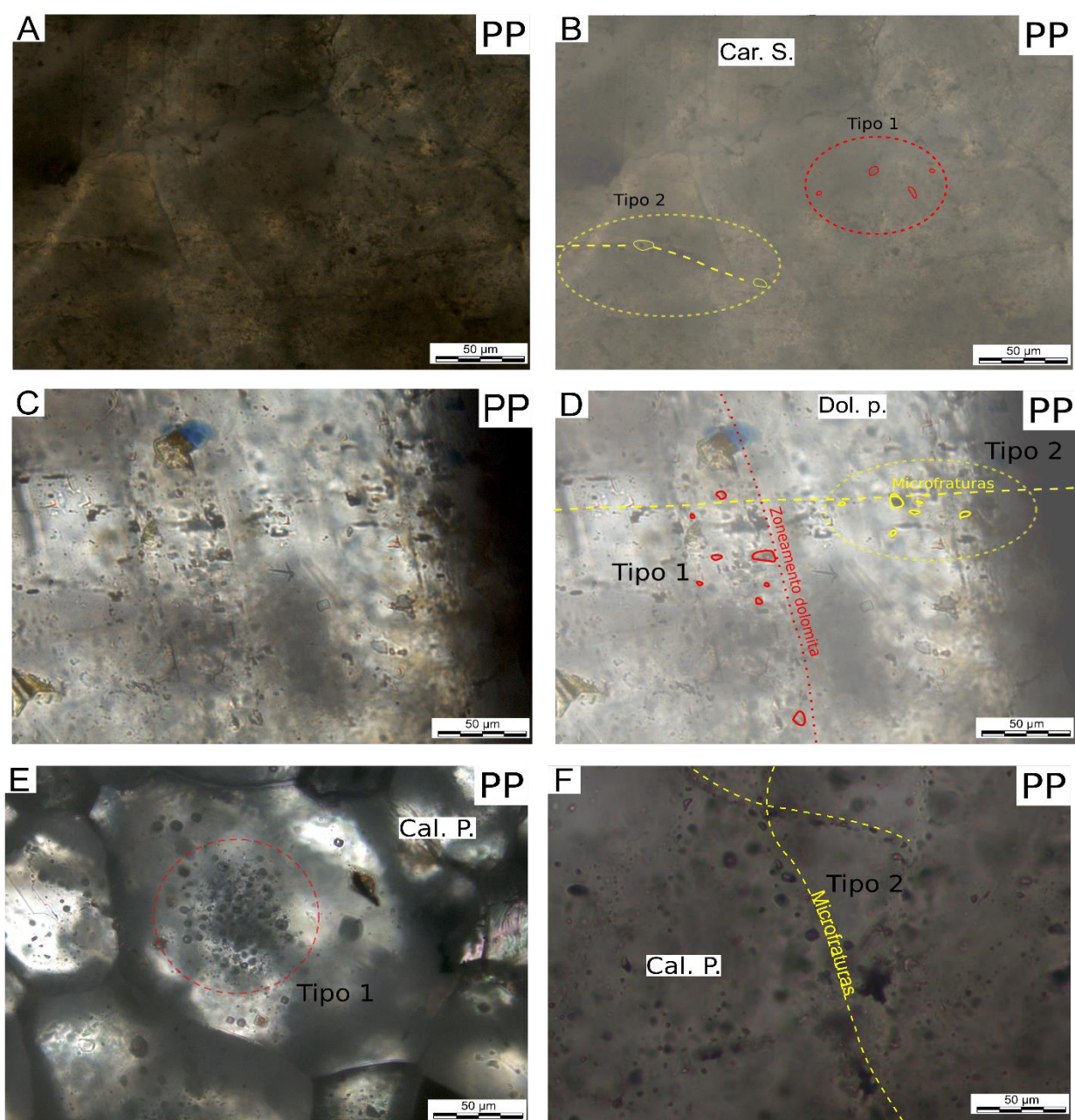


Figura 13: Petrografia de inclusões fluidas. (A) e (B) – Inclusões fluidas nos Cal.S., a intensa turbidez dificultou a análise. (C) e (D) – Na Dol. P. o Tipo 1 está alinhado ao zoneamento do cristal e o tipo 2 é orientado por microfraturas intercristalinas. (E) – Nas Cal. P. o tipo 1 é descrito em aglomerados aleatórios nos núcleos de cristais. (F) – Inclusões fluidas secundárias na Cal. P.

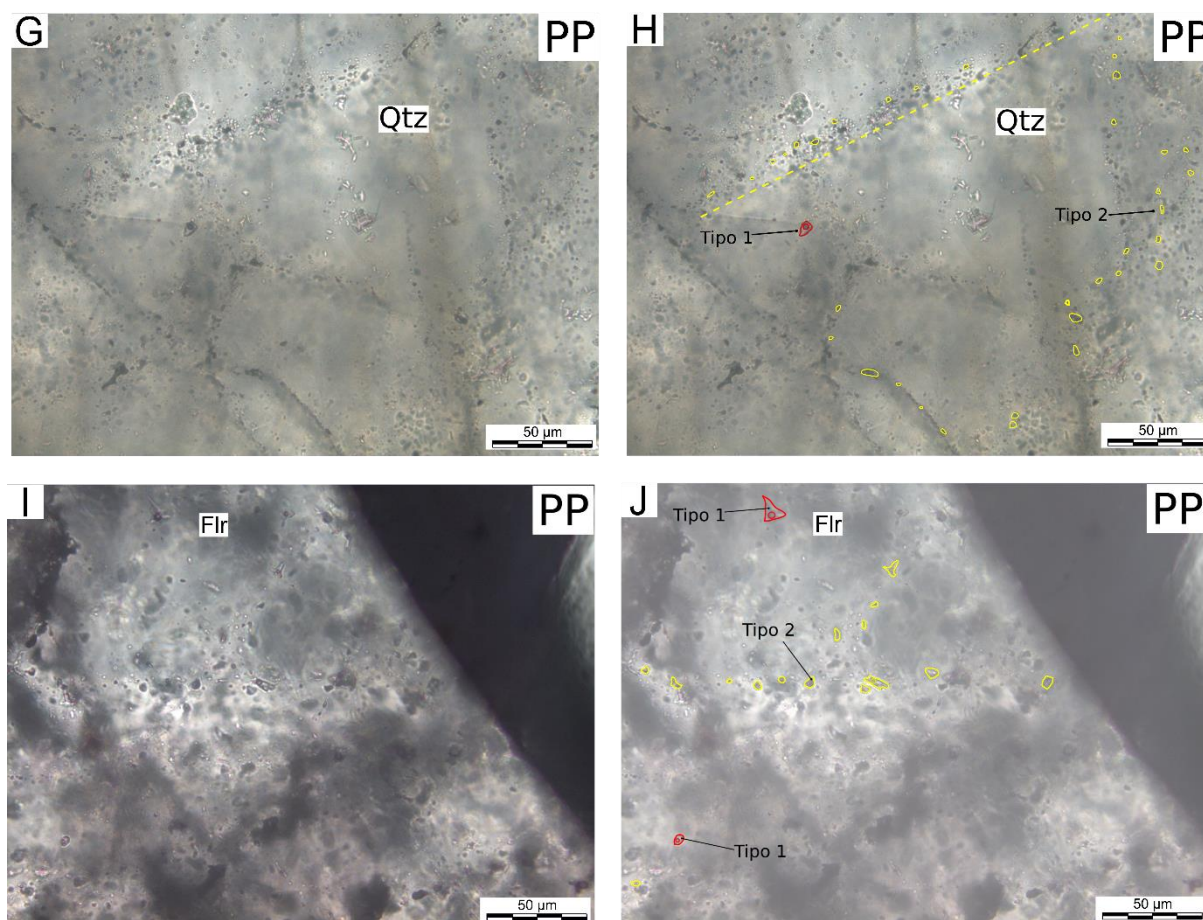


Figura 13 (continuação): Petrografia de inclusões fluidas: (G) e (H) – Inclusões fluidas primárias (tipo 1) e secundárias (tipo 2) em Qtz. (I) e (J) – A Flr tem inclusões sem orientação preferencial (Tipo 1) e outras alinhadas a micro-descontinuidades (Tipo 2).

5.2.2 Microtermometria de inclusões fluidas

A microtermometria foi realizada nos dois tipos de inclusão, tipos 1 e 2, obtendo as temperaturas de TH, Tfi, Tfh e Tfg (Figura 14 e 15).

Nos Car. S. as inclusões do tipo 1 possuem temperaturas de homogeneização (TH) entre 100°C e 170°C (Figura 14). A maior frequência da Tfi é entre -57°C a -56°C e Tfg é bastante difusa, entre -14°C a 0°C. A salinidade está entre 6,5% a 6,92% em wt% NaCl (Figura 16). A alta turbidez e a grande quantidade de inclusões crepitadas dificultou a microtermometria.

As inclusões do tipo 1 nas Dol. P. têm TH entre 200°C e 270°C, Tfi de -58°C a -53°C e Tfg entre -7°C a -0°C (Figura 14). A porcentagem de wt% NaCl situa-se entre 0,45% e 2,5% (Figura 16). Não há significativa diferença dos parâmetros

microtermétricos entre as inclusões mais próximas da borda do cristal e aquelas presentes do núcleo da dolomita.

Na Cal. P., as inclusões do tipo 1 apresentam TH preferencialmente entre 180°C e 260°C, Tfi de -59°C a -50°C e Tfg -5° a 0°C (Figura 14). A salinidade varia de 0,2% a 2,5 wt% NaCl (Figura 16)

O Qtz é a fase de preenchimento com maior variação dos dados microtermométricos. A temperatura de homogeneização (TH) está entre 110°C e 300°C, Tfi entre -57°C a -50°C e Tfg de -11°C a -2°C (Figura 14). A porcentagem de wt% NaCl é de -3,5% a 7,5%.

As inclusões primárias da Flr, tipo 1, têm TH entre 100°C a 210°C, Tfi está em torno de -58°C a -51°C e Tfg varia de -9°C a 0°C (Figura 14). A concentração de sal em wt% NaCl é torno de 2,5% a 4,5% (Figura 16).

A obtenção dos dados microtermométricos das inclusões secundárias, tipo 2, foi dificultada pelo tamanho e pela quantidade inclusões fluidas crepitadas. Assim, o trabalho focou na análise microtermométrica das inclusões do tipo 1, mas sem ignorar as secundárias.

As inclusões do tipo 2 em Dol. P. têm TH entre 250°C e 270°C, Tfi de -58°C e -57°C e Tfg variando de -6,0°C a até -2,0°C (Figura 15). A salinidade varia em torno de 2% de wt% NaCl.

Na Cal. P. temperaturas de homogeneização estão, preferencialmente, entre 110°C e 190°C com picos até 320°C; Tfi se concentra entre -54°C e -49°C e Tfg varia de -12°C a -8°C (Figura 15). A salinidade dessas inclusões está entre 8,3% a 10,0% de wt% NaCl.

As inclusões secundárias do Qtz têm TH entre 180°C a 190°C, -56°C a -54°C de temperatura de fusão inicial e Tfg de -12°C a -11°C (Figura 15). A salinidade das inclusões do tipo 2 no Qtz varia de 6,8% a 7,3% em wt% NaCl.

Na Flr, as inclusões do tipo 2 possuem TH entre 110°C a 210°C, com Tfi variando de -58°C a -53°C e Tfg entre -9,0°C a -3,0°C (Figura 15). A salinidade está entre 3,4% a 5,0% em wt% NaCl.

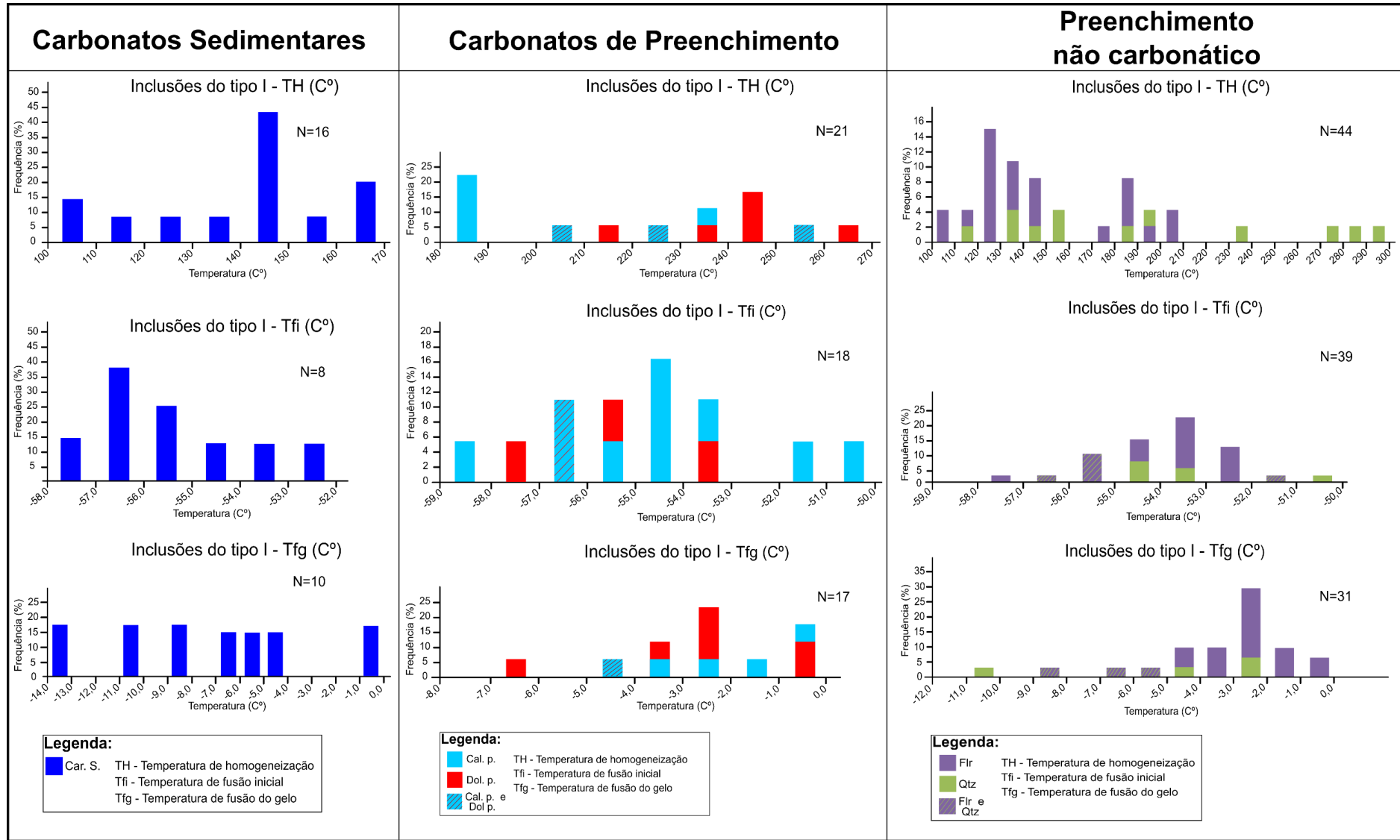


Figura 14: Histogramas de frequência dos dados microtermométricos das inclusões do tipo 1.

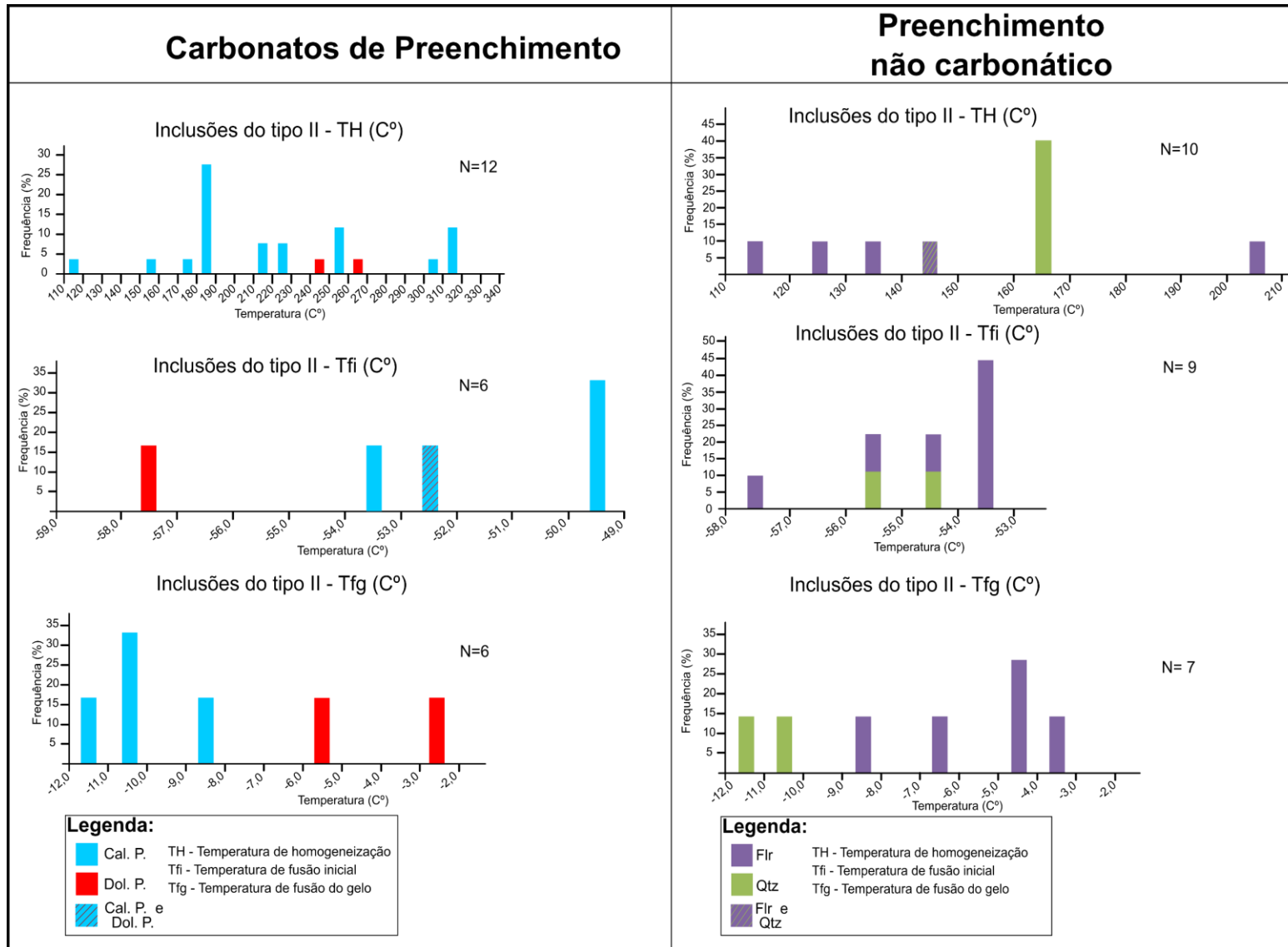


Figura 15: Histogramas de frequência dos dados microtermométricos das inclusões do tipo 2.

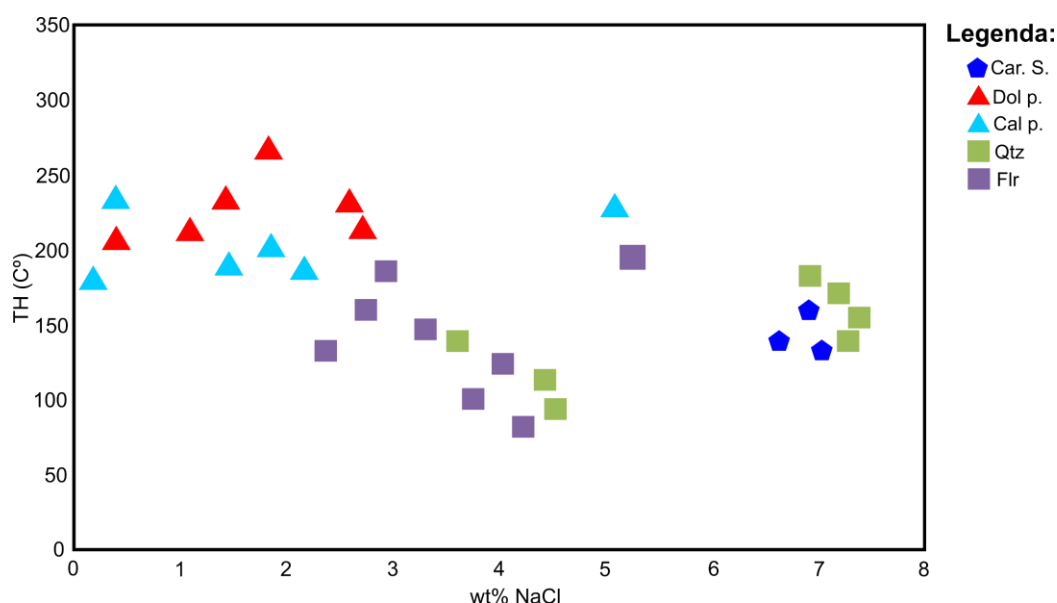


Figura 16: Gráfico de salinidade das inclusões do tipo 1. O cálculo foi realizado com as T_{fh}, T_{fg} e equações do trabalho de Steele-MacInnis et al. (2010).

5.2.3 Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman visou identificar a composição química das fases internas das inclusões. Para isso, 5 famílias foram estudadas: tipo 1 da Dol P., tipo 1 e tipo 2 da Cal. P. e tipo 1 e tipo 2 do Qtz. Devido ao tamanho e a alta fluorescência, as inclusões nos Car. S., as do tipo 2 da Dol. P. e da Flr não foram analisadas. A fase gasosa das inclusões foi considerada como vapor de H₂O, pois a interpretação dos espectros de Raman não foi conclusiva para essa fase.

A fase líquida das inclusões primárias de Dol. P. é composta por uma mistura entre água e sal (NaCl) e vapor de água (Figura 17). Devido à T_{fi} entre -57°C a -55°C era possível supor a presença de CO₂ na composição gasosa, contudo os espectros de Raman não identificaram o *Fermi doublet*, característica principal do dióxido de carbono nos espectros vibracionais (Frezzotti et al. 2012). Uma possível explicação é que a composição específica da Dol. P. cause vibrações na mesma banda que o CO₂.

Os dois tipos de inclusão na Cal. P. são de composição química semelhante: um líquido aquocarbônico combinado com hidróxido de sílica e monóxido de carbono na fase vapor (Figura 18 e 19). De forma semelhante a Dol. P., não há o *Fermi doublet* do CO₂, a explicação é dada por uma fraca fluorescência registrado pelo espectro de Raman a partir de 2000 cm⁻¹ (Figura 20).

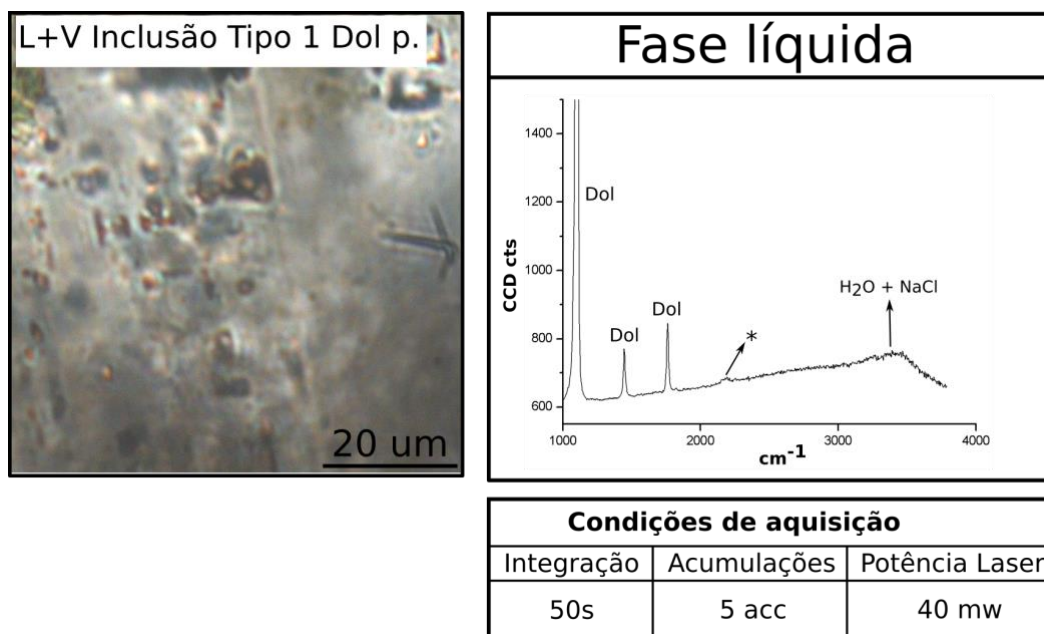


Figura 17: Interpretação dos dados de Raman das inclusões primárias de Dol. P. Legenda: Dol – dolomita, * vibração desconhecida.

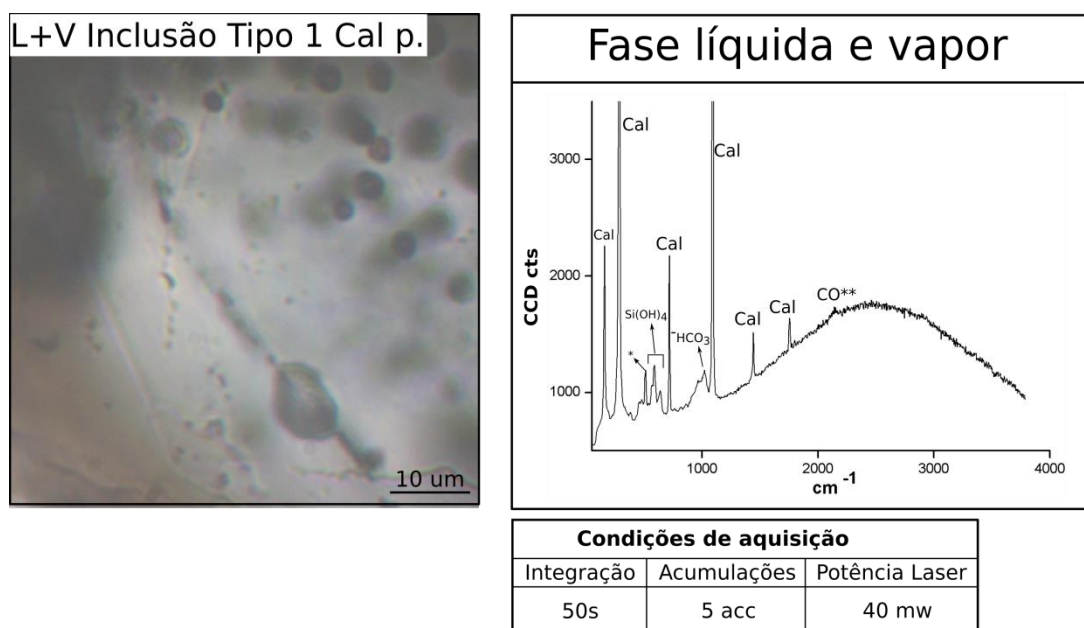


Figura 18: Interpretação da composição das inclusões primárias de Cal. P. Note que a partir de 2000cm⁻¹ a um “arredondamento” do pico indicando a interferência pela fluorescência. Legenda: Cal – Calcita, * vibração desconhecida, ** pico incerto.

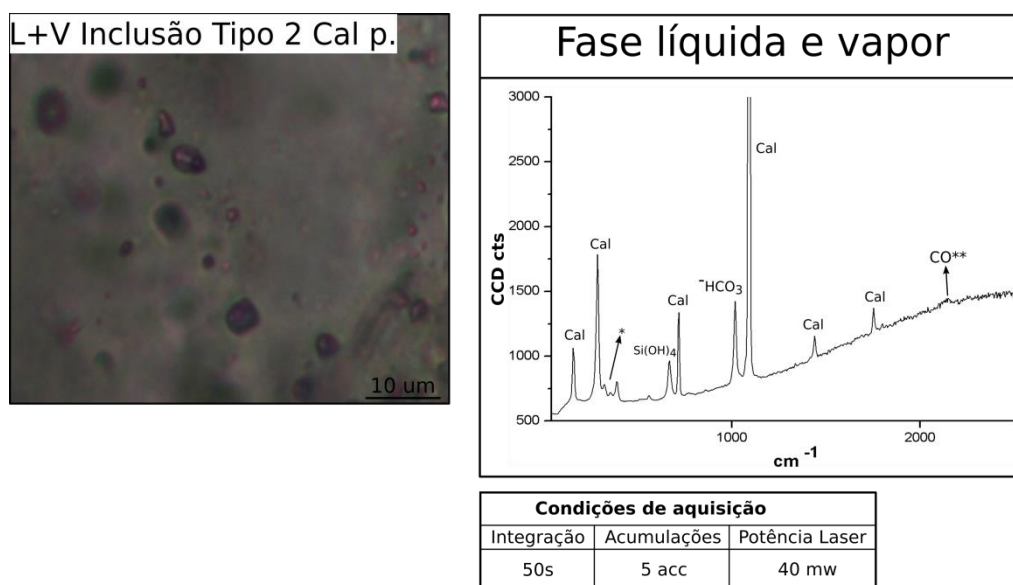


Figura 19: Interpretação da composição das inclusões secundárias de Cal. P. Legenda: Cal – Calcita, * vibração desconhecida, ** pico incerto.

No Qtz, as inclusões do tipo 1 são compostas de NaCl e H₂O na fase líquida e vapor de água (Figura 21). O estado gasoso das tipo 2 é constituído de vapor de água e de uma mistura entre H₂O e NaCl no estado líquido (Figura 22).

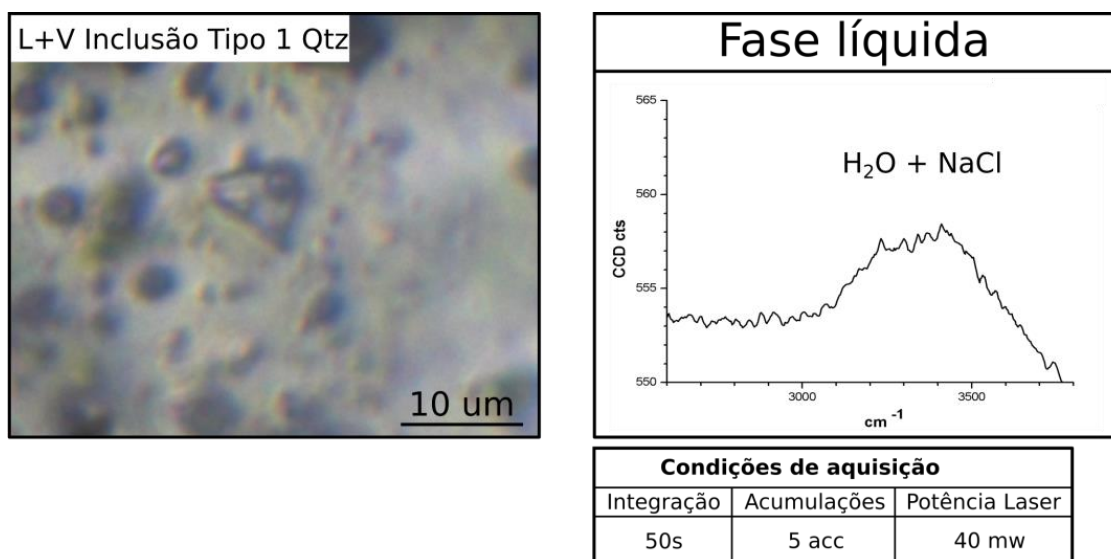


Figura 20: Espectros interpretados da composição das Tipo 1 no Qtz.

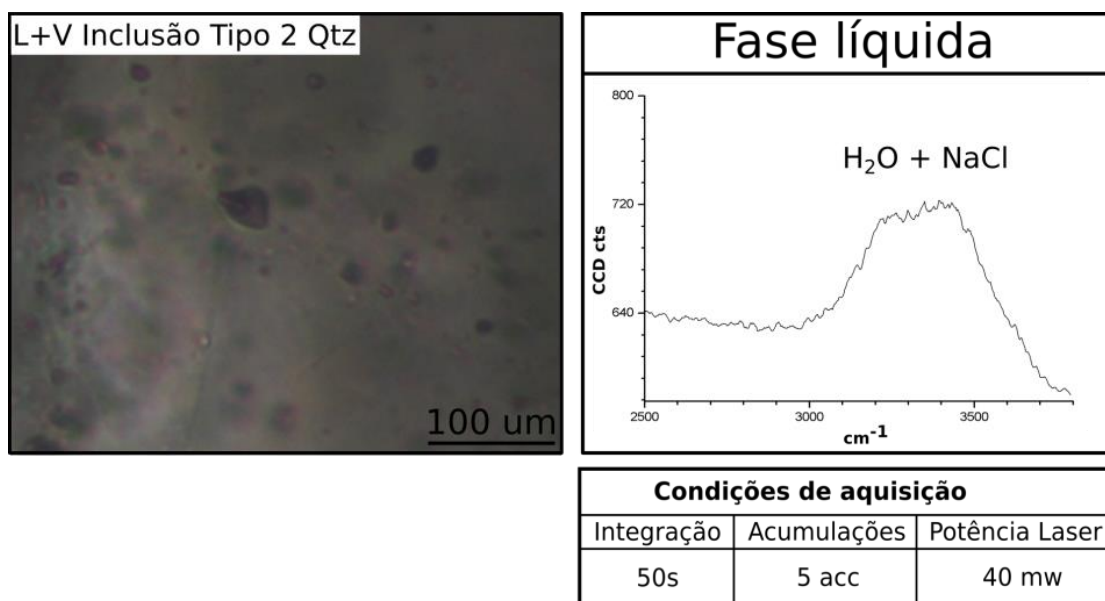


Figura 21: Espectros interpretados da composição das Tipo 2 no Qtz.

5.3 SÍNTESE DOS DADOS MICROTERMOMÉTRICOS

A interpretação das temperaturas de fusão inicial e os espectros de Raman fornecem inferências sobre os sistemas químicos atuantes durante a formação das inclusões fluidas.

As inclusões do tipo 1 no Car. S. são do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, uma vez que T_{fi} entre -57°C e -56°C indicam o ponto eutético próximo da fusão do dióxido de carbono.

Com relação às inclusões do tipo 1 e tipo 2 em Dol. P. interpreta-se o sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, pois há uma variação das T_{fi} entre -53°C e -58°C .

Os dois tipos de inclusão de Cal. P. são do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CO}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, visto que o ponto eutético da mistura está entre -57°C a -53°C para as do tipo 1 e -54°C a $-49,9^\circ\text{C}$ para os tipos 2.

No Qtz as inclusões primárias e secundárias são do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, pois tanto as do tipo 1, quanto as do tipo 2 possuem temperaturas do eutético entre -58°C e -54°C .

Por fim, as inclusões da Flr. são do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, uma vez que a temperatura de fusão inicial entre -58°C e -51°C indica o ponto eutético da mistura entre os cloretos, gás carbônico e H_2O .

Todos os resultados de microtermometria e espectroscopia Raman são resumidos na tabela 3.

Tabela 3: Síntese dos resultados das análises

Mineral	Inclusão	TH (°C) e média	Tfi (°C) e média	Tfg (°C) e média	Salinidade (Eq. Wt% NaCl)	Sistema
Car. S.	1	100 a 170 (128°C)	-58 a -52 (55,2°C)	-14 a 0 (-6,2°C)	6,5 a 6,92%	H ₂ O-CO ₂ -NaCl-CaCl ₂
Dol. P.	1	200 a 270 (246°C)	-58 a -53 (-54,0°C)	-7 a 0 (2,7°C)	0,45 a 2,5%	H ₂ O-CO ₂ -NaCl-CaCl ₂
Dol. P.	2	250 a 270 (259°C)	-58 a -57 (-54,8°C)	-6 a -2 (-4,3°C)	2%	H ₂ O-CO ₂ -NaCl-CaCl ₂
Cal. P.	1	180 a 260 (190°C)	-59 a -50 (-55,1°C)	-5 a 0 (-1,7°C)	0,2 a 2,5%	H ₂ O-CO ₂ -CO-NaCl-CaCl ₂
Cal. P.	2	110 a 320 (146°C)	-54 a -49 (-50,9°C)	-12 a -8 (-10,0°C)	8,3 a 10,0%	H ₂ O-CO ₂ -CO-NaCl-CaCl ₂
Qtz	1	100 a 300 (195°C)	-57 a -50 (54,2°C)	-11 a -2 (-6,9°C)	3,5 a 7,5%	H ₂ O-CO ₂ -NaCl-CaCl ₂
Qtz	2	160 a 170 (169,8°C)	-56 a -54 (-54,8°C)	-12 a -10 (-10,5°C)	6,8 a 7,3%	H ₂ O-CO ₂ -NaCl-CaCl ₂
Flr	1	100 a 210 (158,2°C)	-58 a -51 (-54,0°C)	-9 a 0 (-2,9°C)	2,5 a 4,5%	H ₂ O-CO ₂ -NaCl-CaCl ₂
Flr	2	100 a 210 (152,9°C)	-58 a -53 (-54,1°C)	-9 a -3 (-5,5°C)	3,4% a 5,0%	H ₂ O-CO ₂ -NaCl-CaCl ₂

6 DISCUSSÕES

Na evolução geológica da Formação Água Clara há uma intensa sobreposição de eventos, a exemplo da deformação neoproterozoica e a granitogênese pós-colisional (Weber et al. 2004, Dressel 2018). Apesar dessa sobreposição, é possível inferir que o protólito das brechas carbonáticas (Car. S.) foi originado de um fluido com salinidade entre 6,5 e 6,92% e temperatura mínima entre 100°C e 150°C. De acordo com Yardley & Graham (2002), o crescente soterramento e expulsão de fluidos aumenta a concentração de sais e explica a alta salinidade das inclusões primárias de Car. S. Portanto, o protólito das brechas poderia ter sido percolado por fluido diagenético com salinidade relativamente elevada e temperatura entre 100°C a 150°C.

A deposição em ambiente plataformal raso no Mesoproterozoico dá lugar a orogenia do brasileiro que altera a natureza do fluido percolante (Weber et al. 2004). Segundo Pinto-Coelho et al. (2019a), entre o Criogeniano e o Ediacarano, o fraturamento hidráulico criou espaço para a precipitação de cimentos de preenchimento (Dol. P. e a Cal. P.), cujos fluidos formadores têm salinidade entre 0,4 e 2,5% e temperatura entre 180°C e 270°C. Conforme Kesler (2005), os fluidos originários do metamorfismo têm, aproximadamente, 3% de wt% NaCl e temperaturas

entre 200°C a 450°C. Assim, o fluido primário das fases carbonáticas de preenchimento (Dol. P. e Cal. P.) é hidrotermal e metamórfico, devido, respectivamente, a diferença de mais de 100°C entre o fluido e o protólito e ao baixo conteúdo salino (Machel & Lonnee 2002).

A figura 17 aponta para um aumento da concentração de sais e diminuição da temperatura no decorrer do preenchimento. Enquanto na Dol. P. e Cal. P. o fluido tem salinidade relativamente baixa, o Qtz e a Flr apresentam fluidos primários com salinidade entre 3,5% e 7,5% de wt% NaCl e temperaturas variando de 158°C a 195°C. Esse aumento da concentração de NaCl pode ser explicado por duas hipóteses: a primeira é vinculada a uma diminuição das condições metamórficas, a com decréscimo da temperatura do fluido primário e aumento da salinidade. A segunda, por outro lado, aponta para uma mistura entre um fluido metamórfico e um magmático, os quais apresentam diferenças nas concentrações de sais dissolvidos (Kesler 2005). Corroborando com a segunda hipótese, Pinto-Coelho et al. (2019a) sugere que os diques do Grupo Serra Geral tenham fornecido fluidos para a cristalização de Qtz e Flr.

Uma outra fonte possível, e também mais antiga, é o granito Passa Três, que de 612 a 592 Ma liberou fluidos mineralizados em Au (Dressel 2018). Portanto, o Qtz e a Flr são resultado de uma mistura de fluidos metamórficos e ígneos, cuja fonte pode ser o Granito Passa Três ou os diques do Grupo Serra Geral.

Os fluidos secundários, aprisionados nas inclusões do tipo 2, são de difícil interpretação, pois na Mina Rio Bonito as sequências carbonáticas são afetadas por sobreposições de eventos metamórficos que produzem variadas gerações de microfraturas (Pinto-Coelho et al. 2019a). Estas, depois de recristalizadas, aprisionam inúmeras gerações de inclusões secundárias e geram histogramas de frequência bastante difusos (Figura 16). Apesar dessa dificuldade, é possível inferir que os fluidos de alteração são mais salinos que os fluidos primários, o que indica um aumento da salinidade com avanço do tempo geológico. Uma proposta para a da evolução geral dos fluidos é apresentada na Figura 22.

Os dados microtermométricos destacam a natureza hidrotermal da dolomita, conseqüentemente os modelos de Gasparini (2003) mais coerentes são o “*tectonically-driven flow*” que se altera para o “*termal-convection model*”. Ou seja, no Neoproterozoico a temperatura do fluido dolomitizante é condicionada pela orogenia

Brasileira. Posteriormente, em um ambiente pós-colisional, os corpos ígneos influenciaram a convenção do fluido dolomitizante

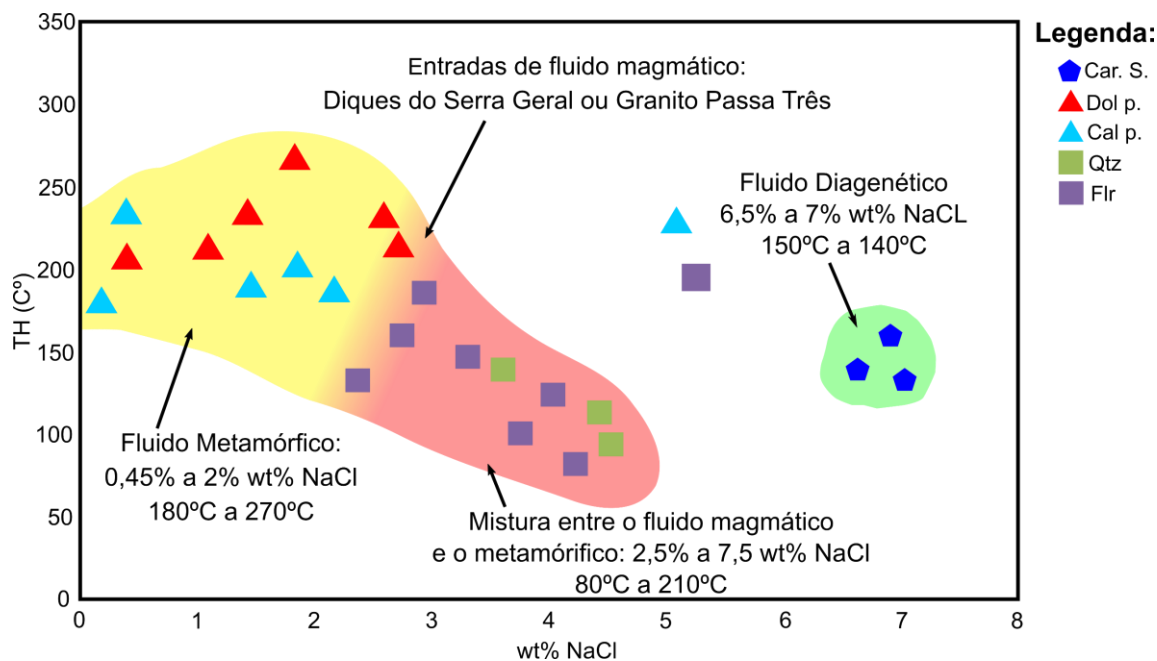


Figura 22: Esquema geral da evolução dos fluidos das brechas carbonáticas

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados e discussões é possível concluir:

- Cinco fases minerais são reconhecidas nas brechas carbonáticas da Mina Rio Bonito: carbonatos dos clastos (Car. S.), carbonatos de preenchimento (Cal. P. e Dol. P.), Qtz e Flr.
- Dois tipos de inclusões são individualizados: tipo 1, que aprisionam fluidos primários e tipo 2, que trapeiam fluidos secundários.
- O Car. S. são resultado de fluidos diagenéticos com alta salinidade, enquanto os carbonatos de preenchimento são de origem metamórfica com baixa salinidade. O Qtz e a Flr exibem padrões de mistura entre fluidos mais salinos, ígneos, e outros menos salinos, metamórficos.

- A técnica de Raman revelou que as inclusões são compostas de uma mistura entre NaCl + H₂O, CO₂ e vapor de água.
- Dolomitização ocorreu em um sistema convectivo, cuja temperatura foi condicionada por eventos metamórficos e ígneos.

8 REFERÊNCIAS

- BING Imagens. 2019. Disponível em: <https://www.bing.com/maps/?cc=br>. Acessado em 10 de agosto de 2019.
- CME UFPR – Centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Paraná. 2019. Infraestrutura: Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R. Disponível em: http://www.cme.ufpr.br/?page_id=14. Acessado em: 6 novembro de 2019.
- Dressel B.C. 2018. Análise estrutural, petrológica e metalogenética da mineralização aurífera neoproterozoica do Granito Passa Três (Campo Largo – Pr) – implicações sobre as relações granito/mineralização. Tese de doutorado em Geologia. Programa de Pós-Graduação em Geologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, 194 pp.
- Fiori A.P. 1990. Tectônica e estratigrafia do Grupo Açungui a norte de Curitiba. *Boletim IG-USP. Série Científica*.
- Fiori A.P. 1992. Tectônica e estratigrafia do Grupo Açungui-PR. *Boletim Instituto Geográfico e Geológico - USP*, **23**: 55–74.
- Fiori A.P. 1994. Evolução geológica da Bacia Açungui. *Boletim Paranaense de Geociências*, **42**: 7–27.
- Frezzotti M.L., Francesca T., Alessio C. 2012. Raman Spectroscopy for Fluid Inclusion Analysis. *Journal of Geochemical Exploration* **112**: 1–20.
- Gallina F. 2005. *Fatores controladores da variação de MgO nos mármores da Mina Rio Bonito, PR*. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Geologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, 93 pp.
- Gasparri M. 2003. *Large-Scale Hydrothermal Dolomitisation in the Southwestern Cantabrian Zone (NW Spain): Causes and Controls of the Process and Origin of the Dolomitising Fluids*. Tese Doutorado. Universidade Ruprecht-Karls, 203 pp.

- Gomes S.M.A., Silveira R.M.P., Silveira C.T. 2018. Aplicação De Técnicas Geomorfométricas para classificação de formas do relevo em Campo Largo, Estado do Paraná - Brasil. *Geografar*, **13**: 75–97.
- Hartmann L.A. 2014. A história natural do Grupo Serra Geral desde o Cretáceo até o recente. *Ciência e Natura* **36**: 173–82.
- Heilbron M., Pedrosa-Soares A.C., Campos-Neto M.C., Silva L.C., Trouw R.A.J., Janasi V. Província Mantiqueira. 2004. In: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Brito-Neves B.B. *Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Beca Produções Culturais, São Paulo, p. 203–234.
- Hurai V., Huraiová M., Slobodník M., Thomas R. Geofluids: Developments in Microthermometry, Spectroscopy, Thermodynamics and Stable Isotopes. 2015. Elsevier Ltd: Amsterdam, 489 pp.
- Kesler S.E. 2005. State of Ore-Forming Fluids. *Elements*, **1**: 13–18.
- Linkam Scientific. 2019. Temperature Controlled Microscope Stages. Disponível em: <http://www.linkam.co.uk/temperature-controlled-stages>. Acessado em 06 novembro de 2019.
- Machel H.G., Lonnee, J. Hydrothermal Dolomite - A Product of Poor Definition and Imagination. *Sedimentary Geology*, **152**: 163–171.
- Mccaig A.M., Guest R., Graham C. 2000. *Generation of permeability in metamorphic rocks by reaction with basinal brines: dolomitization in the SW Highlands of Scotland*. In: Goldschmidt 2000 - Journal of Conference Abstracts, v. 5, p. 684.
- Mehmood M. 2018. *Dolomite and dolomitization model - a short review*. International Journal of Hydrology **2**: 549–553.
- Pestilho A.L.S., Monteiro L.V.S. 2017. Uma Revisão Dos Fundamentos Do Estudo de Inclusões Fluidas Aquosas e de Petróleo. *Terrae Didatica*, **13**: 71–92.
- Piekarz, G.F. 1992. O Granito Passa Três - PR e as Mineralizações Auríferas Associadas. Dissertação de Mestrado. Instituto de geociências, Departamento de metagênese e geoquímica, Universidade Estadual de Campinas, 239 pp.
- 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*. Tese de pós-doutorado em geologia. Programa de Pós-Graduação em Geologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, 114pp.

- 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. 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*. Relatório Técnico, Curitiba, Convênio PETROBRÁS/ANP/UFPR-FUNPAR. 203pp.
- Pinto-Coelho C.V., Höfig D.F., Fregatto M.M., Silva L.G.M., Ferreira A.D., Duarte J.D., Souza P.C., Ferreira M.M.M., Botelho A.C., Lopez A.P., Roemers-Oliveira E. Mattoso N. 2019b. *Hydrothermal dolomitization and porosity development in burial setting: An exemple from precambiran rocks of Água Clara Formation, Ribeira belt, southern Brazil*. *Journal of South American Earth Sciences*, **94**: 1-48.
- Prazeres-Filho, H.J. 2005. Caracterização geológica e petrogenética do Batólito Granítico Três Córregos (PR-SP): geoquímica isotópica (Nd-Sr-Pb), idades (ID-TIMS/SHRIMP) e $\delta^{18}\text{O}$ em zircão. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 220 pp.
- Purser B.H., Tucker M.E., Zenger D.H. 2009. *Dolomites: A Volume in Honour of Dolomieu*. Special publication of the International Association of Sedimentologists, Oxford, 464 pp.
- Raman C.V. 1928. A New Radiation. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Section A*: 387–398.
- Roedder, E. 1984. Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of American, **12**: 646.
- Santos L.J.C., Oka-Fiori C., Canali N.E., Fiori A.P., Silveira C.T., Silva J.M.F., Ross J.L.S. 2006 *Mapeamento geomorfológico do estado do Paraná*. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, **7**: 3-12.
- Sibley D.F., Gregg J.M. 1987. Classification of Dolomite Rock Textures. *SEPM Journal of Sedimentary Research*, **57**: 967–975.
- Silveira A.B. 2003. *Análise ambiental de área cárstica no município de Campo Largo / PR*. Trabalho de Conclusão de Curso. Faculdade de ciências exatas e de tecnologia curso de Geografia. Universidade Tuiuti do Paraná. 36 pp.
- Sorby H.C. 1858. On the Microscopical, Structure of Crystals, Indicating the Origin of Minerals and Rocks. *Quarterly Journal of the Geological Society of London*, **14**: 453–500.

Steele-MacInnis M., Bodnar R.J., Naden J. Numerical Model to Determine the Composition of H₂O-NaCl-CaCl₂ fluid Inclusions Based on Microthermometric and Microanalytical Data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**: 21–40.