

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**GÊNESE DOS SERPENTINITOS E ESTEATITOS DO  
COMPLEXO PASSO FEIO (RS-BRASIL): EVIDÊNCIAS  
MINERALÓGICAS, GEOQUÍMICAS E ISOTÓPICAS**

THAMY LARA DE SOUZA

ORIENTADOR – Prof. Dr. Marcus Vinicius Dorneles Remus

COORIENTADOR – Norberto Dani

SUPERVISORA: Profa. Dra. Gretchen Bernasconi Früh-Green

Porto Alegre, 2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**GÊNESE DOS SERPENTINITOS E ESTEATITOS DO  
COMPLEXO PASSO FEIO (RS-BRASIL): EVIDÊNCIAS  
MINERALÓGICAS, GEOQUÍMICAS E ISOTÓPICAS**

**THAMY LARA DE SOUZA**

ORIENTADOR – Prof. Dr. Marcus Vinicius Dorneles Remus – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

COORIENTADOR – Norberto Dani– Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SUPERVISORA: Profa. Dra. Gretchen Bernasconi-Green – Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

**BANCA EXAMINADORA**

Profa. Dra. Gláucia Nascimento Queiroga - Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Dr. Edinei Koester - Instituto de Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Maria do Carmo Pinto Gastal - Instituto de Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Tese de Doutorado  
apresentada como  
requisito parcial para a  
obtenção do Título de  
Doutora em Ciências.

Porto Alegre – 2020

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**Reitor:** Rui Vicente Oppermann

**Vice-Reitor:** Jane Fraga Tutikian

## INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Diretor:** André Sampaio Mexias

**Vice-Diretor:** Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Souza, Thamy Lara de

Gênese dos serpentinitos e esteatitos do Complexo Passo Feio (RS-Brasil). evidências mineralógicas, geoquímicas e isotópicas. / Thamy Lara de Souza.

- Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2020.  
[204 f.] il.

Tese (Doutorado).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2020.

Orientador(es): Marcus Vinicius Dorneles Remus  
Coorientador(es): Norberto Dani

1. Serpentinitos. 2. Esteatitos. 3. Anfíbolitos. 4. Complexo Passo Feio. 5. Geoquímica. I. Título.

CDU 550.4

---

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Renata Cristina Grun

CRB 10/1113

## DEDICATÓRIA

*A Escola Estadual de Ensino Fundamental Professor Leopoldo Tietböhl, ao Colégio Estadual Florinda Tubino Sampaio e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo ensino e educação pública de qualidade.*



## AGRADECIMENTOS

A toda minha família, em especial, pai, mãe, irmão, cunhada, afilhado, sobrinha, esposo e sogros pelo amor incondicional, por acreditarem em mim, me apoiarem com muita fé e esperança nos momentos difíceis, sem bolsa de estudos e sem trabalho.

A Capes e Cnpq pelo auxílio financeiro e bolsa de estudos, pelo importante investimento na ciência e educação.

Aos meus orientadores Remus e Dani, colegas e técnicos do IGEO-UFRGS, agradeço toda orientação, apoio e trabalho em conjunto durante todas as etapas desta tese.

A Gretchen Bernasconi por me receber, supervisionar, disponibilizar o acesso aos laboratórios do ETH. Pela oportunidade de conhecer lugares incríveis, a geologia alpina e os irmãos de rocha espalhados pelo mundo.

Ao curso de Química da UFRGS por me aceitar como aluna de curso 2, permitir a experiência na FACED e o aprendizado em LIBRAS. Também por resgatar o almoço no RU e a passagem escolar, essenciais.

Aos meus amigos (as) da vida (infância, geologia, esportes e espiritualidade), que acompanharam a minha preocupação constante em finalizar esta tese. Não vou listar nomes, vocês sabem sinceramente quem são de verdade.

Aos colegas que compartilharam a mesma casa, contas, histórias, comida e cervejas. Agradeço todo aprendizado.

Aos meus colegas de trabalho pela oportunidade, por me incentivarem e acreditarem que eu iria vencer a jornada dupla até a defesa da tese.

As geólogas pela constante luta de reconhecimento e igualdade na profissão.

Aos professores do Brasil pela perseverança, todo o meu respeito e gratidão pelos ensinamentos adquiridos.

A Fraternidade de Jorge, pela sabedoria divina transmitida, por me incentivar a ampliar a visão além do presente e do material, pelos ensinamentos de fraternidade, humildade e amor universal.

Agradecimento aos meus ancestrais. *In memoriam* aos meus avós, uns colonos, outros analfabetos, mas todos puros de coração. Agradeço por conhecer as minhas raízes e por me guiarem nas escolhas e trajetórias.

## Resumo

Os serpentinitos são rochas adequadas para a pesquisa da natureza e origem dos fluidos que hidrataram a rocha ultramáfica. No Complexo Passo Feio (PFC) ocorreram transformações intensas que obliteraram as características primárias das rochas ultramáficas e máficas. Neste contexto, destacam-se eventos de metamorfismo e de deformação que levaram a modificações da mineralogia, estruturas e texturas primárias. Verifica-se que além da serpentinização e deformações, ocorreu uma intensa carbonatação dos serpentinitos com a formação de ophicarbonatos e esteatitos. A identificação da carbonatação nestas rochas destaca o potencial deste processo como um mecanismo de sequestro do CO<sub>2</sub>. As modificações mineralógicas, químicas e isotópicas são analisadas em detalhe, através de espectrometria de fluorescência de Raios-X, microsonda eletrônica, microscopia eletrônica de varredura, catodoluminescência, laser ablation (datação U-Pb) e isótopos estáveis de C e O em carbonatos. Outras técnicas empregadas permitiram a aquisição de dados diferenciados, como laser ablation diretamente sobre a lâmina delgada para obtenção de elementos traços e terras raras (REE) e isótopos estáveis em silicatos apresentados nesta tese em parceria com o ETH. Para um melhor entendimento dos eventos que afetaram a área e origem das rochas fontes, datações em zircões de anfibolitos, clorititos e xistos são correlacionadas a processos e eventos. Os novos dados de datação, obtidos no decurso da tese e analisados em conjunto com os dados existentes na área de estudo, permitem a proposição de um modelo tectônico e a indicação de um novo limite para o PFC e do terreno São Gabriel. As idades mesoproterozóicas em zircão são dados pioneiros adquiridos para a área, bem como a identificação dos sulfetos de níquel e cobre associados com a carbonatação. A partir da interpretação dos dados de isótopos estáveis adquiridos em carbonatos e silicatos foi possível a proposição da origem metamórfica dos fluidos serpentinizantes e mista ígnea-metamórfica para os fluidos da carbonatação. Os resultados obtidos permitem correlacionar os eventos de metamorfismo regional da fácies anfibolito inferior (M1) com a serpentinização e o metamorfismo de contato da fácies xisto verde (M2) com a carbonatação. As análises dos espinélios reforçam a intensidade das modificações dos eventos principais nas rochas ultramáficas, sendo rara a identificação de um núcleo ígneo ainda preservado. Através da química de rocha total e mineral, sugere-se um protólito dunítico/harzburgítico para a rocha ultramáfica original e um ambiente tectônico de formação de arco. Em termos químicos e isotópicos o PFC apresenta um comportamento similar e comparável com outros complexos ultramáficos serpentinizados e carbonatados mundiais. A tese traz novos dados geocronológicos e geoquímicos para as unidades metamórficas do Escudo Sul-Riograndense, com foco na região de Caçapava do Sul-RS e tem como objetivo contribuir para o entendimento da evolução petrológica das rochas ultramáficas e tectônica da área em conformidade com trabalhos anteriormente publicados em temas correlatos na região de estudo.

**Palavras-chave:** Serpentinitos; Esteatitos; Anfibolitos; Passo Feio;

## Abstract

The serpentinites are appropriate rocks for researching the nature and origin of fluids that hydrated the ultramafic rock. At the Passo Feio Complex (PFC) there have been intense transformations that obliterate the primary characteristics of the mafic and ultramafic rocks. In this context, deformation and metamorphism events stand up, which culminate in modifications of its mineralogy, structure and primary textures. Besides the deformation and serpentinization, it also can be checked an intense carbonation of the serpentinites with ophiocarbonates and soapstones formation. The identification of carbonation in these rocks highlights the potential of this process as a carbon sequestration mechanism. The chemical, isotopic and mineralogical changes are analyzed in detail using X-ray fluorescence, electron microprobe, scanning electron microscopy, cathodoluminescence, laser ablation (U-Pb dating) and stable oxygen and carbon isotopes of bulk carbonates. Another used techniques have allowed the gathering of differentiated data, such as laser ablation directly on the thin section for trace and rare earth elements (REE) and stable isotopes in silicates, which are presented on this thesis, in a partnership with ETH. For a better understanding of the events that have impacted the area and the origin of source rock, zircon dating of amphibolites, chloritite and schists are correlated to processes and events. The new dating data, obtained in the thesis construction and analyzed together with secondary data at the study area, allow the proposition of a tectonic model and the indication of a new limit for the PFC and São Gabriel Terrane. The mesoproterozoic ages in zircon are pioneer data acquired for the area, as so the identification of nickel and copper sulfides associated with carbonation. From the interpretation of stable isotopes data acquired in carbonates and silicates it was possible a proposition of the metamorphic origin of serpentinizing fluids and mixed igneous-metamorphic for carbonation fluids. The obtained results allow to correlate the metamorphism events of regional amphibolite-facies metamorphism (M1) with serpentinization and the contact greenschist facies metamorphism (M2) with the carbonation. The spinels analysis reinforce the intensity of the modifications of main events at ultramafic rocks, been rare the identification of a still preserved igneous core. From the whole-rock and mineral chemistry it's suggested a dunitic/harzburgitic protolith for the original ultramafic rock and a tectonic setting arc. In chemical and isotopic terms, the PFC presents a similar and comparable behavior with another serpentinized and carbonated world ultramafic complexes. This thesis presents new geochronology and geochemistry data for the metamorphic units of the Brazilian Shield South, focusing on the Caçapava do Sul-RS region, and have an objective to contribute for the petrologic evolution understanding of tectonic and ultramafic rocks of the area in conformity with previously published studies at correlated subjects at the study region.

**Keywords:** Serpentinites; Soapstones; Amphibolites; Passo Feio;

## Lista de Figuras

Figura 1: Mapa geológico de localização das unidades de rochas ultramáficas do ESRg.....	10
Figura 2: Estruturas, texturas e características mineralógicas de peridotitos nas três associações principais.....	14
Figura 3: Ilustração esquemática de uma zona de subducção e os diferentes tipos de serpentinitos. ....	23
Figura 4 Média dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) para basaltos de diferentes ambientes tectônicos.....	35
Figura 5: Diagrama de comparação entre as fases minerais das serpentinas no sistema MSH, em temperaturas de formação dos minerais calculadas pelo fracionamento isotópico do oxigênio entre a serpentina e a magnetita. ....	39
Figura 6: Mapa geológico do Escudo Sul Riograndense, com ênfase na divisão das unidades nas legendas e estruturas regionais.. ....	47

## **Lista de Tabelas**

Tabela 1: Metodologia, equipamentos, laboratórios e Instituições de cada técnica realizada durante a parte analítica da tese. ....	43
--	----

## Sumário

Resumo.....	1
Abstract.....	2
Lista de figuras.....	3
Lista de tabelas.....	4
Estrutura da tese.....	7
Texto integrador:.....	7
Artigos:.....	7
Complementos:.....	8
1. Introdução.....	9
2. Objetivos.....	11
3. Estado da arte.....	11
3.1. Petrologia ígnea.....	11
3.1.1. Rochas ultramáficas.....	12
3.1.2. Ambientes de formação de rochas ultramáficas.....	13
3.1.3. Ofiolitos.....	14
3.1.4. Minerais do grupo dos espinélios.....	16
3.2. Petrologia metamórfica.....	18
3.2.1. Serpentinóis.....	18
3.2.2. Ambientes de serpentinização.....	20
3.2.3. Minerais do grupo das serpentinas.....	24
3.2.4. Esteatitos.....	25
3.2.5. Carbonatos.....	26
3.2.6. Clorititos/blackwalls.....	28
3.2.7. Anfibolitos.....	29
3.3. Geocronologia.....	31
3.3.1. Morfologia de zircão.....	33
3.4. Isótopos estáveis.....	34
3.4.1. Dados de isótopos estáveis em serpentinas.....	38
4. Metodologia.....	40

4.1. Petrografia .....	40
4.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	40
4.3. Química mineral .....	40
4.4. Litogeoquímica .....	41
4.5. Geocronologia .....	41
4.6. Isótopos estáveis.....	42
4.7. Elementos traços e REE .....	43
5. Contexto geológico da área .....	44
5.1. Complexo passo feio .....	47
5.2. Dados geocronológicos pré-existentes.....	49
6. Resumo dos principais resultados obtidos.....	52
6.1. Artigo 1: .....	52
6.2. Artigo 2: .....	54
6.3. Artigo 3: .....	56
7. Conclusões .....	57
8. Referências bibliográficas.....	59
9. Resultados.....	67
9.1. Zircon age as a tool to limit old terranes in Southern Brazilian Shield ....	67
9.2. Ophicarbonates and soapstones formed by Carbonation of Serpentinites: Case study of CO <sub>2</sub> Sequestration in Southern Brazil.....	110
9.3. Spinel in ultramafics from southern Brazil and the significance of in situ mineral chemistry (REE) and textural patterns .....	151

## **Estrutura da Tese**

Esta tese de doutorado está estruturada em três artigos científicos submetidos em periódicos científicos. O primeiro artigo foi submetido no periódico *Journal of South American Earth Science* (Qualis-CAPES A3) em março de 2020. O segundo artigo foi submetido ao periódico *Lithos* (Qualis-CAPES A1) em abril de 2020. O terceiro artigo foi submetido ao periódico *Minerals* (Qualis-CAPES A1) em maio de 2020.

A tese está organizada da seguinte maneira:

### **Texto Integrador:**

O texto Integrador é composto por 7 capítulos. A introdução (capítulo 1) apresenta os motivos e hipóteses que incentivaram a pesquisa sobre o assunto, a escolha da área estudada, os métodos propostos e objetivos alcançados. Os objetivos da pesquisa (capítulo 2). O estado da arte (capítulo 3) que é subdividido em itens relacionados com os principais temas da pesquisa, abordados nos artigos submetidos. O capítulo 4 é dedicado a metodologia utilizada para a obtenção dos dados que permitiram a construção da tese. O contexto geológico regional e local da área de estudo (capítulo 5). O resumo dos principais resultados obtidos, interpretações desenvolvidas nos artigos e discussão integradora dos resultados (capítulo 6). As conclusões obtidas na tese (capítulo 7), seguidas das referências bibliográficas utilizadas.

### **Artigos:**

Os artigos são o corpo principal desta tese, e estão de acordo com o item 1.2 da norma 118 do Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFRGS. As cartas de recebimento/aceite são apresentadas precedendo os respectivos artigos, no capítulo 8.

O primeiro artigo, intitulado “Zircon age as a tool to limit old terranes in Southern Brazilian Shield” apresenta novos dados geocronológicos pela metodologia U-Pb em grãos de zircão datados via *Laser Ablation*, assim como



detalhamento textural dos grãos analisados via catodoluminescência. Todas as amostras datadas foram petrograficamente descritas e classificadas por química de rocha total via espectrometria de fluorescência de raios-X.

O Segundo artigo, intitulado “Ophiicarbonates and soapstones formed by Carbonation of Serpentinites: Case study of CO<sub>2</sub> Sequestration in Southern Brazil” apresenta um detalhamento petrográfico, litológico através da química de rocha total, mineralógico através da química mineral e isotópico através da análise de isótopos estáveis de carbono e oxigênio em carbonatos e silicatos.

O terceiro artigo, intitulado “Spinel in ultramafics from southern Brazil and significance of in situ mineral chemistry (REE) and textural patterns”, apresenta resultados petrográficos e texturais de detalhe via microscópio eletrônico de varredura, de química mineral via microsonda eletrônica e elementos traços e REE via laser ablation in situ em Cr-espinélios, silicatos, carbonatos e sulfetos. O objetivo é identificar a origem mantélica preservada nos Cr-espinélios e as similaridades químicas com os minerais metamórficos como as serpentinas, talco e carbonatos. Os sulfetos identificados também são caracterizados quimicamente.

### **Complementos:**

O anexo I apresenta as tabelas de dados analíticos que são material suplementar dos artigos submetidos. Cada método é descrito no capítulo 4 (Metodologia).

## 1. INTRODUÇÃO

O Complexo Passo Feio (PFC) foi escolhido como área de interesse para esta pesquisa a partir de investigações realizadas pelo grupo de pesquisa na área e leitura bibliográfica de trabalhos anteriores. Identifica-se um comportamento diferenciado dos serpentinitos e meta-peridotitos do PFC, quando comparados com as demais ocorrências de rochas ultramáficas e metaultramáficas no Sul do Brasil. Os serpentinitos e meta-peridotitos do Escudo Sul Riograndense (ESRg) são objetos de estudo do grupo de pesquisa, ilustrados na figura 1, em especial o Complexo Cambaizinho (Remus, 1990; Remus *et al.*, 1993), Serrinha, Cerro Mantiqueiras e Pedras Pretas (Souza *et al.*, 2014) através de detalhamentos mineralógicos e geoquímicos, e Capané e o Passo Feio caracterizados por Roman (2013).

As rochas ultramáficas do ESRg são alvos potenciais para estudos dos processos de serpentinização e carbonatação, assim como os produtos gerados desses eventos metassômáticos, como a mineralização. Permitindo uma melhor compreensão do ambiente metamórfico, das temperaturas e da origem dos fluidos modificadores da rocha original.

Comparando petrologicamente os serpentinitos, ophicarbonatos e esteatitos do PFC com outras ocorrências mundiais identifica-se preliminarmente similaridades com formações típicas de zonas de subducção. A hipótese dos serpentinitos do PFC terem sido formados em uma crosta oceânica, serpentinizados por água marinha e posteriormente expostos como lentes ofiolíticas, se viu de incentivo para aprofundar as pesquisas na área de estudo. Desse modo, iniciou-se as investigações mineralógicas, texturais e geoquímicas nas unidades do PFC, a fim de obter novos dados possíveis de correlações.

A partir de uma geoquímica de detalhe, utilizando microsonda eletrônica e laser ablation para a obtenção de elementos traço e REE *in situ*, verificou-se uma mineralogia metamórfica, representada por sulfetos, espinélios e carbonatos. Litologicamente foram identificados clorititos e anfibolitos acompanhados por deformação plástica, confirmando a complexibilidade do PFC.

Novos dados geocronológicos e isotópicos foram acrescentados e foram fundamentais para a elaboração de um modelo evolutivo para a área, tanto no entendimento seqüencial dos processos metamórficos, como na identificação de um modelo tectônico regional. Os eventos crustais que envolveram o PFC são identificados a partir da interpretação dos dados obtidos, porém são raros os registros mantélicos.

Ao longo da revisão bibliográfica realizada durante o desenvolvimento desta tese são encontradas situações geoquímicas e isotópicas regionais e mundiais similares ao PFC, permitindo comparações e correlações com modelos tectônicos e processos metamórficos associados.

Os três artigos científicos elaborados durante a realização da tese trazem dados recentes e colaboram com trabalhos anteriores, disponibilizando dados obtidos a partir de técnicas clássicas efetuadas nos laboratórios do Instituto de Geociências da UFRGS e técnicas diferenciadas realizadas no Instituto Tecnológico da Suíça (ETH). Através da cooperação internacional entre a Pós-graduação da UFRGS e do ETH, via programa de intercâmbio modo sanduíche, financiado pela Capes no ano de 2017.

A partir do projeto inicial de tese, foi possível desenvolver a pesquisa em termos analíticos e interpretativos, que resultaram numa contribuição com a pesquisa científica no Sul do Brasil e na América Latina.

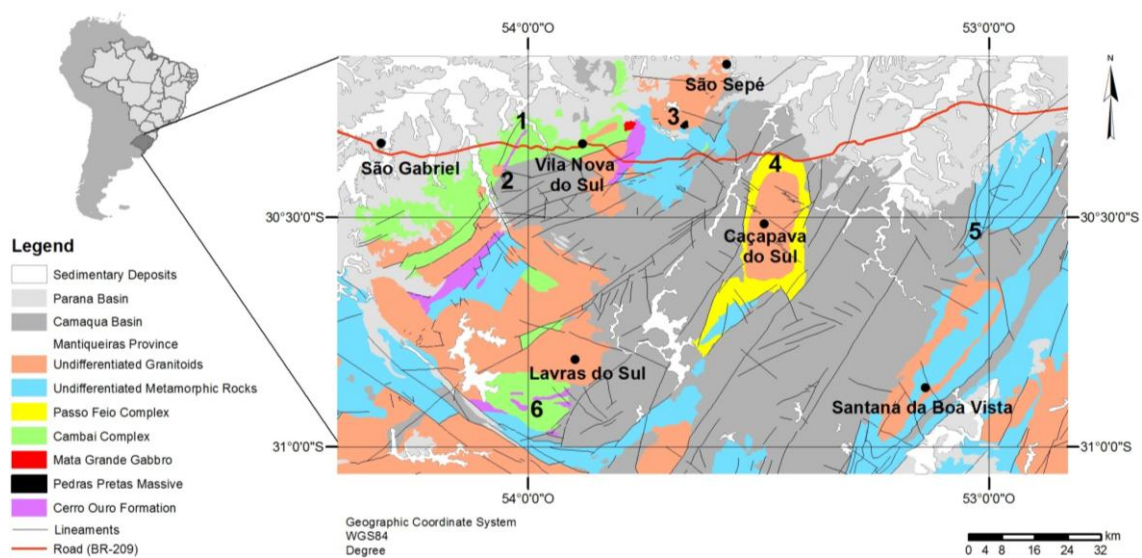


Figura 1: Mapa geológico de localização das unidades de rochas ultramáficas do ESRg. De acordo com a legenda, a numeração corresponde as unidades: (1) Complexo Cambaizinho, (2) Região da Serrinha, (3) Maciço Pedras Pretas, (4) Complexo Passo Feio, (5) Antiforme Capané e (6) Sequência Cerro Mantiqueiras. Fonte: Modificado de Souza *et al.* (2014).

## **2. OBJETIVOS**

- Caracterizar mineralogicamente, texturalmente, geoquimicamente e isotopicamente os processos de serpentinização, esteatização e carbonatação, assim como entender a relação entre estes processos e os eventos tectônicos regionais.
- Propor um modelo evolutivo para a formação do PFC, através de dados geoquímicos e geocronológicos das unidades máficas correlacionáveis.
- Identificar a possível origem dos fluidos de serpentinização, esteatização e carbonatação e a influência dos eventos metamórficos e da granitogênese Caçapava.
- Investigar a origem mantélica das rochas ultramáficas do PFC através da mineralogia e geoquímica de detalhe.
- Identificar possíveis fontes de depósitos metálicos a partir dos processos metassomáticos na região.
- Comparar os resultados com os publicados em trabalhos anteriores, através de correlações e obtenção de dados recentes.

## **3. ESTADO DA ARTE**

Neste capítulo são abordados os principais temas pesquisados durante a tese e utilizados como base para o desenvolvimento dos artigos.

### **3.1. Petrologia ígnea**

Neste item apresento uma revisão bibliográfica contendo informações básicas da rocha fonte original que devem ser consideradas durante o desenvolvimento da pesquisa e das interpretações dos resultados obtidos durante a tese.

### 3.1.1. Rochas ultramáficas

As rochas ultramáficas, embora não abundantes na superfície terrestre, proporcionam valiosos conhecimentos na gênese de magmas basálticos e origem do manto (Gill, 2010). A maioria dos peridotitos são formados no manto superior e na crosta oceânica, e durante a interação com a água do mar ou por subducção, são transformados parcial ou completamente em serpentinitos. É comum os metaperidotitos e serpentinitos representarem uma pequena porção de um cinturão metamórfico na crosta, porém eles têm grande importância quanto à origem mantélica.

Segundo a classificação de Bucher & Grapes (2011) existem dois tipos básicos de fragmentos mantélicos na crosta: (1) fragmentos da porção inferior da crosta oceânica, que constituem membros de seqüências ofiolíticas; (2) fragmentos do manto subcontinental que ocorrem em associações de rochas típicas da crosta continental, como os harzburgitos e dunitos.

De acordo com a mineralogia, as rochas ultramáficas são classificadas em peridotitos, piroxenitos e hornblenditos os quais, por sua vez, apresentam membros diversos de acordo com as paragêneses encontradas. A classificação de Le Maitre (2002) utiliza a nomenclatura da IUGS, que é baseada na proporção modal (%) dos minerais olivina, clinopiroxênio e ortopiroxênio. Entre os quais citam-se: Dunitos, rochas que consistem predominantemente de olivina; lherzolitos, rochas com textura grossa, compostas essencialmente por olivina (>40%), ortopiroxênio e clinopiroxênio; harzburgitos, rochas com textura grossa que consistem essencialmente de olivina (>40%) e ortopiroxênio; wehrlitos, rochas com textura grossa contendo olivina (>40%) e clinopiroxênio; websteritos, considerados piroxenitos quando compostos principalmente por ortopiroxênio e clinopiroxênio e a olivina ocorre entre os teores de 10% a 40%, quando ultrapassa os 40%, a rocha pode ser denominada olivina websterito.

A classificação química de uma rocha ultramáfica depende principalmente da proporção de olivina, espinélio e piroxênio. Nessas rochas predominam os minerais anidros, mas podem ocorrer minerais hidratados, como hornblenda e flogopita. Em muitos peridotitos mantélicos, a mineralogia básica é acompanhada por quantidades significativas de fases aluminosas: plagioclásio,

Al-espinélio e granada (piropo). Nesses minerais são encontrados reflexos de profundidade (pressão) e importantes dados sobre a origem das rochas ultramáficas. De acordo com a IUGS, peridotitos com mais de 5% de fases aluminosas podem conter espinélios transportados (*spinel-bearing*) de origens profundas. Dependendo da fonte da rocha ultramáfica, os minerais do grupo dos espinélios podem ocorrer na categoria dos tipos principais ou acessórios comuns, normalmente oxidados. Os espinélios são minerais significativos nas rochas máficas e ultramáficas.

### **3.1.2. Ambientes de formação de rochas ultramáficas**

Comumente encontramos as rochas ultramáficas em três configurações distintas (Gill, 2010): (1) Acamadados, caracterizados por cumulos primários em intrusões acamadadas, expostas por erosão; (2) Peridotitos Mantélicos, podem ter sido transportados para a superfície por vulcanismo ou processos tectônicos (ofiolitos); (3) Lavas ultrabásicas, extrusivas (komatiitos). Ocorrências do tipo 1 e 2 são formados em profundidade, têm a textura fanerítica e a mineralogia é reconhecida mais facilmente. No terceiro caso, as rochas são komatiitos, essencialmente magnesianas e estão expostas em terrenos arqueanos. O detalhamento dos três tipos principais de ocorrência das rochas ultramáficas é resumido na figura 1, de acordo com dados modificados de Moores (1982), que descreveu características estruturais e texturais, composição mineralógica, o mineral acessório principal e os possíveis depósitos econômicos associados.

Conforme Gill (2010), os cumulos ultramáficos são encontrados em muitos complexos ofiolíticos e ocorrem como associação de rochas na forma de pacotes consistentes em cinturões orogênicos. Compostos por sedimentos pelágicos, *pillow* lavas, camadas de enxames de diques doleríticos e máficos–ultramáficos plutônicos. Principalmente a porção dunítica e peridotítica apresenta-se serpentinizada.

Conforme Frost & Frost (2014), os cumulos ultramáficos podem ocorrer na forma de intrusões acamadadas em ambiente de magmatismo intracontinental e como cumulos ultramáficos em complexos ofiolíticos em

zonas de subducção e cinturões de cavalgamento, como também em zonas de rápida expansão do assoalho oceânico (zonas de *forearc*). Os peridotitos derivados do manto podem ocorrer como xenólitos mantélicos em basaltos e kimberlitos. Os peridotitos orogênicos maciços ocorrem em ambientes colisionais onde são incorporados tectonicamente à crosta continental. Os peridotitos abissais de fundo oceânico ocorrem em ambientes extensionais, como em *rift valleys*. Os komatiitos e as lavas com alto MgO ocorrem como lavas ultramáficas em fundo oceânico e formam os greenstone belts.

	Ultramafic cumulates	Mantle peridotites	Komatiites and other high-MgO lavas
<i>Distinctive megascopic structures</i>	Macro-rhythmic <i>layering</i>	'Orogenic' peridotites are typically <i>foliated</i> and show a concordant <i>herzolite-harzburgite compositional banding</i> .	Some well preserved komatiite lava tops preserve evidence of glassy chills, amygdalae and cooling joints.
<i>Distinctive textures</i>	Some form of cumulate texture may be present (e.g. enstatite <i>oikocrysts</i> (Plate 5.1)); adcumulate growth or solid state grain-boundary adjustment may obscure cumulate textures and produce polygonal outlines similar to mantle xenoliths.	Basalt- or kimberlite-hosted peridotites commonly exhibit <i>protogranular</i> texture with grain boundaries meeting at ~120° (Plate 5.6). Some xenoliths and many orogenic peridotites exhibit <i>sheared</i> textures (Plate 5.8).	<i>Spinifex</i> texture in the upper part of a komatiite lava (Plate 5.9, Fig. 5.8). Olivine generally has <b>polyhedral</b> morphology in the lower part of a komatiite lava, and in picrite lavas.
<i>Distinctive aspects of mineralogy</i>	Interstitial (intercumulus) <i>plagioclase</i> (Plate 5.2). Hornblende is characteristic of some Alaskan-type peridotites.	<i>Spinel</i> or <i>garnet</i> usually present (Plates 5.4, 5.8 and 5.5). Clinopyroxene, if present, is typically <i>Cr-diopside</i> (vivid green in hand specimen (Plate 5.4)).	
<i>Typical oxide minerals</i>	Euhedral or subhedral <i>chromite</i> (opaque)	Magnesian <i>spinel</i> (brown body colour, translucent, isotropic)* – see Plate 5.8.	<i>Quench chromite</i> (dendritic, opaque – see Plate 5.11).
<i>Associated mineral deposits</i>	chromite, PGE-bearing sulphides (e.g. Great Dyke)		Ni sulphide, PGE (e.g. Kambalda, W Australia).

\* However chromite lenses occur in dunite tectonites of some ophiolites (Moores, 1982 and Fig. 5.3.1).

Figura 2: Estruturas, texturas e características mineralógicas de peridotitos nas três associações principais. Fonte: Gill (2010), modificado de Moores (1982).

### 3.1.3. Ofiolitos

Dilek & Furnes (2014) definiram os ofiolitos como suítes de rochas máficas e ultramáficas associadas temporal e espacialmente com rochas félsicas e interpretadas como os restos da antiga crosta oceânica e do manto superior. Segundo os autores, os ofiolitos mostram variações significativas em sua estrutura interna, composições geoquímicas remanescentes e mecanismos de posicionamento na crosta. Estas diferenças são controlados pela proximidade da fonte magmática, pluma ou fossa, pela taxa, geometria e natureza da zona de expansão oceânica, pela composição, temperatura e fertilidade mantélica e pela disponibilidade de fluidos.

A crosta oceânica preservada na forma de ofiolitos pode ocorrer em qualquer ambiente tectônico durante a evolução das bacias oceânicas, a partir do *rift-drift* e da expansão do assoalho oceânico para as fases iniciais da

subducção até o fechamento. Um ofiolito é posicionado através da acresção da litosfera oceânica ou da placa superior na zona de subducção durante o mecanismo de colisão entre a fossa e o continente. A tectônica da zona de subducção é o fator mais importante na evolução ígnea dos ofiolitos e no seu posicionamento nas margens continentais (Dilek & Furnes, 2014).

Dilek & Furnes (2011) definiram os ofiolitos como fragmentos de rochas do manto superior e da crosta oceânica, que são tectonicamente desmembrados de sua origem ígnea primária, como resultado da convergência de placas. Os fragmentos podem incluir uma suíte da base para o topo constituída por peridotitos e rochas crustais ultramáficas a félsicas, além de rochas vulcânicas (diques) que podem ser relacionados geocronologicamente e petrogeneticamente. No entanto, conforme os autores, algumas destas unidades podem estar ausentes em ofiolitos incompletos e o posicionamento do ofiolito é um processo que inicia com o desprendimento da litosfera oceânica do seu ambiente geodinâmico primário e finaliza com a incorporação em cinturões de montanhas durante orogêneses.

Os ofiolitos são comumente alojados em ambientes de margens continentais passivas, arcos insulares ou complexos acrescionários. A arquitetura magmática e estrutural de um ofiolito pode refletir em uma complexa interação de sucessivos episódios de fusão e processos de diferenciação magmática, taxa de expansão e geometria, falhamentos intraoceânicos e deformação associada com extensão tectônica, bem como proximidade a plumas e fossas, temperatura e fertilidade do manto e também disponibilidade de fluidos durante a evolução ígnea primária. Alguns ofiolitos são estratigraficamente sobrepostos por rochas sedimentares pelágicas (*cherts* e calcáreos) e podem ser ricos em Fe e Mn e sotopostos por rochas metamórficas das fácies anfíbolito a xisto verde, relacionadas ao seu desmembramento e posterior alojamento tectônico (Dilek & Furnes, 2011).

Segundo Ramos (2018), o termo “obducção” foi criado por Coleman (1971) para se referir ao mecanismo contrário à subducção, onde os fragmentos da crosta oceânica são empurrados (obductados) em direção à crosta continental.



Kusky (2004) detalhou ofiolitos pré-cambrianos a partir de estudos petrológicos em ofiolitos arqueanos e proterozóicos, propôs modelos de evolução da crosta oceânica ao longo do tempo geológico e tentativas de encontrar análogos aos ofiolitos pré-cambrianos. O autor concluiu que durante o Arqueano já ocorriam sequências ofiolíticas, muitas vezes chamadas de greenstone belts na literatura por não apresentarem a sequência completa de Penrose (Anônimos, 1972). Conforme Ramos (2018), assim como Anônimos (1972), a ausência de uma sequência completa não impede de classificar algumas dessas exposições como ofiolitos, uma vez que a definição original de Penrose inclui variedades desmembradas, parciais e também metamorfisadas.

Furnes *et al.* (2014), realizaram estudos geoquímicos em basaltos de greenstone belts, localizados em terrenos arqueanos, em busca de características ofiolíticas nestes terrenos, baseados na nova classificação de Dilek & Furnes (2011). Os autores demonstraram que 85% dos greenstone belts apresentam características de ofiolitos de suprassubducção, sendo gerados principalmente em ambientes de antearco e retroarco. Outros greenstone belts têm afinidade com ofiolitos de ambientes de pluma e de margem continental. Para os autores, a diversidade de características químicas e tectônicas nestes terrenos pré-cambrianos sugere a presença de interações entre o manto e a litosfera.

#### **3.1.4. Minerais do grupo dos espinélios**

Os mecanismos genéticos do grupo dos espinélios são complexos e variáveis, a maioria é de alta temperatura, formados em ambientes mantélicos e constituem as três séries de solução sólida principais, compostas pelos íons trivalentes:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ . São representadas pela série do espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), como extremo aluminoso, série da magnetita ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ ), como extremo ferroso e pela série da cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), como extremo cromífero.

Os membros do grupo dos espinélios são frequentemente minerais acessórios tanto de rochas ígneas como de metamórficas e também ocorrem como grãos detríticos. Segundo Bowles *et al.* (2011), as magnetitas são formadas preferencialmente em rochas básicas e as cromitas em rochas

ultrabásicas, mas ambas também podem ser formadas em rochas metamórficas. A cromita ocorre como mineral acessório em peridotitos, dunitos e serpentinitos, desse modo é um importante indicador petrológico (Irvine, 1967; Dick & Bullen, 1984; Barnes & Roeder, 2001) e da procedência tectônica dos serpentinitos (Hattori & Guillot, 2007), devido ao fato de ser muitas vezes, o único mineral ígneo preservado. Os espinélios resistentes às alterações são indicadores petrogenéticos confiáveis (Barnes & Roeder, 2001), capazes de registrar a história magmática pela qual um espinélio passou. Entretanto, os espinélios magmáticos podem reequilibrar-se com os silicatos vizinhos durante o resfriamento prolongado e metamorfismo (Kimball 1990), produzindo espinélios que não têm relação com a história magmática original (Mellini *et al.*, 2005).

De acordo com Deer (1992), as rochas ultramáficas são de origem mantélica quando os espinélios são composicionalmente classificados na solução sólida do espinélio aluminoso, que também abrange a hercinita e o Cr-espinélio. Enquanto que a origem intermediária entre mantélica e basáltica/gabróica é representada pela série da cromita composta pelos minerais de magnesiocromita e cromita. E a origem basáltica/gabróica é representada pela solução sólida da magnetita, composta pelo íon  $Fe^{3+}$  e pelos minerais de magnesioferrita ( $MgFe_2^{3+}O_4$ ) e pela magnetita.

Jan & Windley (1990) apresentam uma classificação para rochas ultramáficas baseadas em análises de química mineral em Cr-espinélios que definem o campo dos ofiolitos podiformes e dos ofiolitos estratiformes. Outro tipo de associação da composição dos espinélios com a origem das rochas ultramáficas é descrito por Stowe (1994), que considera nas rochas ultramáficas o conteúdo de Al-espinélios. Para Stowe (1994) os espinélios compostos pela variedade picocromita ( $MgCr_2O_4$ ) são classificadas como ofiolitos do tipo podiforme, enquanto que as ultramáficas compostas por picocromita ( $MgCr_2O_4$ ) que começam a enriquecer na variedade Fe-cromita ( $FeCr_2O_4$ ) são classificadas em Greenstones belts, enquanto que a ultramáfica composta principalmente da variedade Fe-cromita é classificada como estratiforme do tipo Bushveld.

Apesar das composições das cromitas serem modificadas durante o metamorfismo, com o aumento nos teores de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  e a diminuição nos teores de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , poucas alterações nos teores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  são identificadas (Barnes & Roeder, 2001) e forma-se o espinélio rico em Fe e Cr conhecido como "ferricromita" (Spangenberg, 1943). A formação de ferricromita por serpentinização foi observada por diversos autores como por exemplo, Beeson & Jackson (1969), Ashley (1975), Paraskevopoulus & Economou (1980) e Takla & Noweir (1980).

A dificuldade da serpentinização de baixa temperatura dar origem à ferricromita e a necessidade de um metamorfismo regional posterior à serpentinização foi descrito por alguns autores (Bliss & MacLean, 1975; Takla, 1982; Jan *et al.*, 1985, Michailidis, 1995). Conforme Candia *et al.* (1997), a ferricromita não é um mineral único, mas um agregado submicroscópico de fases oxidadas e de composição química variável entre os termos cromita e magnetita. O processo responsável pela formação da ferricromita é a difusão no estado sólido de Mg, Al e Cr, a partir da fase oxidada para as fases silicáticas circundantes e a partir do Fe em direção ao interior da fase oxidada, este processo está vinculado com a serpentinização (Candia *et al.* (1997).

### **3.2. Petrologia Metamórfica**

Neste item são apresentadas as revisões bibliográficas das principais litologias e processos metamórficos/metassomáticos do PFC e suas características principais.

#### **3.2.1. Serpentinitos**

A serpentinização é um processo de hidratação de uma assembléia mineral anidra através da modificação de uma rocha ultramáfica por reações químicas. Quando a água é adicionada a forsterita, forma-se a serpentina e a brucita, além de Mg e Si dissolvidos, esta reação também pode formar a antofilita, o talco, a clorita, e a magnetita (O'Hanley, 1996).

Os serpentinitos são rochas compostas predominantemente por minerais do grupo das serpentinas  $[(Mg,Fe)_3 Si_2O_5(OH)_4]$  como a lizardita, o crisotilo e a antigorita, associados com minerais acessórios de magnetita, brucita e silicatos de Mg e Ca-Al. São formados pela alteração química de peridotitos, dunitos, piroxenitos, gabros, margas e dolomitas silicosas. Independente da origem das rochas ultramáficas elas são propensas à alteração hidrotermal em diferentes ambientes geológicos e profundidades (O'Hanley, 1996). A forsterita e o ortopiroxênio reagem rapidamente com os fluidos aquosos para formar minerais de serpentina. Quando a maioria dos minerais são alterados para serpentinas, a rocha é denominada serpentinito.

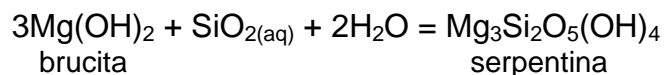
Durante a serpentinização a densidade da rocha é alterada e ocorre aumento de volume, o que facilita a entrada do serpentinito ao longo das estruturas e torna o serpentinito uma rocha extremamente fraturada e facilmente cisalhada (Frost & Frost, 2014). Em zonas de subducção ocorre a diminuição do volume pela desidratação do serpentinito durante o metamorfismo. Segundo Dobson (2002), alguns sismos com foco profundo podem ser causados pela desidratação de serpentinitos em zonas de subducção.

As alterações na composição química da rocha ocorrem devido à abertura do sistema através da troca de fluidos durante a serpentinização (Wicks & Whittaker, 1977). Conforme Frost & Frost (2014), a exposição da crosta mantélica está relacionada ao mecanismo de fraturamento. Quando expostos, os peridotitos que se encontram a poucos quilômetros do fundo do mar reagem com a água marinha para formar os serpentinitos. A serpentinização desempenha um papel importante na modificação da reologia da crosta oceânica e define um importante processo geoquímico redutor no fundo do mar e produz fluidos alcalinos.

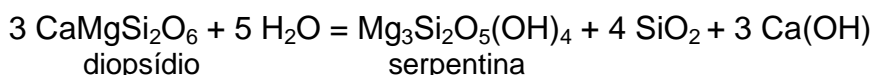
Segundo Frost & Frost (2014), a mineralogia dos peridotitos controla os produtos do metamorfismo de baixa temperatura. Se a rocha original consistia de mais de 58% em volume de olivina, os primeiros produtos de hidratação são a serpentina e a brucita. Se, por outro lado, o protólito foi um peridotito com menos de 58% de olivina, a rocha hidratada é composta essencialmente por serpentina e talco. Embora, peridotitos e serpentinitos tenham uma composição

química relativamente simples, podem ser afetados pelo sistema CaO–MgO–FeO–SiO<sub>2</sub>.

O processo de serpentinização pode ser iniciado a partir de uma fonte de sílica, como por exemplo, a brucita (MgFe(OH)<sub>2</sub>) que reage com um fluido aquoso e se transforma em serpentina pela seguinte reação (Frost & Beard, 2007):



A sílica necessária para a reação de transformação da brucita pode vir de muitas fontes, incluindo a alteração do ortopiroxênio de um peridotito ou a alteração do plagioclásio de um gabro associado. Outra fonte de sílica se dá pela hidratação do diopsídio transformando-se em serpentina (Frost & Beard, 2007):



Conforme os autores a reação de hidratação do diopsídio produz sílica abundante a partir da transformação do diopsídio para serpentina, e também produz hidróxido de cálcio (Ca (OH)<sub>2</sub>) abundante. O hidróxido é uma base forte produzida pela hidratação de peridotitos a partir de fluidos alcalinos (pH=12).

Para Frost & Frost (2014), a serpentinização sempre envolve a formação da magnetita. Considerando que a maioria do Fe contido na olivina é ferroso, a formação da magnetita requer oxidação significativa, apesar da natureza extremamente reduzida do serpentinito (Russell *et al.*, 2010).

### 3.2.2. Ambientes de serpentinização

A serpentinização de rochas mantélicas ocorre em três ambientes tectônicos principais: (1) complexos ofiolíticos oceânicos; (2) crosta, durante a formação dos cinturões colisionais e (3) manto.

Frost & Frost (2014) consideram que a exposição da crosta mantélica está relacionada ao mecanismo de fraturamento, e quando os peridotitos estão expostos à água marinha ou de outro ambiente tectônico, essas rochas são serpentinizadas.

Outros autores consideram como ambientes de serpentinização margens divergentes associadas a falhas transformantes (Cannat *et al.*, 1992); margens convergentes, que ocorrem em zonas de forearc (Sakai *et al.*, 1991); ofiolitos (Coleman, 1977); serpentinitos oceânicos em ofiolitos (Evans *et al.*, 1979); zonas de cavalcamento (Harper *et al.*, 1990) e locais de interação entre a placa subductada e o manto (Evans, 1977).

Segundo Guillot & Hattori (2013) o fundo oceânico é composto por um manto peridotítico abundantemente exposto na parte do topo da litosfera oceânica. Em zonas de subducção (Fig. 3), os serpentinitos ocorrem próximos a base da cunha mantélica. Em alguns sistemas de forearc, serpentinitos flutuantes têm sido exumados do fundo oceânico, ao longo de falhas normais e processos tectônicos.

Alguns serpentinitos mais antigos que ocorrem em placa continental são expostos em zonas de sutura associados com paleo-oceanos (ofiolitos). A ocorrência e formação desses serpentinitos em cinturões orogênicos antigos, foi resumida a complexos ofiolíticos por Evans *et al.* (2013), e compreendem corpos e lentes originados de cumulados ultramáficos ou peridotitos residuais do manto e peridotitos da cunha mantélica. Os serpentinitos são expostos ao longo de falhas transformantes, trincheiras fraturadas e riftes locais. Os peridotitos mantélicos de zona de forearc são hidratados pela água expelida da placa subduzida, formando camadas de serpentinitos próximo a base da cunha mantélica, ao longo de zonas de maior deformação (subducção e trincheiras). Os peridotitos alpinos são incorporados em cinturões colisionais e são quimicamente diferentes das rochas circundantes. Como resultado, as lentes de rochas ultramáficas são vulneráveis ao metassomatismo e às reações do sistema aberto, ao longo dos contatos entre os fragmentos ultramáficos e às rochas encaixantes onde ocorrem importantes trocas de componentes.

O'Hanley (1996), classificou os ambientes tectônicos de ocorrência dos serpentinitos, em situações propícias a serpentinização, subdividindo em:

- Serpentinização em greenstone belts, compostos por cumulados de dunitos em lavas komatiíticas, lavas komatiíticas *stricto sensu* ou dunitos e piroxenitos em sills diferenciados. A história de deformação e do fluxo de

fluidos em greenstone belts é registrada nas assembléias minerais e nas texturas das rochas.

- Serpentinização em margens divergentes associada a falhas transformantes e intrusões na forma de diápiros em placa oceânica. Uma das características da lenta expansão do fundo oceânico é a presença do manto e de peridotitos cumuláticos, serpentinizados em diferentes graus, em escarpas de falhas ao longo dos eixos e do cume e em falhas transformantes (Cannat *et al.*, 1992). Segundo o autor, na ausência de uma fonte de calor, as isotermas colapsam e as temperaturas no manto podem cair, tornando possível a hidratação do sistema, pois em altas temperaturas e regime de rápida expansão a hidratação não ocorre. As falhas normais são condutoras da penetração da água do mar no manto. Em muitas rochas ultramáficas de fundo oceânico, não é comum a ocorrência da antigorita, mas sim da lizardita na textura *mesh* e do crisotilo na forma de veios (Cannat *et al.*, 1992). É comum a associação de veios preenchidos por calcita, aragonita, hematita e argilominerais de paragênese de baixo grau metamórfico, indicando um ambiente de profundidade rasa. A presença da tremolita, clorita, antigorita e talco, sugere que estes minerais formaram-se anteriormente a lizardita e indicam uma temperatura maior de hidratação inicial.

- Serpentinização em margens convergentes em montes submarinos de zonas de forearc, ocorre o predomínio do grau metamórfico baixo em rochas vulcânicas, que contêm rara serpentina e não apresenta anomalia magnética positiva. Estes montes submarinos são interpretados como diápiros. As rochas serpentinizadas são compostas por olivina ( $Fo_{91}$ ), cromita e baixo conteúdo de clinopiroxênio, sendo características de dunitos e harzburgitos (Sakai *et al.*, 1991). A serpentinização no sistema colisional ocorre em ofiolitos, que são compostos por dunitos, harzburgitos e lherzolitos serpentinizados (Coleman, 1977). O mecanismo de empurrão é dominante e o posicionamento do ofiolito ocorre próximo a zona de forearc, onde o forearc mantélico é empurrado atrás do prisma de acreção, ou da zona de backarc. O ofiolito é empurrado ao longo da margem passiva ou do arco (Wirth & Bird, 1992).

A serpentinização no sistema colisional pode ocorrer em serpentinitos oceânicos de ofiolitos e nos peridotitos mantélicos, onde a serpentinização

precede o movimento de empurrão e os serpentinitos são formados durante a alteração hidrotermal do fundo oceânico no metamorfismo progressivo (Evans *et al.*, 1979). Nas zonas de cavalgamento, ocorre a hidratação do peridotito na parede de falha e é formada a antigorita milonito na fácies xisto verde, composta por carbonatos, talco e veios de clorita (Harper *et al.*, 1990). A lizardita ocorre na textura mesh e é parcialmente substituída pela antigorita. A ocorrência da lizardita é anterior a antigorita e indica que o peridotito foi aquecido durante a deformação para formar a antigorita.

Em zonas colisionais também ocorre a interação entre a placa subductada e o manto, onde ocorre a presença de peridotitos mantélicos nas zonas de xisto azul. Estes peridotitos mantélicos, são compostos por antofilita, talco, antigorita, tremolita e clorita e podem indicar a fácies anfibolito, anterior a fácies xisto verde e o processo de serpentinização, sugerindo que as rochas ultramáficas originadas na cunha mantélica acima da placa subduzida, passaram por resfriamento e hidratação durante o soerguimento (Evans, 1977).

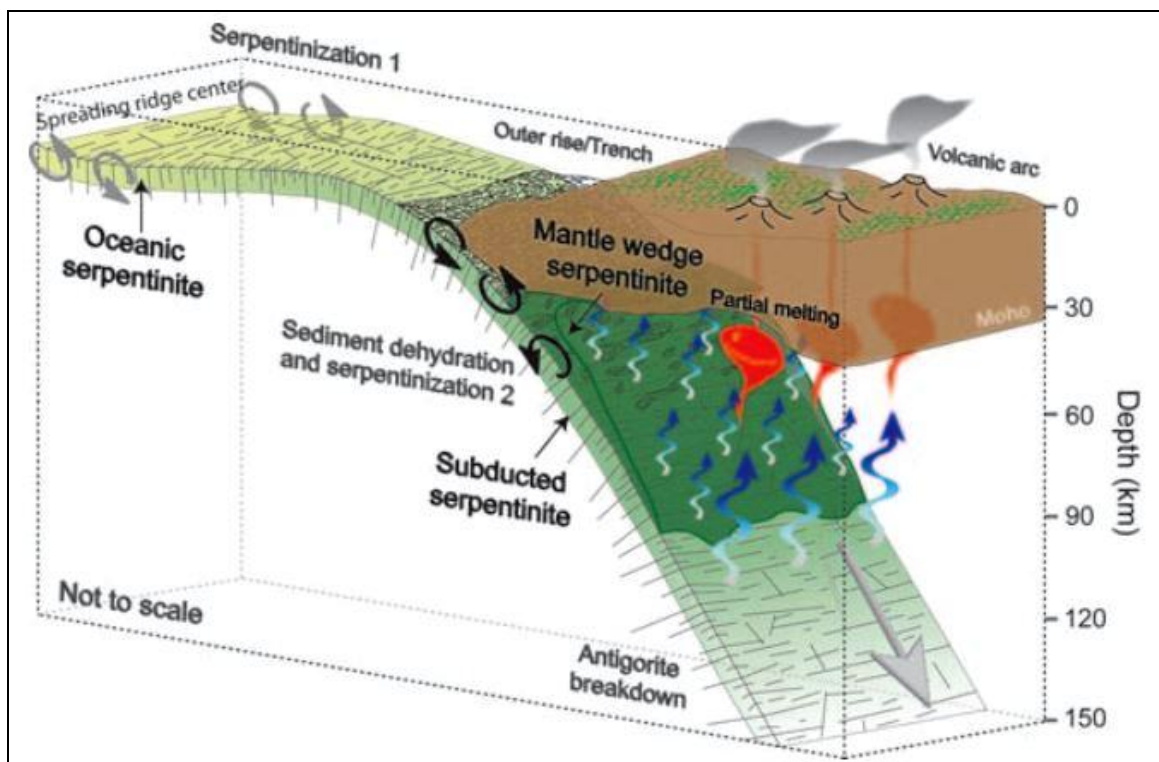


Figura 3: Ilustração esquemática de uma zona de subducção e os diferentes tipos de serpentinitos. Fonte: Modificado de Hattori e Guillot (2013).



### 3.2.3. Minerais do grupo das serpentinas

Os minerais de serpentina são minerais trioctaédricos com arranjo das camadas com estrutura 1:1 (uma camada tetraédrica e uma camada octaédrica). Comum ocorrerem substituições da Si pelo Al e  $\text{Fe}^{3+}$  na camada tetraédrica e do Mg pelo  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Cr, Al, Ni e Mn na camada octaédrica. Os polimorfos de serpentina diferenciam-se pelo hábito, condições de formação e texturas.

A antigorita é fibrolamelar e forma-se durante o metamorfismo regional ou de contato, em condições de fácies anfíbolito inferior a xisto verde superior, ou por metassomatismo em rochas ultramáficas, onde a olivina é hidratada e forma antigorita através de reações exotérmicas em temperaturas no entorno de 500°C.

A lizardita é fibrosa e formada por serpentinização de silicatos magnesianos ou pseudomorfose com recristalização da olivina na fácies xisto verde em temperaturas no entorno de 300°C.

O crisotilo é acicular e também é formado em metamorfismo de fácies xisto verde, ocorre como veios e preenchendo fraturas (Evans et al, 2013).

As texturas comuns formadas durante a serpentinização da olivina são a mesh (Wicks & Whittaker, 1975, 1977), que é subdividida em mesh rims e mesh centers, e a textura vidro de relógio (hourglass). Com a progressão da serpentinização ocorre a formação da textura em fita (ribbon) ou textura em banda (band).

Para O'Hanley (1996), com o aumento ou a diminuição do grau da serpentinização, com a entrada e saída de íons e com o aumento da hidratação do sistema ultramáfico ou desidratação do serpentinito, ocorrem as reações de recristalização da lizardita para antigorita ou crisotilo + antigorita, da lizardita para crisotilo, do crisotilo + brucita para lizardita e do crisotilo + antigorita para lizardita.

A textura mesh ocorre quando a olivina é hidratada para formar a lizardita e os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  são substituídos na camada octaédrica pelos íons de Mg. O Fe sofre exsolução da estrutura da olivina e forma a magnetita. Conforme O'Hanley & Dyar (1993), a textura hourglass é formada posteriormente a mesh,

durante a transformação da própria lizardita. De acordo com Maltman (1978), a textura ribbon é formada quando a temperatura da serpentinização aumenta e a lizardita é transformada em antigorita, com aumento da hidratação e do Mg no sistema.

Conforme Wicks & Whittaker (1977), comumente as antigoritas têm texturas não-pseudomórficas. As texturas interpenetrantes (interpenetrating) são compostas de lâminas alongadas, que formam uma trama interpenetrado apertado, já a textura entreligada (interlocking) é composta de grãos de antigoritas irregulares e com diâmetros iguais, às vezes esferulíticos que formam uma fábrica apertada, desenvolvida a partir de pequenas manchas isoladas que crescem e se agrupam na recristalização. O crisotilo é mais tardio e se forma com a diminuição progressiva da temperatura, ocorrendo como veios asbestiformes e não asbestiformes, normalmente preenchendo fraturas macro a microscópicas e cortando os minerais de antigorita e lizardita.

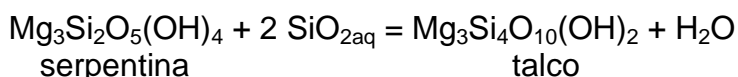
#### **3.2.4. Esteatitos**

O esteatito ou soapstone é uma rocha ultramáfica que contém predominantemente talco e magnesita (ou dolomita). Geralmente se desenvolve a partir de rochas ultramáficas livres de carbonatos, por interação com uma fase fluida externa rica em  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (Bucher & Grapes, 2011). Os metaperidotitos expostos nos continentes são quimicamente diferentes das rochas que os cercam e desse modo, gradientes geoquímicos são desenvolvidos nas bordas. Isso resulta no intenso metassomatismo envolvendo o movimento de elementos entre as rochas ultramáficas e as rochas do entorno (Frost e Frost, 2014).

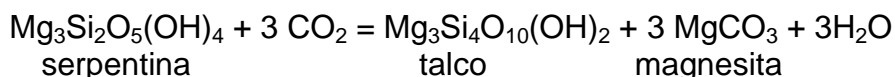
Conforme os autores, uma zona de reação metassomática formada na fácies xisto verde, tem a zona interna composta por 90% de serpentina e talco, cuja rocha fonte poderia ter sofrido um leve metassomatismo de  $\text{SiO}_2$  ou poderia ter sido um protólito rico em piroxênio. A zona mais externa é composta por talco e magnesita, devido ao metassomatismo de  $\text{CO}_2$ . E mais externamente ocorre a zona do talco monominerálico, denominado de esteatito.

Para se formar um esteatito a partir de um metaperidotito, é necessário adicionar SiO<sub>2</sub>, desse modo um esteatito, marca uma zona de metassomatismo em SiO<sub>2</sub> e o talco é um mineral comum em peridotitos metamorfoseados de baixo grau. Embora acredita-se que a presença de talco indique um metamorfismo de baixa temperatura em metaperidotitos, o talco também ocorre em rochas peridotíticas metamorfasadas na fácies anfibolito médio.

Segundo Bucher & Grapes (2011), os fluidos metamórficos são salmouras salinas contendo altas concentrações de íons e complexos metálicos. Portanto, os fluidos infiltrados também podem ter uma composição de cátions que não está em equilíbrio com o conjunto da fase sólida, com o qual entra em contato. Um aspecto essencial da interação fluido-rocha é a reação de componentes minerais da rocha e espécies dissolvidas no fluido, como exemplo, a reação do talco xisto através da interação do serpentinito com fluidos ricos em sílica:



A SiO<sub>2aq</sub> refere-se a um complexo de sílica hidratada. O fluido rico em SiO<sub>2</sub> que infiltra no serpentinito é saturado em relação ao quartzo e é resultante da interação do fluido com as rochas encaixantes. Desse modo forma-se o esteatito (talco + magnesita), através da interação da serpentinita com fluidos contendo CO<sub>2</sub>, conforme reação abaixo (Bucher & Grapes, 2011).



### 3.2.5. Carbonatos

Os carbonatos são minerais comuns em rochas ultramáficas e são formados pela infiltração de CO<sub>2</sub>, cuja origem pode ser externa ou mantélica. Os serpentinitos que contêm concentrações consideráveis de carbonatos são os ophicarbonatos e eles são formados através das reações de serpentinitos com CO<sub>2</sub> de origem crustal (metassedimentos) (Bucher & Grapes, 2011).

Os serpentinitos são reservatórios de CO<sub>2</sub> muito eficientes e facilmente são transformados em rochas carbonáticas. Os fluidos de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O são completamente miscíveis em ambientes de médio a alto grau metamórfico,



Rochas ultramáficas portadoras de Ca originam uma série de reações adicionais, sendo particularmente importantes as reações envolvendo dolomita, tremolita e diopsídio (Bucher & Grapes, 2011).

Frost & Frost (2014) afirmam que a fase fluida presente durante o metamorfismo dos serpentinitos é H<sub>2</sub>O, no entanto muitos metaperidotitos e serpentinitos contêm carbonatos, evidência clara de que pelo menos parte do CO<sub>2</sub> deve estar presente no fluido. Metaperidotitos inseridos em seqüências metassedimentares geralmente mostram evidências de infiltração de CO<sub>2</sub> da rocha fonte. A rocha original também pode ter sido um serpentinito que continha carbonato marinho, caso em que o CO<sub>2</sub> foi produzido por reações com material primário de carbonato.

De acordo com Frost & Frost (2014), em temperaturas crescentes, a água se comporta cada vez mais como um gás, pois o CO<sub>2</sub> torna-se cada vez mais solúvel em H<sub>2</sub>O até que, em temperaturas acima de 280°C, exista uma solubilidade completa entre H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. Os fluidos são completamente miscíveis em ambientes de médio a alto grau metamórfico. Em baixas temperaturas (400°C), o aumento do CO<sub>2</sub> forma: antigorita + brucita; antigorita + magnesita; talco + magnesita. Em temperaturas e pressão um pouco mais elevadas (480°C e 3.000 bar), as assembléias estáveis são: Atg + forsterita (Fo); Atg + Mgs; Tlc + Mgs.

### **3.2.6. Clorititos/Blackwalls**

As zonas de alteração do blackwall são bandas escuras compostas por biotita, clorita ou anfibólio que ocorrem nos contatos entre rochas ultramáficas e quartzo feldspáticas (Read, 1934). Blackwalls desenvolvem seqüências zoneadas sistemáticas de assembléias no contato entre as rochas de composições contrastantes (Puschign, 2002; Takla *et al.*, 2003). São o resultado de gradientes de potencial químico e transferência de massa difusa dos principais componentes formadores de rochas através dos contatos.

Ocorrem em graus metamórficos variados e por reações metassomáticas, aliadas aos processos de serpentinição. A formação de blackwall pode ocorrer por migração de fluidos ao longo de zonas de contato entre corpos de

rochas ultramáficas e metasedimentares formados por falhas. Portanto, a formação de Blackwall é o resultado da infiltração combinada - metassomatismo de difusão, com um componente fluxo de fluido paralelo ao contato e um fluxo difusivo normal ao contato, com evidências claras da importância da transferência de massa nos processos de formação de rochas em geral (Curtis & Brown 1969, Frost 1975).

Thompson (1959) mostrou que uma simples sequência zonada desenvolve-se no contato entre um dunito (Fo) e um quartzito (Qtz) por um processo chamado bimetassomatismo, onde ocorre a difusão de Si em direção à rocha ultramáfica e de Mg em direção à rocha félsica. No entanto, a formação de blackwall também pode envolver metassomatismo de infiltração e transferência de massa por fluxo de fluido.

Os contatos entre rochas ultramáficas e suas encaixantes podem ser puramente tectônicos, e as falhas de contato são caminhos preferenciais para o fluxo de fluidos. A zonação mineral que se desenvolve no blackwall depende do grau metamórfico no qual o processo metassomático ocorre e do tipo de rocha encaixante. Na fácies anfíbolito inferior a médio, um blackwall formado entre um gnaiss e uma rocha metamórfica, pode ser composto por: biotita gnaiss; quartzo/gnaiss rico em mica/biotita, actinolita/clorita, biotita/actinolita, clorita/talco (Winter, 2001). Em condições da fácies de xisto verde de grau inferior, a clorita pode ser o único silicato que compõe o blackwall. Zonas ricas em muscovita geralmente se formam em rochas quartzo-feldspáticas próximas ao contato (Koons 1981).

### **3.2.7. Anfíbolitos**

Anfíbolito é uma rocha metamórfica composta essencialmente por hornblenda e plagioclásio em que o protólito é geralmente uma rocha ígnea máfica (Winter, 2001). Dois prefixos comuns que pertencem ao protólito são os termos de “orto e para” são comumente utilizados na classificação mineralógica dos anfíbolitos. Sendo o termo “orto” indicativo de um protólito ígneo e o termo “para” indicativo de um protólito sedimentar.

De acordo com Bitencourt (1983), é conveniente reservar-se o termo para-anfibolito apenas para aquelas rochas derivadas diretamente do metamorfismo de materiais sedimentares clásticos e químicos. E para os orto-anfibolitos as litologias derivadas de lavas, intrusões e rochas piroclásticas básicas, ou, ainda, rochas vulcânicas pouco retrabalhadas que mantenham a química da rocha predominantemente ígnea.

Eskola (1920) propôs cinco fácies metamórficas, que ele denominou xisto verde, anfibolito, hornfels, sanidinita e eclogito. As fácies foram definidas com base em assembléias minerais distintas, que se desenvolveram a partir de rochas máficas. As assembléias máficas são claramente refletidas nos nomes das fácies, a maioria das quais corresponde a tipos comuns de rochas máficas metamórficas. Desde então, vários tipos de fácies adicionais foram propostos.

Conforme Winter (2001), a maioria das rochas metamórficas expostas na superfície terrestre, representam metamorfismo nas fácies de xisto verde, anfibolito ou granulito, o que pode ser explicado porque as fácies xisto verde e anfibolito têm conformidade com o gradiente geotérmico continental típico. Segundo o autor, a transição da fácies xisto verde para a anfibolito envolve duas grandes mudanças mineralógicas. A primeira é a transição da albita para o oligoclásio (aumento do conteúdo de Ca do plagioclásio estável com a temperatura). A segunda é a transição da actinolita para a hornblenda, à medida que o anfibólio se torna capaz de aceitar quantidades crescentes de alumínio e álcalis a temperaturas mais altas. As reações que geram o plagioclásio cálcico e a hornblenda envolvem a decomposição do epidoto e da clorita para suprir o Ca e Al para os componentes anortita e Al-hornblenda (Maruyama *et al.*, 1983).

Conforme Winter (2001) os metabasitos típicos da fácies anfibolitos são compostos por hornblenda e plagioclásio, com poucas quantidades de quartzo, epidoto, granada, clinopiroxênio ou biotita. O epidoto normalmente desaparece na fácies anfibolito superior. A fácies anfibolito corresponde geralmente à parte superior das zonas da granada, estaurolita, cianita e silimanita inferior, em rochas pelíticas associadas. A maioria dos anfibolitos são predominantemente rochas escuras com quantidades desiguais de plagioclásio esbranquiçado. Em muitos casos, a cor da hornblenda pode variar de verde para marrom nas

seções delgadas, à medida que o grau metamórfico aumenta. A cor marrom é atribuída aos maiores teores de Ti. A transição das fácies anfíbolito para granulito ocorre na faixa de 650 a 800°C de temperatura.

### 3.3. Geocronologia

A geocronologia é o campo de investigação científica direcionada a determinar a idade e a história das rochas e minerais. Segundo Carneiro *et al.* (2005), o termo geocronologia foi utilizado pela primeira vez em 1893 por Williams para reunir as diferentes formas de investigação da escala de tempo em anos aplicáveis não só à evolução da Terra mas também à evolução de todas as formas de vida. Para essas determinações torna-se necessário um relógio geológico, ou seja, o conhecimento de um processo irreversível que seja governado pelo tempo, a uma taxa conhecida.

A descoberta da radioatividade permitiu a criação da Geocronologia, pela datação radiométrica. Na Geologia, o único processo que ocorre a uma taxa estatisticamente previsível e estável é a desintegração radioativa. Os isótopos instáveis ou radiogênicos resultam dos processos de desintegração radioativa. A datação radiométrica dos diferentes minerais e rochas é obtida com o uso dos isótopos-pai e filho, específicos para cada caso, dessa forma existem os métodos K/Ar, Rb/Sr e U/Pb, entre outros (Carneiro *et al.* 2005).

O zircão é um mineral acessório comum em muitas rochas magmáticas, metamórficas e sedimentares continentais, ricas em SiO<sub>2</sub>, devido à sua capacidade de formação e recristalização sob condições amplas de pressão e temperatura e suas propriedades químicas e mecânicas. De acordo com Hoskin e Urs Schaltegger (2003) a importância do zircão é o seu uso predominante na geocronologia U-Th-Pb e nas investigações da evolução crustal e mantélica. Imagens composicionais obtidas por feixe de elétrons e a razão isotópica mensurada por técnicas *in situ* na escala micrométrica revelaram que os cristais de zircão contêm um registro interno de múltiplos eventos geológicos. Tais eventos podem ser alteração, ou neoformação do zircão e podem estar separados temporariamente por milhões ou bilhões de anos. Algumas investigações composicionais de zircão são relacionadas à



capacidade do zircão de influenciar ou registrar processos petrogenéticos em sistemas ígneos e metamórficos.

As rochas sedimentares podem conter uma fração significativa de zircão detrítico, derivado de fontes externas, como as rochas ígneas, metamórficas e sedimentares erodidas. O zircão é altamente resistente, registrando informações de idades das unidades crustais que contribuíram para a carga de sedimentos. Análises por laser ablation ICP-MS têm sido usadas com sucesso para resolver a proveniência de sedimentos de terrenos em todo o mundo. Cawood *et al.* (2012) consideram que os espectros composicionais dos zircões detríticos, refletem a configuração tectônica da bacia em que eles são depositados. Como por exemplo, as margens de placas convergentes são caracterizadas por uma grande proporção de idades de zircão próximas à idade de deposição do sedimento, enquanto os sedimentos em ambientes colisionais, extensionais e intracratônicos contêm proporções maiores com idades mais antigas que refletem a história do cráton subjacente.

Um fato importante é que o zircão não é considerado comum em rochas vulcânicas máficas (Bolhar *et al.*, 2016), embora alguns estudos tenham reconhecido sua presença em rochas máficas plutônicas formadas ao longo de cadeias mesoceânicas (Grimes *et al.*, 2007). Devido à sua robustez e confiabilidade como geocronômetro, o zircão tem sido empregado para estabelecer idades de cristalização de intrusões máficas, incluindo gabros e doleritos (Campanha *et al.*, 2015). Devemos considerar a dificuldade do zircão cristalizar a partir de uma fusão máfica ( $\text{SiO}_2 < 52\%$ ) sob condições de temperatura crustal, uma vez que o zircão requer que o fundido precipitante atinja teores em Zr superiores a 5000 ppm (Boehnke *et al.*, 2013). É possível que algum zircão possa se formar em fusão altamente evoluída (Roberts *et al.*, 2013), mas é geralmente mais provável que o zircão, presente em uma rocha hospedeira máfica, seja derivado de fontes externas, durante a subida e/ou posicionamento de fundidos máficos na crosta. Esta relação é válida para as rochas ultramáficas empobrecidas em Zr.

### 3.3.1. Morfologia de zircão

O zircão é um mineral tetragonal com crescimento prismático alongado, que varia com a velocidade de cristalização dos magmas, de acordo com a temperatura do ambiente (Corfu *et al.*, 2003). Os cristais de zircão são classificados através das formas prismáticas (Pupin, 1980). A grande variação na forma dos grãos é resultado das taxas de difusão e absorção durante o crescimento das faces cristalinas. Geralmente grãos prismáticos, pequenos e aciculares são euédricos e formados em rochas ígneas extrusivas. Internamente os cristais ígneos apresentam zonas oscilatórias que marcam o crescimento do grão e são atribuídas a incorporação de elementos traços (Hf, P, Y, U e Th) e REE, bem como a variação composicional de Zr e Si (Vavra, 1994).

Conforme Corfu *et al.* (2003), as altas concentrações de U no núcleo dos cristais refletem uma baixa luminescência, enquanto que a concentração de U nas bordas refletem maior luminescência. A expansão do núcleo pode causar ou não fraturas na borda. Quando as baixas concentrações de U ocorrem no núcleo do cristal observa-se uma alta luminescência no centro enquanto que a borda com maiores teores de U apresenta uma menor luminescência, não ocorrendo fraturas.

É comum que cristais de zircão não apresentem zoneamento metamórfico em condições de metamorfismo de baixo grau. Zircões provenientes de rochas metamórficas de baixo grau mostram sinais de reabsorção e curvas de crescimento metamórfico. Enquanto que rochas de alto grau apresentam formas de zircões ovóides e no formato de bolas (Degeling *et al.*, 2001; Vavra *et al.*, 1996).

A textura interna dos grãos metamórficos pode ser composta por um núcleo ígneo preservado que é zoneado por diferentes tipos de estruturas de reorganização. Quando o zircão de alto grau metamórfico mostra um núcleo primário de baixa luminescência seguida por zonas oscilatórias. Os zircões metamórficos podem ser formados por retrabalhamento interno do grão, recristalização em estado sólido ou dissolução e reprecipitação, a partir de um protólito diverso. O retrabalhamento não costuma afetar os grãos nos baixos

graus metamórficos e os protólitos tendem a sobreviver, mas podem fraturar, porém com o aumento do grau metamórfico, ocorrendo distúrbios na estrutura do grão, como a feição de apagamento. O zoneamento convoluto ocorre quando partes externas do zircão mostram zoneamento não planar com baixa luminescência e zoneamento sinuoso com alta luminescência, similar a dobras (Vavra *et al.*, 1996).

### 3.4. Isótopos estáveis

Os isótopos estáveis da maioria dos elementos são fracionados durante a mudança em seu estado de agregação, devido às reações químicas entre seus componentes. A extensão de fracionamento entre dois isótopos do mesmo elemento é controlada primeiramente pela diferença entre suas massas e pela temperatura do ambiente. Hidrogênio, oxigênio, carbono, nitrogênio e sulfeto são os elementos com os isótopos mais suscetíveis ao fracionamento, assim como boro, lítio, sílica e cloro e outros elementos com alto número atômico (Fe, Cu e Se). O resultado da variação da composição isotópica dos elementos transmite informação sobre processos físicos, geoquímicos e geobiológicos que atuam nesses elementos e nos componentes em que eles ocorrem (Faure e Mensing, 2005).

Segundo os autores, os elementos O e H e seus isótopos estáveis são de fundamental importância para a existência de vida e água na superfície terrestre. De igual importância é a presença desses elementos nas reações de formação dos componentes sólidos, incluindo carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos, hidróxidos e óxidos. O oxigênio é o elemento químico mais abundante da crosta continental e o hidrogênio do sistema solar. O hidrogênio tem dois isótopos estáveis  ${}_1^1\text{H}$  e  ${}_1^2\text{H}$  (deutério ou D) e número atômico (Z) igual a 1, enquanto o oxigênio tem três isótopos estáveis  ${}_8^{16}\text{O}$ ,  ${}_8^{17}\text{O}$  e  ${}_8^{18}\text{O}$  e Z= 8.

De acordo com Lide e Frederikse (1995), os isótopos  ${}_1^1\text{H}$  e  ${}_8^{16}\text{O}$  são os mais abundantes desses elementos. As massas atômicas dos isótopos mais pesados de H e O diferem substancialmente dos isótopos estáveis mais leves, por exemplo, o  $\text{H}_1^2$  é 99.8% mais pesado do que o  ${}_1^1\text{H}$  e o  ${}_8^{18}\text{O}$  é 12.5% mais pesado do que o  ${}_8^{16}\text{O}$ . Os isótopos estáveis de H e O, sofrem alterações e

fracionamentos dependendo do ambiente e da forma de ocorrência desses isótopos.

No caso da ocorrência dos isótopos estáveis em rochas e minerais silicatados, os valores para basaltos e rochas mantélicas podem ser baseados na classificação de Harmon e Hoefs (1995), para valores  $\delta^{18}\text{O}$  em Standard Mean Ocean Water (SMOW) de erupções basálticas, em diferentes ambientes tectônicos e para rochas e minerais de fundo oceânico (Fig. 4).

Tectonic Setting	Range	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW), ‰, Average $\pm 1\sigma$
Midocean ridge basalt (MORB)	5.2–6.4	+5.73 $\pm$ 0.21
Oceanic island basalt (OIB)	4.6–7.5	+5.48 $\pm$ 0.51
Iceland basalt	2.9–6.2	+4.50 $\pm$ 0.81
Oceanic subduction, basalt and andesite	5.3–7.5	+6.10 $\pm$ 1.10
Continental subduction, basalt and andesite	4.8–7.7	+6.24 $\pm$ 0.65
Continental flood basalt	4.3–6.5	+5.59 $\pm$ 0.64
Alkali-rich basalt, Italy	6.3–11.4	+8.47 $\pm$ 1.44

Material	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)‰
Marine carbonate, Phanerozoic age	25–32 <sup>a</sup>
Siliceous ooze	35–42
Pelagic clay	15–25
Upper oceanic crust, hydrothermally altered	7–15
Lower oceanic crust, hydrothermally altered	0–6

Figura 4 Média dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (SMOW) para basaltos de diferentes ambientes tectônicos. Rochas e minerais de fundo oceânico que podem ter sido subductados em direção ao manto e contribuir com a formação dos magmas basálticos. Fonte: Harmon e Hoefs (1995) e Eiler (2001).

Os óxidos e minerais silicatados fracionam o isótopo de O enquanto cristalizam a partir da fusão silicatada ou formam-se por recristalização de rochas vulcano-sedimentares durante o metamorfismo regional. O fracionamento de isótopos de O nos minerais silicatados é lento e a quantidade de oxigênio é comparativamente menor do que no magma inicial, a temperaturas elevadas (Faure e Mensing, 2005). Segundo os autores, o fracionamento do isótopo de O também ocorre durante a interação das rochas com a água, por exemplo, quando uma rocha silicatada ou carbonática entra em contato com a água meteórica em superfície, ocorrem reações de trocas com o isótopo de O, que dependem da temperatura ambiente e da razão

água/rocha. Como resultado, a água é enriquecida em  $^{18}\text{O}$ , enquanto as rochas são depletadas no isótopo.

Faure e Mensing (2005) verificaram que em casos onde a água hidrotermal percola através de rochas permeáveis, as temperaturas são elevadas e a razão água/rocha é grande, aproximando a composição isotópica das águas e das rochas. Na maioria dos casos, a água domina a composição isotópica do oxigênio e afeta permanentemente as rochas alteradas, empobrecidas em  $^{18}\text{O}$  (Criss *et al.*, 1987).

Em depósitos hidrotermais de minérios, a água quente infiltra através das rochas frias e interage com minerais instáveis nessas rochas, que pode liberar vários metais em solução. Esses metais são depositados em fraturas e cavidades ou por recristalização de outros minerais no interior das rochas (carbonatos). Os depósitos minerais hidrotermais incluem elementos como ouro e prata nativos, bem como sulfetos de Fe, Cu, Ni, Co, Zn e Pb, formados a temperaturas decrescentes à medida que aumenta a distância do corpo intrusivo e da fonte de calor que aciona as células de convecção das águas subterrâneas.

Conforme Faure e Mensing (2005) a composição isotópica do O e H em inclusões fluidas pode ser alterada por reações de trocas com os minerais hospedeiros. Estudos da composição isotópica dos fluidos hidrotermais indicam que eles são originados de cinco fontes distintas:

1. Água meteórica;
2. Água do mar;
3. Água geotermal enriquecida em  $^{18}\text{O}$ ;
4. Água de formação conatada com valores variados de  $\delta^{18}\text{O}$ ;
5. Água magmática.

Taylor (1974) observou que as águas metamórficas interagem com minerais silicatados a temperaturas entre 300 e 600°C. Como resultado, seus valores de  $\delta^{18}\text{O}$  variam amplamente (+5 a +25‰) e os valores de  $\delta\text{D}$  (-20 a -65‰). As águas magmáticas estão equilibradas com os minerais silicatados em altas temperaturas (700-1100°C) e por isso aproximam-se da composição isotópica dos minerais silicatados em rochas ígneas, com valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (+5.5 a +10.0‰) e de  $\delta\text{D}$  (-50 a -85‰).

O isótopo de C é analisado principalmente nos carbonatos de calcita, dolomita, hidromagnesita, mas também na witherita e estroncianita. Conforme O'Hanley (1996), estudos realizados em alterações de carbonatos em serpentinitos identificaram valores do  $\delta^{13}\text{C}$  para calcitas, dolomitas e magnesitas no intervalo (-1 a -8‰) e valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (10 a 17‰). Os isótopos de C e O foram analisados em carbonatos de diferentes ambientes geológicos por diversos autores. Agrinier *et al.* (1988) analisaram amostras do fundo oceânico e obtiveram dados isotópicos de calcitas com  $\delta^{13}\text{C}$  (-1 a 2‰) e  $\delta^{18}\text{O}$  (30 a 32‰).

Segundo Auclair *et al.* (1993) os isótopos  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  de calcitas e dolomitas (-2 a -7‰) em carbonatos alterados de serpentinitos da região sudeste de Québec, Canadá, são similares aos valores de carbono mantélico com  $\delta^{13}\text{C}$  (-5 a -8‰).

De acordo com O'Hanley (1996), as calcitas apresentam valores menores de  $\delta^{18}\text{O}$  do que as dolomitas. Os  $\delta^{18}\text{O}$  (24 a 30‰) e baixos para o  $\delta^{13}\text{C}$  (-9 a -15‰).

Schandl & Wicks (1991) identificaram dois eventos de carbonatação no Cinturão Abitibi, um atribuído ao metamorfismo de contato, com dados isotópicos para magnesita:  $\delta^{13}\text{C}$  (-7.6 a -7.9‰) e  $\delta^{18}\text{O}$  (11.7 a 12.5‰) e outro evento atribuído ao metamorfismo regional na fácies xisto verde, onde a calcita apresentou valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (-3.9 a -5.9‰) e de  $\delta^{18}\text{O}$  (11.1 e 14.1‰). Schandl & Naldrett (1992), também obtiveram valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (-0.7 a -4.8‰) e  $\delta^{18}\text{O}$  (11.91 a 14.1‰) em magnesitas dos serpentinitos do Abitibi belt.

O'Hanley *et al.* (1993), observaram um aumento nos valores do  $\delta^{18}\text{O}$  de 15‰ para 20 - 26‰ em carbonatos, concomitante com o aumento do grau metamórfico. Essa tendência representa a variação isotópica da alteração hidrotermal que formou a magnesita, transformando-se por metamorfismo regional para dolomita primária e com a diminuição do grau metamórfico para dolomita secundária.

### 3.4.1. Dados de Isótopos estáveis em serpentinas

O estudo dos isótopos estáveis é importante para os serpentinitos, pois registra a composição e a temperatura do fluido. Conforme O'Hanley (1996):

- Os valores do  $\delta D$  em serpentinitos compostos por lizarditas e crisotilos têm mudado parcial ou completamente com a alteração da água meteórica após a serpentinação, de modo que os valores medidos de  $\delta D$  não preservam evidências da serpentinação;
- Os valores do  $\delta D$  e do  $\delta^{18}O$  das antigoritas e os valores do  $\delta^{18}O$  das lizarditas, crisotilos e magnetitas tem sido preservados. O fracionamento dos isótopos de oxigênio entre a serpentina e a magnetita pode ser usado para obter a composição isotópica do fluido que formou os minerais, e em alguns casos, a temperatura da serpentinação;
- O tamanho de grão pequeno da lizardita e do crisotilo tem mais facilidade de fracionar isotopicamente do que as antigoritas. Wenner e Taylor (1971, 1973 e 1974), obtiveram grande variedade de dados de isótopos estáveis ( $\delta^{18}O$ ,  $\delta D$ ) em serpentinitos de diferentes ambientes tectônicos, como por exemplo nos serpentinitos de fundo oceânico, isotopicamente distintos de outros tipos de serpentinitos. Bonatti *et al.* (1984), obtiveram valores de  $\delta^{18}O$  (2 e 11‰) em peridotitos serpentinizados de zonas fraturadas no oceano Atlântico. Burkhard e O'Neil (1988) classificaram antigoritas Alpinas em continentais e Yui *et al.* (1990) classificaram antigoritas do ofiolito Fengtien (Japão) em oceânicas.

Para O'Hanley (1996), os valores obtidos de  $\delta^{18}O$  em serpentinas e magnetitas podem ser usados para calcular a temperatura das condições de formação desses minerais. Primeiramente, a paragênese do serpentinito deve ser conhecida para determinar se a magnetita foi precipitada simultaneamente com a serpentina e se ocorre um equilíbrio isotópico entre ambas, ou se a magnetita precipitou anteriormente a formação da serpentina, e não está em equilíbrio isotópico com a serpentina.

Wenner e Taylor (1971) assumiram que os valores de fracionamento dos isótopos de oxigênio da serpentina e da magnetita são idênticos aos valores encontrados para clorita e magnetita. Conforme O'Hanley (1996), as

temperaturas calculadas para a magnetita e serpentina de diferentes ambientes geológicos são ilustradas no sistema MSH (Fig. 5). As temperaturas para recristalização e reações de substituições entre lizardita ± crisotilo ± antigorita nos serpentinitos são calculadas para valores menores do que 300°C (O'Hanley, 1991; O'Hanley e Offler, 1992). Temperaturas de serpentinitos que contêm crisotilo, normalmente são maiores do que aqueles que contêm lizardita, sugerindo que o campo de estabilidade do crisotilo (sistema MSH) tem temperaturas maiores do que o campo da lizardita. Diferenças entre as temperaturas de formação dos minerais de serpentina, baseados no isótopo de oxigênio (termômetro) e nas fases de equilíbrio do sistema MSH, podem ser atribuídas aos efeitos das soluções sólidas entre o Cr, o Al e o  $Fe^{3+}$ , assim como a um comportamento metaestável.

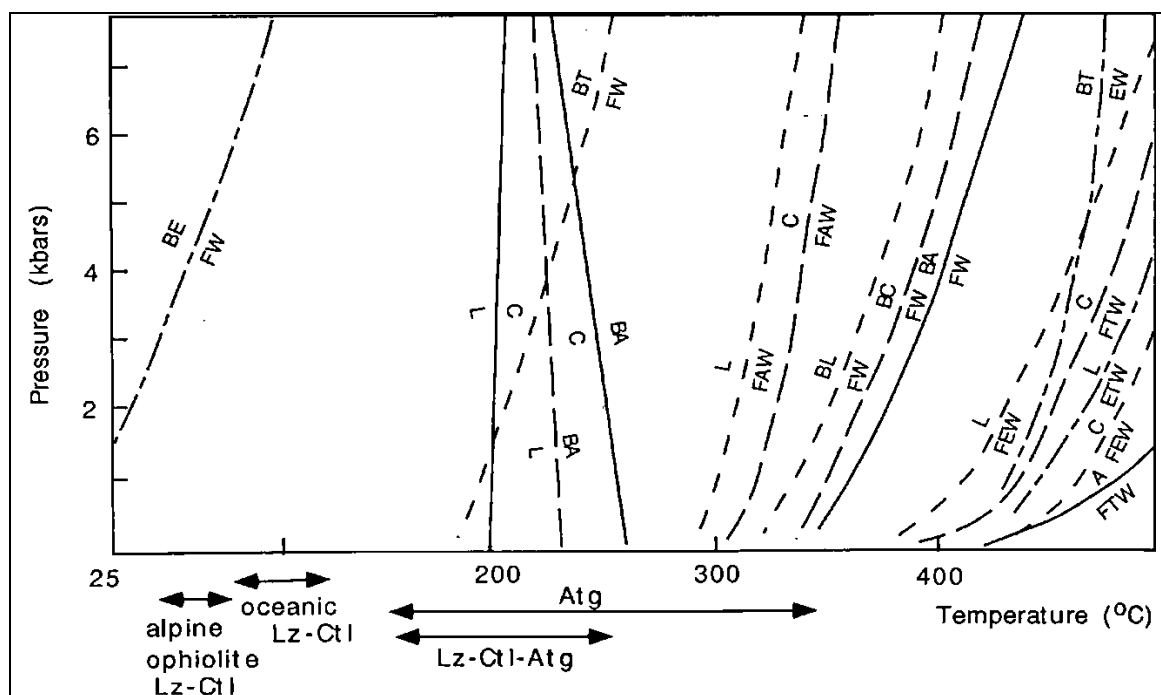


Figura 5: Diagrama de comparação entre as fases minerais das serpentinas no sistema MSH, em temperaturas de formação dos minerais calculadas pelo fracionamento isotópico do oxigênio entre a serpentina e a magnetita. Fonte: O'Hanley (1996), modificado de Wenner e Taylor (1971). Abreviações: B = brucita; E = enstatita; F = forsterita; L e Lz = lizardita; C e Ctl = crisotilo; A e Atg = antigorita; T = talco e  $H_2O$ .



## **4. Metodologia**

Iniciou-se com a pesquisa bibliográfica sobre a área de interesse, selecionada em mapas geológicos, imagens de satélite e fotografias aéreas. As etapas de campo foram realizadas para descrição dos afloramentos e coleta de amostras. As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Preparação de Amostras do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (CPGq-IGEO-UFRGS). O resumo da metodologia aplicada através das técnicas e equipamentos utilizados estão descritos na Tabela 1.

No CPGq-IGEO as amostras foram cortadas e laminadas, assim como desmembradas, moídas e pulverizadas até o tamanho 200 *mesh* no moinho de bolas, para caracterização da composição química de rocha total.

### **4.1. Petrografia**

As seções polidas foram descritas ao microscópio com câmera acoplada, polarizadores paralelos e cruzados e luz refletida para caracterização mineralógica e textural.

### **4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura**

Após a descrição petrográfica de detalhe, polimento e metalização em carbono, na espessura de 20 nm, as lâminas delgadas foram submetidas a análises por feixe de elétrons retroespalhados e elétrons secundários no Microscópio Eletrônico de Varredura do CPGq-IGEO-UFRGS, onde foram obtidas imagens e espectros composicionais dos minerais do grupo dos espinélios e sulfetos.

### **4.3. Química mineral**

As lâminas delgadas selecionadas foram polidas, limpas no ultrassom e metalizadas com carbono, na espessura de 20 nm. Os minerais nas lâminas

delgadas foram submetidos a análises composicionais de detalhe na Microsonda Eletrônica do CPGq-IGEO-UFRGS, onde foram obtidas análises in situ em silicatos, carbonatos, espinélios e sulfetos.

#### **4.4. Litogeoquímica**

Foram selecionadas 15 gramas de cada amostra pulverizada. Alíquotas das amostras pulverizadas foram misturados com fundente tetraborato de lítio (mistura 1: 5). A perda ao fogo (LOI) foi calculada durante a preparação das amostras, através da diferença entre a massa inicial da amostra com a pesagem da massa final, após ser colocada ao forno com temperatura de 1000°C por 60 minutos. A mistura foi submetida à fusão para confecção de pastilhas a uma temperatura de 1080°C no laboratório de Preparação de Amostras do Instituto Federal Suíço de Tecnologia (ETH). As pastilhas foram analisadas no espectrômetro de massa do Departamento de Ciências da Terra (D-ERDW – ETH) via Fusion Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS).

As amostras de carbonatos foram separadas manualmente da rocha encaixante com o auxílio de uma broca com ponteira diamantada. Uma parte das amostras pulverizadas (15 g) foram misturadas com tetraborato de lítio (mistura de 1:7 partes) para confecção de pastilhas fundidas, analisadas no espectrômetro de massa do ETH.

#### **4.5. Geocronologia**

A partir dos resultados da análise química de rocha total, foram identificados valores de zircônio entre 50 e 200 ppm em amostras de xistos, anfíbolitos e clorititos, que foram selecionadas para britagem, moagem e bateamento no CPGq-IGEO-UFRGS, afim de concentrar cristais de zircão para datação. Os cristais foram separados inicialmente com um ímã de mão, seguido do separador eletromagnético isodinâmico Frantz© e por líquidos densos. Ao total, 335 cristais de zircão tamanho areia fina foram selecionados na lupa binocular, entre eles 105 cristais do cloritito (amostra PF11), 35 cristais

do xisto magnesiano (PF20), 94 cristais do xisto pelítico (PF21), 10 cristais do orto-anfibolito (PF21A), 15 cristais do orto-anfibolito (PF21B) e 76 cristais do para-anfibolito (PF21C). Os cristais foram agrupados sobre 2 suportes de resina epoxy no padrão TEMORA, polidos até um acabamento de 1  $\mu\text{m}$ . Os *mounts* foram metalizados com carbono na espessura de 18 nm.

Todos os cristais utilizados para datação foram descritos texturalmente e fotografados por catodoluminescência (CL) em microscópio eletrônico com scanner para imageamento acoplado no Centro de Microscopia Ótica e Eletrônica (ScopeM) do ETH. Com exceção para a amostra de cloritito que foi analisada no microscópio eletrônico do Laboratório de Geologia Isotópica no CPGq-IGEO-UFRGS.

Os *mounts* foram polidos para retirada da metalização de carbono e metalizados com ouro na espessura de 50 nm. Foram realizadas 315 análises via *laser ablation* nos cristais de zircão, diferenciados por núcleo e borda e obtidos os isótopos radiogênicos  $^{207}\text{U}/^{235}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{U}/^{238}\text{Pb}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  no Espectômetro de massa com plasma acoplado (MC-ICP-MS) do Instituto de Geoquímica e Petrologia do ETH. Outras 40 análises em cristais de zircão do cloritito, foram realizadas em espectômetro de massa com plasma acoplado (ICP-MS-LA) no Centro de Pesquisas Geocronológicas e de Geoquímica Isotópica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Brasil (CPGEO – IGEO - USP). As correções foram realizadas pelo método de regressão linear (Kosler *et al.*, 2002) e pelo método do erro sistemático por incertezas nas constantes de decaimento do  $^{238}\text{U}$  e  $^{235}\text{U}$  (Jaffey *et al.*, 1971). As idades foram calculadas usando o programa Isoplot® software (Ludwig, 2008).

#### 4.6. Isótopos estáveis

Foram selecionadas 200 mg de cada amostra de carbonato para preparação e análise dos isótopos estáveis de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  no espectrômetro de massa do Laboratório de Isótopos Estáveis (ETH).

As amostras de serpentinitos e soapstones foram preparadas previamente no CPGq-IGEO-UFRGS através do peneiramento e lavagem das amostras para retirada de argilominerais. Os grãos de serpentina e talco foram

selecionados no tamanho areia média (<500 a >300  $\mu\text{m}$ ), separados por procedimentos magnéticos manuais, separador eletromagnético isodinâmico Frantz® e por líquidos densos. Assim como selecionados na lupa binocular.

No total 100 mg de cada amostra foi separada para análise dos isótopos de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$ , pelo método de extração linear do  $\text{CO}_2$  por laser e fluorinação via espectrômetro de massa do Laboratório de Isótopos Estáveis no Instituto de Dinâmica da Superfície da Terra, Faculdade de Geociências, Universidade de Lausanne, Suíça.

#### 4.7. Elementos traços e REE

Os elementos traços e terra raras (REE) foram analisados em 4 lâminas delgadas metalizadas, onde foram quantificados 37 elementos diretamente sobre a serpentina, talco, carbonatos e espinélios, via laser ablation no espectrômetro de massa com plasma acoplado (MC-ICP-MS) do ETH. O laser estava calibrado com  $3.5 \text{ J cm}^{-2}$  de densidade de energia, 193 nm de comprimento de onda e 5 Hz de frequência. O tamanho da área de ablação foi de 43  $\mu\text{m}$  e o tempo de análise foi 40 s, sendo, 60 ms para REE e 20 ms para os traços. Os dados foram processados no programa SILLS baseado em Matlab (Guillong *et al.*, 2008).

Tabela 1: Metodologia, equipamentos, laboratórios e Instituições de cada técnica realizada durante a parte analítica da tese.

<b>Método</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Laboratório</b>	<b>Instituição</b>
Laminação	Serra Diamantada	Laboratório de Preparação de Amostras	CPGq – IGEO UFRGS
Polimento	Desbastadora Discoplan, STRUERS	Laboratório de Preparação de Amostras	CPGq – IGEO UFRGS
Petrografia	Microscópio LEICA DFC495	Departamento de Mineralogia e Petrografia	IGEO UFRGS
Imagens e espectros composicionais	Microscópio Eletrônico de Varredura, JEOL JSM-6610LV	Laboratório de Microscopia Eletrônica	CPGq – IGEO UFRGS
Catodoluminescência	Microscópio Eletrônico JEOL-JSM-6390LA® FEI Quanta 200	Instituto de Mineralogia e Petrologia	D-ERW - ETH
Pulverização	Moinho Planetário Pulverisette FRITSCH	Laboratório de Preparação de Amostras	CPGq – IGEO UFRGS
Confecção pastilhas	Máquina de fusão	Laboratório de	ETH

<b>Método</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Laboratório</b>	<b>Instituição</b>
Fluorescência de Raios-X	Panalytical, Eagon 2 Espectômetro de massa Thermo Scientific Element WD-XRF (PANalytical AXIOS)	Preparação de Amostras - D-ERW Instituto de Mineralogia e Petrologia	D-ERW - ETH
Química mineral	Microsonda Eletrônica Cameca SXFive	Laboratório de Microsonda Eletrônica	CPGq – IGEO UFRGS
Datação U/Pb	Espectômetro de massa, Laser Ablation (ICP-MS-LA) NEPTUNE	Instituto de Mineralogia e Petrologia	D-ERW - ETH
Datação U/Pb	Espectômetro de massa Laser Excimer Thermo Scientific NEPTUNE	CPGEO	IGEO - USP
Elementos traços e REE <i>in situ</i>	Espectômetro de massa (MC-ICP-MS) Thermo Scientific Element XR	Instituto de Mineralogia e Petrologia	D-ERW - ETH
Isótopos Estáveis	Espectrômetro de massa ThermoFisher Delta V GasBench II TC/EA	Laboratório de Isótopos Estáveis	D-ERW - ETH
Isótopos Estáveis	Espectrômetro de massa Finnigan MAT 253	Laboratório de Isótopos Estáveis	Faculdade de Geociências Lausanne

## 5. Contexto geológico da área

O Escudo Sul Riograndense (ESRg) é uma associação de rochas pré-cambrianas expostas na parte sudoeste do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil (Fig. 6). É o resultado da geração e deformação da crosta continental, com eventos mais representativos durante os ciclos orogênicos Transamazônico (2,26-2,00 Ga) e Brasileiro (900-535 Ma). Ciclos com magmatismo crustal e também com participação mantélica ou de crosta oceânica, com a presença de microcontinentes e margens continentais (Hartmann *et al.*, 2007). O ESRg é subdividido em quatro porções denominadas Taquarembó, São Gabriel, Tijucas e Batólito Pelotas (Chemale Jr., 2000; Hartmann *et al.*, 2007). De acordo com Philipp *et al.* (2018), o ESRg compreende unidades tectono-estratigráficas paleoproterozóicas e neoproterozóicas desenvolvidas durante quatro grandes eventos orogênicos, baseados em dados geocronológicos: Passinho (890-860 Ma), Porongos (800-

750 Ma), São Gabriel (770-680 Ma) e Dom Feliciano (650-540 Ma) (Hartmann *et al.* 2000; Saalman *et al.* 2010; Philipp *et al.* 2016).

O Terreno São Gabriel (SGT) (Jost & Hartmann, 1984; Chemale Jr, 2000; Hartmann *et al.*, 2000, 2007; Hartmann & Remus, 2000) foi inicialmente incluído no cinturão Dom Feliciano por Fernandes *et al.*, (1992a) e foi dividido nas associações petrotectônicas designadas ortognaisses Cambaí, rochas supracrustais dos Complexos Passo Feio, Cambaizinho, Palma, Bosssoroca, seqüência Cerro Mantiqueiras, Complexo Ibaré (Naumann, 1985) e granitóides pós-tectônicos. Segundo Babinski *et al.* (1996), o SGT ocorre na porção oeste do ESRg e é um marcador significativo de processos de acúmulo de magmas juvenis na crosta durante o Neoproterozóico, por intrusões de numerosos corpos graníticos ediacaranos, cobertos extensivamente por rochas sedimentares e vulcânicas da Bacia do Camaquã e pela Bacia do Paraná ao norte e oeste. Philipp *et al.* (2018), subdivide o SGT em dois arcos juvenis neoproterozóicos (Toniano e Criogênico) e uma bacia de colisão tardia, intercalando-se com relíquias de complexos ofiolíticos.

Até o momento, o Terreno Tijucas (TT) inclui o grupo Porongos, o Complexo Encantadas e o Batólito de Pelotas. O Complexo Encantadas é considerado o embasamento do Grupo Porongos, composto por gnaisses dioríticos, tonalíticos, granodioríticos, sienogranitos e monzogranitos milonitizados (Philipp *et al.*, 2008; Lusa *et al.*, 2010), com a ocorrência subordinada de anfibólitos em forma de lentes (Porcher & Fernandes, 1990). Semelhante ao Complexo Passo Feio, o Porongos é composto por rochas supracrustais do embasamento paleoproterozóico, com grau metamórfico situado entre a fácies xisto verdes e anfibólito médio. É composto por metapelitos, quartzitos e rochas metavulcânicas intercaladas com mármore, grafita xistos, meta-arcóseos e metaconglomerados, assim como lentes de serpentinitos, talco xistos e clorita xistos (Jost & Bitencourt, 1980; Porcher & Fernandes, 1990; Remus *et al.*, 1991; Marques *et al.*, 2003; Gollmann *et al.*, 2008).

O ambiente tectônico formador do Grupo Porongos foi considerado de margem passiva (Jost & Bitencourt, 1980), margem passiva e/ou ambiente intracontinental (Hartmann *et al.*, 2004; Saalman *et al.*, 2006; Gruber *et al.*,

2011), bacia de back-arc (Fernandes *et al.*, 1992a, b; Marques *et al.*, 1998; Babinski *et al.*, 1997; Hartmann *et al.*, 1999; Chemale Jr, 2000; Gollmann *et al.*, 2008) e bacia foreland (Pertille *et al.*, 2015). Conforme Hartmann *et al.* (2004) e Gruber *et al.* (2011), a bacia do Grupo Porongos foi preenchida com sedimentos paleoproterozóicos em margem intracontinental ou passiva, apesar de ter sido encontradas idades detríticas em torno de 620 Ma (Basei *et al.*, 2008).

Para o Grupo Porongos foram obtidas idades magmáticas do gnaiss Encantadas no entorno de  $2263 \pm 18$  Ma (Chemale Jr, 2000) e  $2234 \pm 28$  Ma (Saalman *et al.*, 2011) com eventos metamórficos datados em 2,04 e 2,02 Ga (Chemale Jr, 2000). Os gnaisses tonalíticos foram datados em  $2122 \pm 22$  Ma e  $2153 \pm 20$  Ma por Camozzato *et al.* (2013) que identificaram uma idade metamórfica concordante de  $643 \pm 4$  Ma. Idades de  $2257 \pm 12$  Ma foram registradas em anfibolitos (Hartmann *et al.*, 2003). Hartmann *et al.* (2004) identificaram a idade de 1998 Ma para os quartzitos. Idades Mesoproterozóicas foram identificadas no anortosito Capivarita ( $1573 \pm 21$  Ma; Chemale Jr *et al.*, 2011) e no anfibolito Tupi Silveira ( $1567 \pm 21$  Ma; Camozzato *et al.*, 2013). No anortosito Capivarita também foi identificada a idade neoproterozóica no entorno de  $651 \pm 9$  Ma. Para Pertille *et al.* (2015), idades de  $606 \pm 6$  Ma indicam metamorfismo termal causado por granitos tardi a pós-orogênicos. Chemale Jr *et al.* (2011) identificaram uma idade mais jovem na faixa de  $565 \pm 3,9$  Ma e relacionou ao último grande evento tectônico na região.

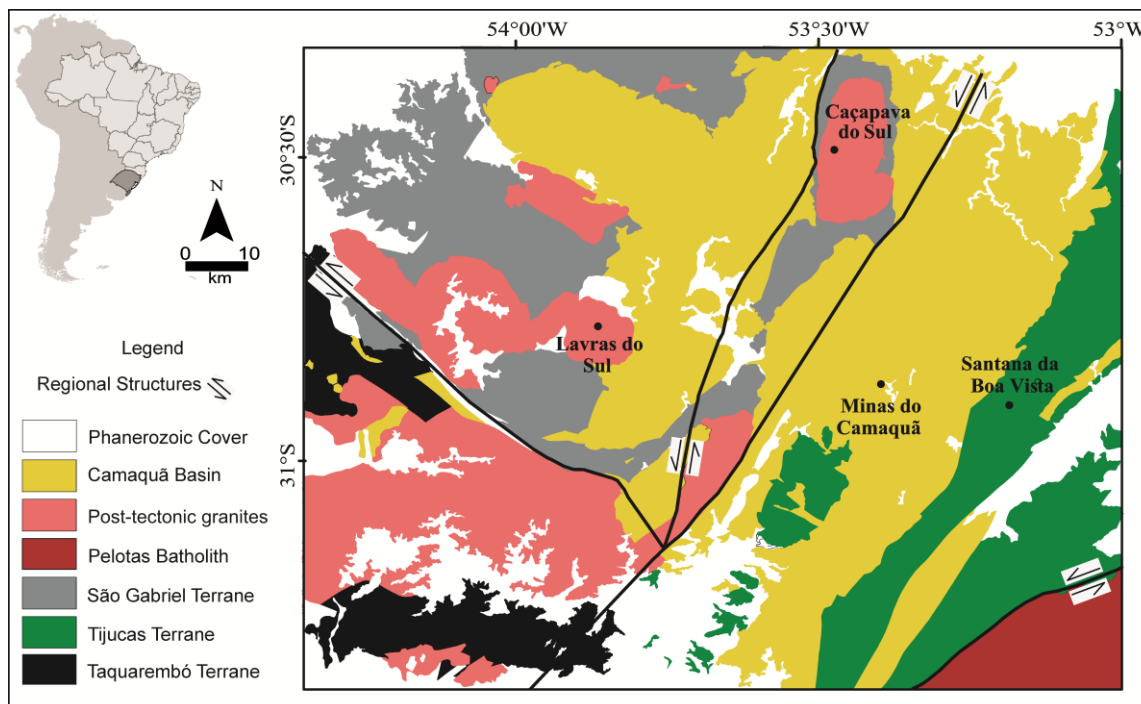


Figura 6: Mapa geológico do Escudo Sul Riograndense, com ênfase na divisão das unidades nas legendas e estruturas regionais. Retângulo preto indica o PFC. Modificado a partir do CPRM (2006).

### 5.1. Complexo Passo Feio

O Cinturão metamórfico Passo Feio (Carvalho, 1932), composto por metamorfitos da fácies xistos verdes que circundam o Granito Caçapava (Ribeiro *et al.*, 1966), foram inicialmente considerados da Formação Vacacaí (Gõni *et al.*, 1962) e caracterizados em filitos, quartzitos, mármore e cornubianitos (Ribeiro *et al.*, 1966). Ribeiro (1970) sugeriu como protólito para o Passo Feio, sedimentos clásticos com contribuições vulcânicas sob a forma de material piroclástico e massas ígneas, e sedimentos químicos carbonatados. O autor classificou estas litologias em duas unidades, a primeira foi considerada maciça e não xistosa composta por metaarcóseos, metagrauvas, metasiltilitos, metatufos, metabasaltos e meta-andesitos, e a segunda unidade xistosa da fácies xisto verde. Leinz *et al.* (1941) identificou a auréola de contato entre as rochas metamórficas encaixantes do Passo Feio e a intrusão do Granito Caçapava a partir do reconhecimento de hornblenda-cornubianitos. Ribeiro (1970) descreveu no Passo Feio uma sequência metamórfica gradacional, a partir do granitóide, iniciando na fácies hornblenda-cornubianito,



seguindo pela fácies albita-epidoto-cornubianito até a fácies xisto verde do metamorfismo regional. Bortolotto (1987) verificou um zoneamento metamórfico partindo da fácies piroxênio-cornubianito, próximo ao contato com o granito, gradando para fácies albita-epidoto-cornubianito.

Bitencourt (1983), com base em dados estruturais, litológicos e geoquímicos, definiu a sequência gradual em Complexo Metamórfico Passo Feio e caracterizou como uma estrutura antiformal mergulhante para NW, composta no núcleo pelo Granito Caçapava e nos contornos pelas unidades metamórficas deformadas, constituídas por metapelitos, anfibólio xistos, anfibólio gnaisses, metagabros, xistos magnesianos, gnaisses quartzo-feldspáticos e mármore. A autora definiu dois eventos de metamorfismo regional, um de fácies anfibolito e outro posterior de fácies xisto verde, acompanhados por duas fases deformacionais e ainda uma terceira fase deformacional, responsável por gerar a estrutura antiformal. Bitencourt e Hartmann (1984b), afirmam que a geração dos anfibolitos do Passo Feio ocorreu durante a primeira fase do metamorfismo regional e atingiu a zona da estauroлита da fácies anfibolito. Bitencourt e Hartmann (1984a), a partir de análises de elementos menores e traços, definiram uma afinidade komatiítica para os xistos magnesianos do Passo Feio.

Silva Filho & Matsdorf (1987) através de um detalhamento estrutural sugeriram cinco fases deformacionais para a porção oeste do Passo Feio e consideraram que até o início da intrusão do Granito Caçapava, os metamorfitos do Passo Feio representavam condições de baixo grau metamórfico. Definiram um caráter polifásico para a área estudada e interpretaram os metamorfitos como um tectonito altamente transposto, devido a grande variação litológica em curtas distâncias e a repetição das mesmas litologias ao longo de toda área, causada pelo grande encurtamento crustal que pode estar relacionado com o fechamento de uma bacia de *backarc* ensialica (Silva Filho, 1984).

Hartmann *et al.* (1990) estabeleceram com base em química mineral o metamorfismo regional de fácies anfibolito de baixa pressão para anfibolitos e xistos pelíticos do Passo Feio. Remus *et al.* (1991) sugeriram que a parte sedimentar do Passo Feio é representada por uma sequência arenosa-pelítica-

carbonosa e que pode ter sido depositada a partir de correntes de turbidez. Remus *et al.* (1996) descreveram exposições de gnaisses e anfibolitos, intercaladas com rochas supracrustais na parte sudeste do Passo Feio, sugerindo um embasamento paleoproterozóico para a área, afetada por deformação de baixo ângulo. No contexto geotectônico, o Passo Feio foi considerado parte de uma sequência de margem passiva por Fragoso-Cesar (1991) ou parte de uma sequência de backarc por Fernandes *et al.* (1992a).

Bicalho *et al.* (2019), definiram que as rochas metamáficas do PFC originaram-se em um arco de ilhas formado em oceano restrito gerado no interior do Arco Bossoroca. A unidade Passo Feio foi denominado informalmente de Formação por Remus *et al.* (2000), que a descreveu como uma sequência metamórfica vulcanossedimentar de fácies anfibolito inferior e constituída por ardósias, filitos, xistos pelíticos e magnesianos, mármore, quartzitos, metaconglomerados, rochas cálcico-silicáticas, anfibolitos e metabasaltos.

O Complexo Passo Feio é uma sequência supracrustal de rochas metavulcano sedimentares intercaladas com lentes de rochas ultramáficas e carbonáticas que foram intrudidas posteriormente por corpos básicos e carbonatitos (~ 600 Ma) e pela granitogênese sintectônica Caçapava (~ 562 Ma).

## 5.2. Dados Geocronológicos pré-existent

Remus *et al.* (2000), obtiveram idades pelo método de U/Pb (SHRIMP) em zircões detríticos, oriundos de albita-muscovita-clorita xistos (derivados de sedimentos siliclasticos), da fácies xisto e identificaram 4 populações distintas de zircão para a Formação Passo Feio. Os grãos mais antigos são Arqueanos com idade concordante de  $2755 \pm 9$  Ma e considerados herdados. Duas populações paleoproterozóicas foram identificadas, uma mais antiga com  $2468 \pm 22$  Ma ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ), correlacionada com as idades do gnaiss Neto Rodrigues (2,45 Ga pelo método de U-Pb/SHRIMP por Remus *et al.*, 1996). Uma população mais jovem, apresentou idades  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  de  $2053 \pm 46$  Ma, atribuídas à cristalização metamórfica do protólito na fácies granulito, cuja área

fonte sugerida foi o Complexo Granulítico Santa Maria Chico (2,55 Ga pelo método U-Pb/SHRIMP em zircão, por Hartmann, 1998; e 2,07 Ga, por Hartmann *et al.*, 1999).

Uma população neoproterozóica com intervalo de idades entre 908 a 774 Ma ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ), com idades mais jovens atribuídas a resetting parcial devido a evento metamórfico próximo de 700 Ma, foi registrada por Remus *et al.* (2000). Os autores consideraram a área fonte para estes zircões, os dioritos e tonalitos da região do Cerro Mantiqueiras estudados por Leite *et al.* (1998). Ou autores também realizaram análises em diques de dacitos do Passo Feio e obtiveram idades antigas similares ao xisto pelítico e uma população de zircões neoproterozóicos (885 a 715 Ma), com zircão concordante de  $741 \pm 13$  Ma ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ) interpretados como herdadas e originados de rochas plutônicas e vulcânicas do Bloco São Gabriel (Leite *et al.*, 1998) e rochas vulcânicas intermediárias a ácidas do Arco vulcânico da Bossoroca (Remus *et al.*, 1999). A idade de  $685 \pm 12$  Ma ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ) foi atribuída ao evento metamórfico regional definido para a Formação Campestre em 700 Ma (Remus *et al.*, 1999).

Remus *et al.* (2000) proporam a abertura de uma bacia no Passo Feio no entorno de 760 - 780 Ma, como indica o vulcanismo contemporâneo da Formação Campestre. E o fechamento dessa bacia, representado por uma deformação tangencial e pelo metamorfismo regional (M1) a 700 Ma. Os autores consideraram as idades de zircões discordantes mais jovens relacionadas ao evento tectônico e metamórfico transicional (fácies xisto verde/anfibolito) em que ocorreu o desenvolvimento da zona de cisalhamento e a intrusão sin-tectônica do granito Caçapava, com idades entre 674 e 560 Ma ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ).

Este evento foi embasado nas idades anteriormente obtidas para o granito Caçapava, via Rb-Sr, de  $524 \pm 5$  Ma (Cordani *et al.*, 1974), de  $523 \pm 4$  Ma, via K-Ar (Soliani Jr., 1986) e intervalos de idades obtidas por Sartori & Kawashita (1989), via Rb-Sr, também para o granito Santos Ferreira, entre  $552 \pm 4$ ,  $560 \pm 13$  e  $565 \pm 22$  Ma. Remus *et al.* (2000), identificaram 3 populações distintas de zircão para granito Caçapava: xenocristais paleoproterozóicos, de 2399 e 2108 Ma ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ), uma população magmática neoproterozóica com idade de  $562 \pm 8$  Ma ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ) e outra com 620 Ma. Leite *et al.* (1998),

obteram idade magmática de 540 Ma, interpretada como perda de Pb por Remus *et al.* (2000). Tickyj *et al.* (2004), obtiveram as idades de  $510 \pm 68$  Ma em monazitas de metapelitos, atribuídas ao metamorfismo regional orogênico. Saalman *et al.* (2005), apresentaram idades Sm/Nd TDM no entorno de 2,5 Ga em clorita-epidoto-xisto exposto ao norte do Granito Caçapava.

Lopes *et al.* (2015), identificaram pequenas diferenças em padrões de proveniência para grãos de zircão de rochas metasedimentares do PFC, e sugeriram áreas fontes similares. Os autores definem um predomínio das unidades paleoproterozóicas, com uma pequena contribuição paleoarqueana. E identificam a ausência de idades Neoproterozóicas em algumas amostras. A grande diversidade de idades e a ausência de picos unimodais indicaram fontes continentais pré-neoproterozóicas e um cenário tectônico de margem passiva continental. Foram identificados alguns poucos grãos neoproterozóicos em um granada-estaurolita-biotita xisto com idades entre 948 Ma e 850 Ma, que foram comparadas com as idades de Remus *et al.* (2000), atribuídas à atividade magmática do Arco do Passinho, composto pelos gnaisses dioríticos a tonalíticos de Lavras do Sul (Leite *et al.*, 1998; Saalman *et al.*, 2005, Philipp *et al.*, 2014).

Idades mesoproterozóicas no entorno de 1200, 1350 e 1400 Ma também foram identificadas por Lopes *et al.* (2015) e comparadas as idades apresentadas por Chemale Jr. *et al.* (2011) no Anortosito Capivarita e por Camozzato *et al.* (2013) no Anfibolito Tupi Silveira. Os autores comparam a idade de 2,4 Ga ao gnaissite Neto Rodrigues e assim como Remus *et al.* (1996, 2000), definiram como a idade de embasamento do PFC. Segundo Lopes *et al.* (2015), as idades entre 2,2 e 2,0 Ga estariam relacionadas ao gnaissite Encantadas (Philipp *et al.*, 2008) e os grãos de zircão com valores entre 2,4 e 2,35 Ga podem ter sido derivados de fontes semelhantes ao Complexo de Santa Maria Chico (Hartmann, 2008, Hartmann *et al.* 1999). As idades entre 1,75 e 1,8 Ga, foram relacionadas por Lopes *et al.* (2015) com o evento magmático anorogênico que afeta a maior parte do Cráton Rio de La Plata. Metagranitos e ortognaisses com idades semelhantes foram também relatados por Camozzato *et al.* (2013) no Terreno Tijucas. As idades arqueanas de 2,7, 3,0, 3,2 e 3,3 Ga, Lopes *et al.* (2015) atribuíram aos eventos tectono-

magmáticos do Terreno Nico Perez (Hartmann *et al.*, 2001). Concluíram que as idades superiores a 1000 Ma representam uma margem passiva, como sugerido anteriormente por Fragoso-Cesar (1991). Para a contribuição sedimentar neoproterozóica os autores relacionam este evento com a erosão do arco magmático neoproterozóico, como proposto por Fernandes *et al.* (1992a) e definiram uma idade máxima deposicional para esta bacia de 774 Ma.

Cerva-Alves *et al.* (2017), apresentaram dados concordantes de U-Pb em zircão com idade de  $603 \pm 5$  Ma e atribuíram a idade de cristalização ígnea do carbonatito Picada dos Tocos, na região do PFC. Os autores concluíram que a idade dos carbonatitos de Caçapava do Sul está situada no intervalo do magmatismo pós-colisional alcalino mundial na faixa de 650 a 500 Ma, descrito por Veevers (2004, 2007), associados a arcos de riftes e ambiente extensional. Os autores relacionam a intrusão do carbonatito com a colisão do microcontinente Rio de La Plata e Encantadas, seguida por um tectonismo transpressivo e atividade vulcânica com características cálcico-alcálicas a toleíticas shoshoníticas de alto K (Saalman *et al.*, 2010; Philipp *et al.*, 2016).

## **6. Resumo dos principais resultados obtidos**

Os resultados desta tese são apresentados na forma de três artigos científicos, trazendo dados recentes sobre as rochas ultramáficas serpentinizadas e carbonatadas do Complexo Passo Feio, RS, Brasil. Cada artigo teve um tema central baseando-se em metodologias diferentes concentradas na área da Petrografia, Geoquímica e Geologia Isotópica.

### **6.1. Artigo 1:**

#### **Zircon age as a tool to limit old terranes in Southern Brazilian Shield**

Este artigo apresenta novos dados geoquímicos e geocronológicos, revisa dados publicados anteriormente, correlaciona-os e traz uma nova interpretação geocronológica para os eventos que constituem o Complexo Passo Feio no

Sul do Brasil. Propõe-se novas idéias para o contexto geocronológico e geotectônico da região e compara-se com áreas semelhantes. Devido às dificuldades da datação direta em rochas ultramáficas e do entendimento geocronológico sequencial de eventos em uma área afetada por diferentes episódios metamórficos e deformacionais, esta pesquisa é principalmente investigativa e comparativa.

As idades de zircão U-Pb foram obtidas em rochas metamáficas e metassedimentares, sendo o período Paleoproterozóico dominante. O período Mesoproterozóico foi descrito pela primeira vez em blackwalls no sul do Brasil e o Neoproterozóico é representado por eventos metamórficos e magmáticos regionais. Um Ciclo Wilson completo é registrado, iniciando com a abertura de uma bacia de margem passiva até o fechamento por uma colisão continental. A maioria das populações de zircão paleoproterozóicos somadas às associações petrológicas nos permite sugerir que o Complexo Passo Feio pertence a um terreno mais antigo, com predominância de idades herdadas arqueanas e paleoproterozóicas, e o limite do terreno São Gabriel estaria situado mais a oeste do que o limite atual, em uma estrutura de sutura regional.

Desse modo, o primeiro artigo propõe que o limite leste do Terreno São Gabriel (SGT) esteja localizado junto a zona de falha Andradas, adjacente aos limites ocidentais do granito de Caçapava, em contraste com o limite proposto anteriormente na sutura de Caçapava. As evidências para esta conclusão são registradas a partir da análise em 335 grãos de zircão detríticos e xenocristais da sequência supracrustal do Complexo Passo Feio (PFC). Este conjunto de dados mostra zircões herdados principalmente do Paleoproterozóico ao Mesoproterozóico, diferentemente da predominância de grãos neoproterozóicos encontrados no SGT, nos quais as idades do Paleoproterozóico são raras. O período Neoproterozóico no PFC é fracamente representado por eventos magmáticos, sedimentares, metamórficos e deformacionais que ocorreram entre 780 e 560 milhões de anos (Ma).

Grãos de zircão e xenocristais detríticos registram a proveniência do embasamento antigo da área, com idades entre 2,5 e 2,3 bilhões de anos (Ga) registrados em anfibólitos e xistos pelíticos; enquanto as idades arqueanas de 3,6 a 3,0 foram identificadas em trabalhos anteriores. As idades

mesoproterozóicas de 1,6 a 1,2 Ga são registradas em clorititos e xistos magnesianos. A integração de novos dados e idades anteriores indica que a bacia do PFC possuía múltiplas áreas de origem com idades desde o arqueano ao neoproterozóico.

O PFC compreende sequências metavulcano-sedimentares, intrudidas por diques e soleiras de rochas ultramáficas e máficas, carbonatitos e granitóides sintectônicos. O PFC registra duas principais fases metamórficas associadas a eventos deformacionais registrados em estruturas, texturas, assembléias minerais, composição química de rocha total, química mineral e isótopos. As idades obtidas por *laser ablation* ICP-MS detalham e complementam o entendimento dos processos metamórficos e metassomáticos da área. As idades obtidas nos orto-anfibólitos foram correlacionadas com as idades não registradas nas rochas ultramáficas serpentinizadas e carbonatadas do PFC.

Os resultados levaram a uma interpretação tectônica da existência de uma bacia *retroarc* perto de 800 Ma no PFC que recebeu sedimentos dos arcos de Passinho e Bossoroca, seguida de subducção e fechamento da bacia quando uma bacia intra-arco foi formada perto de 700 Ma. Essa bacia passou por metamorfismo de fácies anfibólito inferior (M1), deformação transcorrente e magmatismo sintectônico (1) perto de 600 Ma, associados a diques e soleiras máficas, carbonatitos e intrusões graníticas. O magmatismo sintectônico (2) é evidenciado pela intrusão do granito Caçapava, concomitante a um segundo evento metamórfico nas fácies xistos verdes (M2) próximo a 560-570 Ma.

## 6.2. Artigo 2:

### **Ophicarbonates and soapstones formed by Carbonation of Serpentinites: Case study of CO<sub>2</sub> Sequestration in the Southern Brazilian Shield**

Este artigo mostra em detalhe a mineralogia, geoquímica e geologia isotópica dos serpentinitos, ophicarbonatos, soapstones e carbonatos. Através de petrografia, química de rocha total, química mineral e isótopos estáveis foram gerados novos dados utilizados como ferramentas para a compreensão

dos processos de serpentinização, esteatização e carbonatação que formaram estas litologias metamórficas. A origem química e isotópica dos fluidos é o tema principal e permite criar teorias sobre os processos formadores, assim como correlacionar com o potencial do sequestro de CO<sub>2</sub> em serpentinitos carbonatados.

Este artigo identifica pela primeira vez no sul do Brasil o registro de carbonatação mineral natural em rochas ultramáficas da região de Caçapava do Sul, no Complexo Passo Feio. A ocorrência de tais processos de carbonatação e consequente seqüestro de CO<sub>2</sub> são documentados em antigorita serpentinitos. Esses serpentinitos são derivados da serpentinização de peridotitos (dunito/harzburgito), possivelmente da litosfera oceânica, que foram incorporadas na crosta continental na zona de sutura.

Os processos de carbonatação transformaram progressivamente os serpentinitos em ophicarbonatos que se transformaram para esteatitos como resultado do metassomatismo, configurando um cenário de seqüestro de dióxido de carbono em um ambiente de crosta continental.

Os serpentinitos são compostos principalmente de antigorita e magnetita, com pouco talco e magnesita, mas há um aumento na concentração de magnesita quando são recristalizadas em ophicarbonatos e um aumento progressivo do talco nos esteatitos. O serpentinito é substituído pelo talco a temperaturas de aproximadamente 400°C, nesta fase o conjunto mineral é formado e constituído por antigorita, talco, magnesita, dolomita e tremolita.

As composições isotópicas de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ : -8,22 a -1,68 PDB ‰) e oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ : 8,88 a 18,81 SMOW ‰) mostram que os carbonatos tem uma origem relacionada à mistura de fluidos do magmatismo granítico e das rochas metamórficas encaixantes. O  $\delta^{18}\text{O}$  analisado em antigorita e talco confirma que a serpentinização por fluidos metamórficos se originou durante a colisão e metamorfismo regional em uma margem passiva ou zona de subducção rasa e uma carbonatação originada da entrada de fluidos magmáticos do granito de Caçapava.

O processo natural de formação dos esteatitos a partir da carbonatação em serpentinitos amplia a possibilidade de pesquisas e investimentos correlacionadas ao sequestro de CO<sub>2</sub> de origem industrial. Esse potencial e a



aplicação de tecnologias são pesquisados há alguns anos por cientistas internacionais em sequências ultramáficas serpentinizadas carbonatadas de diferentes regiões terrestres.

### **6.3. Artigo 3:**

#### **Spinel in ultramafics from southern Brazil and the significance of in situ mineral chemistry (REE) and textural patterns**

Neste artigo, foram detalhados os minerais do grupo dos espinélios com o intuito de identificar a fonte ultramáfica dos serpentinitos e esteatitos. Através de aspectos mineralógicos, texturais e composicionais Cr-espinélios foram caracterizados, assim como sulfetos de níquel, ferro e cobre foram identificados e classificados. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microsonda eletrônica e análise composicional de elementos traços e REE in situ via laser ablation permitem a caracterização e classificação composicional das rochas ultramáficas do PFC. Assim como a comparação e correlação com outras ocorrências de Cr-espinélios no ESRg.

O conjunto de dados obtidos permitem propor que o núcleo dos grãos de espinélio dos serpentinitos e soapstones do PFC, ainda guardam o registro primário da composição da rocha e indicam a origem dunítica/harzburgítica do protólito e o ambiente geotectônico de formação em zona de arco. Análises realizadas por outros autores em espinélios encontrados em rochas ultramáficas em diferentes terrenos pré-cambrianos do ESRg mostram composições relacionadas com ambientes geotectônicos distintos: ambiente alpino, tipo zona de subducção (terreno Tijucas, serpentinitos do Capané), ambiente mantélico supra subducção (cinturão Dom Feliciano, Ofiolito Arroio Grande), ambiente metamórfico (terreno São Gabriel, ultramáficas da região de Palma, ofiolitos Cerro Mantiqueiras e Bossoroca).

Os principais minerais que compõem os serpentinitos e soapstones da PFC como as serpentinas (antigorita), carbonatos e talcos também foram analisados por Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, microsonda eletrônica e laser ablation. O resultado dessas

análises é comparado com as obtidas nos Cr-espinélios e mostram similariedade, evidenciado o grau de alteração das rochas originais com os processos metamórficos.

A composição dos espinélios no PFC é variável e zonada, com raros núcleos cromíferos obliterados pelos eventos metamórficos, zona intermediária composta por Cr-magnetita e Fe-cromita e bordas de magnetita. A zona intermediária é resultado do efeito do metamorfismo regional progressivo de fácies anfíbolito inferior (M1) e a zona externa, ao evento metamórfico xisto verde superior (M2) e à intrusão do Granito Caçapava.

Quando comparado ao manto primitivo o padrão dos elementos traços e REE dos espinélios do PFC é do tipo convexo, em relação ao condrito o padrão é retilíneo e sem diferenças significativas entre núcleo e borda. Análises nos demais minerais associados, mostram que as antigoritas são depletadas em LREE enquanto que nos carbonatos observa-se uma maior concentração em REE. Todo este conjunto de dados associado com a anomalia positiva de Eu sugere para as rochas do PFC um ambiente geotectônico de serpentinização em zona de arco. Os teores em REE superiores aos condritos e ao esperado para os serpentinitos, sugerem interação com fontes externas de fluidos em processos metassomáticos posteriores à serpentinização marcado pela carbonatação do sistema e aumento dos teores de Sr, Th e Pb. A carbonatação favoreceu a precipitação de vaesita, pentlandita, pirita e calcocopirita aliada ao aumento significativo de CO<sub>2</sub>.

## **7. Conclusões**

Esta tese tem como objetivo contribuir e ampliar o conhecimento da área de petrologia e geoquímica com foco nas rochas ultramáficas no sul do Brasil. O PFC foi a área de interesse para a caracterização mineralógica, composicional e isotópica e os dados obtidos permitiram comparações com outras exposições que ocorrem principalmente no Escudo Sul-Riograndense. É importante ressaltar que as características químicas e isotópicas dos serpentinitos do PFC são similares a serpentinitos mundiais descritos na literatura internacional.

Muitos dados obtidos são correlacionáveis com dados anteriores levantados no PFC, principalmente quanto à mineralogia, química de rocha total e geocronologia do Complexo. Salientamos os novos dados adquiridos e submetidos a publicação científica, como a química mineral de detalhe, os isótopos estáveis em silicatos e os REE e traços diretamente sobre as lâminas delgadas. Através da cooperação internacional com o ETH (Suíça), via projeto de intercâmbio modo sanduíche, essas análises permitiram um avanço na pesquisa científica na área de geoquímica isotópica nos serpentinitos e carbonatos do sul do Brasil.

Com base em dados geocronológicos novo limite tectônico foi proposto e conseqüentemente um novo posicionamento tectono-estratigráfico para o PFC, mostrando predominantemente zircões detriticos paleoproterozóicos, atribuídos ao Terreno Tijuca. As idades mesoproterozóicas obtidas no blackwall também são dados recentes para a região de Caçapava do Sul. Com as idades neoproterozóicas obtidas foi possível correlacionar os eventos metamórficos com os processos de serpentinização e carbonatação e reforçar a proposta anterior de no mínimo dois eventos metamórficos para a área, assim como correlacionar os eventos neoproterozóicos com outros trabalhos mais recentes na região.

O detalhamento mineralógico, textural e geoquímico nos serpentinitos, soapstones e carbonatos do PFC, ainda não tinha sido apresentado na forma de artigo científico, sendo uma base de dados confiáveis para comparações. A investigação da origem e temperatura dos fluidos de serpentinização e carbonatação também é assunto novo para as rochas ultramáficas do sul do Brasil. Aliado as técnicas diferenciadas aplicadas no ETH, vem contribuir com a base de dados do ESRg.

A identificação de sulfetos de Ni, Fe e Cu precipitados a partir da carbonatação dos serpentinitos também são abordados pela primeira vez no PFC.

A dificuldade de se datar rochas ultramáficas, definir a origem e o ambiente de formação e serpentinização é o maior desafio desta tese. Dessa forma, todos os dados obtidos são comparados e correlacionados com trabalhos anteriores no PFC e ESRg e com complexos internacionais,

principalmente os que contêm a associação de rochas máficas e ultramáficas do PFC, composta por anfibólitos, clorititos, serpentinitos, ophicarbonatos, soapstones e carbonatos.

Os dados de química de rocha total e de química mineral em espinélios, permitem uma proposta de origem dunítica/harzburgítica e de ambiente de arco para as ultramáficas do PFC. Devido as fortes processos de serpentinização e carbonatação é muito raro a preservação textural, mineralógica e composicional do protólito ultramáfico.

O potencial para o sequestro de CO<sub>2</sub>, a partir da transformação do serpentinito para soapstone através da carbonatação do sistema via metassomatismo é pela primeira vez identificado no sul do Brasil. Também identificamos o potencial para a precipitação de sulfetos de Ni, Fe e Cu a partir da carbonatação dos serpentinitos.

Os resultados e interpretações apresentados nessa tese em forma de artigos científicos contribuem para o banco de dados geológicos do Estado do Rio Grande do Sul e abre espaço para novas ideias e discussões sobre os temas abordados.

## 8. Referências bibliográficas

Anonymous. 1972. Ophiolites. Penrose Field Conference. *Geotimes*, 17: 24-25.

Ashley, P. M. 1975. Opaque mineral assemblage formed during serpentinization in the Coolac ultramafic belt, New South Wales. *Journal Geol. Soc. Austrália*, 22: 91-102.

Babinski, M., Chemale Jr, F., Hartmann, L. A., Van Schmus, W. R. & Silva, L. C. 1996. Juvenile accretion at 750-700 Ma in southern Brazil. *Geology*, 24 (5): 439-442.

Babinski, M., Chemale Jr, F., Van Schmus, W. R., Hartmann, L. A. and Silva, L. C. 1997. U-Pb and Sm-Nd geochronology of the Neoproterozoic granitic–gneissic Dom Feliciano Belt, southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 10 (3-4): 263-274.

Barnes, S. J. & Roeder, P. L. 2001. The range of spinel composition in terrestrial mafic and ultramafic rocks. *Journal Petrology*, 42 (12): 2279–2302.

Basei, M. A. S., Frimmel, H. E., Nutman, A. P. & Preciozzi, F. 2008. West Gondwana amalgamation based on detrital zircon ages from neoproterozoic Ribeira and Dom Feliciano belts of South America and comparison with coeval sequences from SW Africa. *Geological Society London, Special Publication*, 294: 239–256.

Beeson, M. H. & Jackson, E. D. 1969. Chemical composition of altered chromites from the Stillwater Complex, Montana. *Am. Mineralogist*, 54: 1084-1100.

Bicalho, V. S., Remus, M.V.D. & Dani, N. 2019. Geochemistry, metamorphic evolution and tectonic significance of metabasites from Caçapava do Sul, southern Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, 49 (2): 2317-4889.

Bitencourt, M. F. 1983. *Geologia, petrologia e estrutura dos metamorfitos da região de Caçapava do Sul, RS*. Porto Alegre, 161p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Bitencourt, M. F. & Hartmann L. A. 1984a. Reconhecimento geoquímico dos xistos magnesianos da região do Passo Feio, Caçapava do Sul-RS. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 33., 1984, Anais...v. 6, p. 2607-2614.

Bitencourt, M. F. & Hartmann L. A. 1984b. Geoquímica das rochas anfíbolíticas da região de Caçapava do Sul, Parte I: Caracterização geológica e petrográfica, elementos maiores e menores. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 33., 1984, Anais...v. 9, p. 4253-4265.

Bliss, N. W. & MacLean, W. H. 1975 The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 39: 973-990.

Bortolotto, O. J. 1987. Petrografia dos mármore de Caçapava do Sul, RS. *Ciência e Natura*, Santa Maria, 9: 37-65.

Bowles, J. F. W., Vaughan, D. J., Howie, R. A. & Zussman, J. 2011. Non-Silicates: Oxides, Hydroxides and Sulphides. *In: Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (Eds.). Rock-Forming Minerals*, 920p.

Bucher, K. & Frey, M. 1994. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. Berlin, Springer-Verlag, 318p.

Bucher, K. & Grapes, R. 2011. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. London, Springer-Heidelberg Dordrecht, 441p.

Camozzato, E., Philipp, R. P. & Chemale Jr., F. 2013. Idades Estaterianas e Calimianas no Domo da Vigia: Complexos Vigia e Porongos, Metagranito Seival e Anfíbolito Tupi Silveira, Bagé, RS. *In: SIMPÓSIO NACIONAL DE ESTUDOS TECTÔNICOS*, 14., 2013, Cuiabá. Anais... SBG, v. 1, p. 1-4.

- Candia, M. A. F., Gaspar, J. C. Gergely, E. & Szabó, A. J. 1997. Ferricromita: Revisão e implicações petrogenéticas. *Revista Brasileira de Geociências*, 27 (4): 349-354.
- Carvalho, P. F. 1932. Reconhecimento Geológico do Estado do Rio Grande do Sul. *Inst. Geol. Min. do Brasil*, Rio de Janeiro, 66:1-72.
- Chemale, Jr. F. 2000. Evolução geológica do Escudo Sulrio-grandense. In: Holz, M. & De Ros, L. F. (Eds.). *Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 13-52.
- Chemale, Jr. F. Philipp, R. P., Dussin, I., Formoso, M. L. L., Kawashita, K. & Berttotti, A. L. 2011. Lu-Hf and U-Pb age determination of Capivarita Anorthosite in the Dom Feliciano belt, Brazil. *Precambrian Research*, 186: 117-126.
- Coleman, R. G. 1971. Plate tectonic emplacement of upper mantle peridotites along continental edges. *Journal of Geophysical Research*, 76 (5): 1212-1222.
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Second Edition. Pearson Prentice Hall-Harlow, UK, 696p.
- Dick, H. J. B. & Bullen, T. 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86: 54-76.
- Dilek, Y. & Furnes, H. 2011. Ophiolite genesis and global tectonics: geochemical and tectonic fingerprinting of ancient oceanic lithosphere. *Geological Society of America Bulletin*, 124(3-4): 387-411.
- Dilek, Y. & Furnes, H. 2014. Ophiolites and their origins. *Elements*, 10(2): 93-100.
- Dobson, D. P., Meredith, P. G. & Boon, S. A. 2002. Simulation of subduction zone seismicity by dehydration of serpentine. *Science*, 298: 1407-1410.
- Fernandes, L. A. D., Tommasi, A. & Porcher, C. C. 1992a. Deformation patterns in the southern Brazilian branch of the Dom Feliciano Belt. *Journal of South American Earth Sciences*, 5: 77-96.
- Fernandes, L. A. D., Tommasi, A., Porcher, C. C.; Koester, E.; Kraemer, G., Scherer, C. M. & Menegat, R. 1992b. Granitóides Precoces do Cinturão Dom Feliciano: Caracterização Geoquímica e Discussão Estratigráfica. *Pesquisas*, 19 (2): 197-218.
- Fragoso-Cesar, R. 1991. *Tectônica de Placas no Ciclo Brasileiro: as orogenias dos cinturões Dom Feliciano e Ribeira no Rio Grande do Sul*. São Paulo, 366p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

Frost, B. R. & Beard, J. S. 2007. On sílica activity and serpentinization. *Journal of Petrology*, 48 (7): 1351-1368.

Frost, B. R. & Forst, C. D. 2014. *Essentials of igneous and metamorphic petrology*. Second Edition. Cambridge, University Press, 362p.

Furnes, H., De Wit M. & Dilek, Y. 2014. Precambrian greenstone belts host different ophiolite types. *In: Dilek, Y. & Furnes, H. (Eds.). Evolution of Archean Crust and Early Life. Modern Approaches in Solid Earth Sciences*. Springer, Dordrecht, p. 1-22.

Gill, R. 2010. *Igneous rocks and processes, a practical guide*. First Edition. Wiley-Blackwell, 428p.

Gollmann, K., Marques, J. C., Frantz, F. & Chemale Jr, F. 2008, Geoquímica e Isótopos de Nd de Rochas Metavulcânicas da Antiforme Capané, Complexo Metamórfico Porongos, RS. *Revista Pesquisas Em Geociências*, 35 (2): 83-95.

Gruber, L., Porcher, C. C., Lenz, C. & Fernandes, L. A. D. 2011. Proveniência de metassedimentos das sequências Arroio Areião, Cerro Cambará e Quartzito Milonitos no Complexo Metamórfico Porongos, Santana da Boa Vista, RS. *Revista Pesquisas Em Geociências*, 38 (3): 205–223.

Gõni, J. C., Goso, H. & Issler, R. S. 1962. Estratigrafia e Geologia Econômica do Pré-Cambriano e Eo-Paleozóico Uruguaio e Sul-Riograndense. *Publicação Avulsa da Escola de Geologia*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 3: 1-105.

Hartmann, L. A. & Remus, M. V. D. 2000. Origem e Evolução das Rochas Ultramáficas do Rio Grande do Sul desde o Arqueano até o Cambriano. *In: Holz, M. & De Ros, L. F. (Eds.). Geologia do Rio Grande do Sul*. CIGO/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 53-78.

Hartmann, L. A., Tindle, A. & Bitencourt, M. F. 1990. O metamorfismo de fácies anfíbolito no complexo Passo Feio, RS, com base em química dos minerais. *Pesquisas em Geociências*, 17 (1-2): 62-71.

Hartmann L. A., Porcher, C. C. & Remus, M. V. D. 2000. Evolução das rochas metamórficas do Rio Grande do Sul. *In: Holz M. & De Ros, L. F. (Eds.). Geologia do Rio Grande do Sul*. CIGO/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 79-118.

Hartmann, L. A., Chemale Jr., F. & Philipp, R. P. 2007. Evolução Geotectônica do Sul no Pré Cambriano. *In: Iannuzzi, R. & Frantz, J. C. (Eds.). 50 anos de Geologia no Rio Grande do Sul*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: Comunicação e Identidade, p.97-123.

- Hartmann, L. A., Leite, J. A. D., McNaughton, N. J. & Santos, J. O. S. 1999. Deepest exposed crust of Brazil-SHRIMP establishes three events. *Geology*, 27: 947–950.
- Hartmann, L. A., Phillip, R. P., Liu, D., Wan, Y., Wang, Y., Santos, J. O. S. & Vasconcellos, M. A. Z. 2004. Paleoproterozoic magmatic provenance of detrital zircon, Porongos belt quartzites, southern Brazilian Shield based on U-Pb SHRIMP geochronology. *International Geology Review*, 46: 127-157.
- Hartmann, L. A., Santos, J. O. S., Leite, J. A. D., Porcher, C. C. & McNaughton, N. J. 2003. Metamorphic evolution and U-Pb zircon SHRIMP geochronology of the Belizário ultramafic amphibolite, Encantadas Complex, southernmost Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 75 (3): 393–403.
- Hattori, K., H. & Guillot, S. 2007. Geochemical character of serpentinites associated with high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: recycling of elements in subduction zones. *Geochemistry, Geophysics and Geosystems*, 8 (9): 1-27.
- Irvine, T. N. 1967. Chromian spinel as a petrogenetic indicator, part 2. Petrologic applications. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 4: 71-103.
- Jan, M. Q. & Windley, B. F. 1990. Chromian spinel-silicate chemistry in ultramafic rocks of the Jijal Complex, Northwest Pakistan. *Journal Petrology*, 31: 667-715.
- Jan, M. Q., Windley, B. F. & Khan, A. A. 1985. The Waziristan ophiolite, Pakistan: General geology and chemistry of chromite and associated phases. *Economic Geology*, 80: 294-306.
- Jost, H. & Bitencourt, M.F. 1980. Estratigrafia e tectônica de uma fração da Faixa de Dobramentos de Tijucas no Rio Grande do Sul. *Acta Geologica Leopoldensia*, 4: 27-60.
- Jost, H. & Hartmann, L. A. 1984. Província Mantiqueira-Setor Meridional. In: Almeida, F. F. M. & Hasui, Y. (Eds.). *O Pré-Cambriano do Brasil*. Edgard Blucher, São Paulo, p. 345-368.
- Kimball, K. L. 1990. Effects of hydrothermal alteration on the composition of chromian spinels. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 105 (3): 337–346.
- Kusky, T.M. 2004. Precambrian ophiolites and related rocks. In: *Condie, K. C. in Precambrian Geology*, Elsevier, Developments, 13: 1- 748.
- Leinz, V., Barbosa, A. F. & Teixeira, E. 1941. *Mapa Geológico Caçapava-Lavras*. Secretaria da Agricultura, Indústria e Comércio-RS. Boletim 90, 39p



Le Maitre, R. W. 2002. *Igneous rocks – a classification and glossary of terms. Recommendations of the IUGS subcommission on the Systematics of Igneous Rocks*. Second Edition. Cambridge, University Press, 236p.

Lusa, M., Philipp, R. P. & Nardi, L. V. S. 2010. Geoquímica e petrologia dos metagranitos porfíricos e equigranulares do Complexo Encantadas, Santana da Boa Vista, RS: Evolução final de um arco de margem continental ativa do Paleoproterozóico. *Revista Brasileira de Geociências*, 40 (2): 151-166.

Marques, J. C., Jost, H., Roisenberg, A. & Frantz, J. C., 1998. Eventos ígneos da Suíte Metamórfica Porongos na área da Antiforme Capané, Cachoeira do Sul - RS. *Revista Brasileira de Geociências* 28 (4): 419-430.

Marques, J. C., Roisenberg, A., Jost, H., Frantz, J. C. & Teixeira, R. S. 2003. Geologia e geoquímica das rochas metaultramáficas da Antiforme Capané, Suíte Metamórfica Porongos, RS. *Revista Brasileira de Geociências*, 33 (1): 83-94.

Mellini, M., Rumori, C. & Viti, C. 2005. Hydrothermally reset magmatic spinels in retrograde serpentinites: formation of “ferritchromit” rims and chlorite aureoles. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149 (3): 266-275.

Michailidis, K. M. 1995. Compositional variation of zoned chromian spinels in serpentinites from the Kilkis Area, Northern Greece. *Chemie der Erde Geochemistry*, 55: 81-96.

Moores, E. M. 1982. Origin and emplacement of ophiolites. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 20: 735-760.

Naumann, M. P. 1985. *O complexo Vulcano-sedimentar-ultramáfico e granitóides da região de Ibaré, RS*. Porto Alegre, 161p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

O'Hanley, D. S. & Dyar, M. D. 1993. The composition of lizardite 1T and the formation of magnetite in serpentinites. *American Mineralogist*, 78: 391-404.

O'Hanley, D. S. 1996. *Serpentinites: Records of Tectonic and Petrological History*. New York, Oxford University Press, 277p.

Paraskevopoulos, G. M. & Economou, M. I. 1980. Genesis of magnetite ore occurrences by metasomatism of chromite ores in Greece. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 140: 29-53.

Pertille, J., Hartmann, L. A., Philipp, R. P., Petry, T. S. & Lana, C. C. 2015. Origin of the Ediacaran Porongos Group, Dom Feliciano Belt, southern Brazilian Shield, with emphasis on whole rock and detrital zircon geochemistry and U-Pb, Lu Hf isotopes. *Journal of South American Earth Sciences*, 64: 69–93.

Philipp, R. P., Lusa, M. & Nardi, L. V. S. 2008. Geochemistry and petrology of dioritic, tonalitic and trondhjemitic gneisses from Encantadas Complex, Santana da Boa Vista, southernmost Brazil: a Paleoproterozoic continental-arc magmatism. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 80: 1-14.

Philipp, R. P., Pimentel, M. M. & Chemale Jr., F. 2016. Tectonic evolution of the Dom Feliciano Belt in southern Brazil: Geological relationships and U-Pb geochronology. *Brazilian Journal of Geology*, 46: 83-104.

Philipp, R. P., Pimentel, M. M. & Basei, M. A. S. 2018. The Tectonic Evolution of the São Gabriel Terrane, Dom Feliciano Belt, Southern Brazil: The Closure of the Charrua Ocean. *Geology of Southwest Gondwana, Regional Geology Reviews*, p. 243-265.

Porcher, C.C. & Fernandes, L. A. D. 1990, Relações embasamento-cobertura na porção ocidental do Cinturão Dom Feliciano: um esboço estrutural: *Revista Pesquisas em Geociências*, 17 (1-2): 72-84.

Remus, M. V. D. 1990. *Geologia e Geoquímica do Complexo Cambaizinho São Gabriel - RS*. Porto Alegre, 267 p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Remus, M. V. D., Hartmann, L. A. & Ribeiro, M. 1991. Nota sobre a geologia dos metamorfitos de pressão intermediária e granitóides associados da região de Pinheiro Machado/RS. *Acta Geol. Leopoldensia*, 34: 175-190.

Remus, M. V. D., Hartmann, L. A. & Formoso, M. L. L. 1993. Os Padrões de elementos terras raras (ETR) e a afinidade geoquímica komatiítica dos xistos magnesianos e rochas associadas do Complexo Cambaizinho, São Gabriel/RS. *Revista Brasileira de Geociências*, 23 (4): 370-387.

Remus, M. V. D., McNaughton, N. J., Hartmann, L. A. & Groves, D. I. 1996. SHRIMP U/Pb zircon dating at 2448 Ma of the oldest igneous rock in Southern Brazil: Identification of the westernmost border of the Dom Feliciano Belt. *In: SYMPOSIUM – ARCHEAN TERRANES OF THE SOUTH AMERICAN PLATFORM*. 1996, Brasília, Proceedings... SBG, p. 67-69.

Remus, M. V. D., Hartmann, L. A., McNaughton, N. J., Groves, D. I. & Fletcher, I. R. 2000. The link between hydrothermal epigenetic copper mineralization and the Caçapava Granite of the Brasiliano Cycle in southern Brazil. *Journal South American Earth Science*. 13: 191-216.

Ribeiro, M. 1970. Geologia da Folha Bom Jardim: Rio Grande do Sul – Brasil. *Boletim de Divisão de Geologia e Mineralogia*, Brasília, 247: 1-142.

Ribeiro, M., Bocchi, P. R., Figueiredo Filho, P. M. & Tessari, R. I. 1966. Geologia da quadrícula de Caçapava do Sul, RS, Brasil. *Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia*. DPM-DNPM, p. 127-232.

Roman, D. M. P. 2013. *Caracterização e significado dos minerais opacos nas sequências máfico-ultramáficas do Bloco São Gabriel, RS*. Porto Alegre, 65p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Russell, M. J., Hall, A. J. & Martin, W. 2010. Serpentinization as a source of energy at the origin of life. *Geobiology*, 8 (5): 355-371.

Saalmann, K., Remus, M.V.D., & Hartmann, L. A., 2006, Structural evolution and tectonic setting of the Porongos belt, southern Brazil. *Geological Magazine*, 143 (1): 59-88.

Saalmann, K., Gerdes, A., Lahaye, Y., Hartmann, L. A., Remus, M. V. D. & Laufer, A. 2010. Multiple accretion at eastern margin of The Rio de La Plata craton, the prolonged Brasiliano orogeny in southernmost Brazil. *International Journal of Earth Sciences*, 100: 355–378.

Saalmann, K., Gerdes, A., Lahaye, Y., Hartmann, L. A., Remus, M. V. D. & Laüfer, A. 2011. Multiple accretion at the eastern margin of the Rio de la Plata craton: The prolonged Brasiliano orogeny in southernmost Brazil. *International Journal Earth Sciences*, 100 (2-3): 355-378.

Silva Filho, B. C. 1984. Geology of the polyphase deformed Precambrian terrane of the Vila Nova region, State of Rio Grande do Sul, southern Brazil. Part I: petrogenesis. *Acta Geológica Leopoldinense*, 27, 35-152.

Silva Filho, B. C. & Matsdorf, M. 1987. Análise estrutural dos metamorfitos da borda oeste do granito Caçapava, Caçapava do Sul: Implicações locais e regionais. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3, 1987, Curitiba, SBG, v. 3, p.197-222.

Spangenberg, K. 1943. Die Chromitlagerstätte von Tampadel in Zobten. Z. Prakt. *Geology*, 51: 13-35.

Souza, T. L., Remus, M. V. D. & Dani, N. 2014. Controles mineralógicos e geoquímicos do níquel em rochas ultramáficas no Escudo Sul-Riograndense. *Geologia USP. Série Científica*, São Paulo, 14 (4): 81-98.

Takla, M. A. 1982. Chromites from the Bergen Arcs ultramafics. *Neus Jahrb Mineral Abh*, 144: 56-72.

Takla, M. A. & Noweir, A. M. 1980. Mineralogy and mineral chemistry of the ultramafic mass of El-Rubshi, Eastern Desert, Egípt. *Neus Jahrb Mineral Abh*, 140: 17-28.

Wicks, F. J. & Whittaker, E. J. W. 1977. Serpentinite textures and serpentinization. *Canadian Mineralogist*, 15: 459-488.

## **9. Resultados**

### **9.1. Zircon age as a tool to limit old terranes in Southern Brazilian Shield**

Artigo submetido para publicação em 03 de abril de 2020 na Revista *Journal South American Earth Science*.

---

## Confirming handling editor for submission to Journal of South American Earth Sciences

1 mensagem

---

**Journal of South American Earth Sciences** <em@editorialmanager.com>  
Responder a: Journal of South American Earth Sciences <sames@elsevier.com>  
Para: Thamy Lara Souza <thamylarageo@gmail.com>

3 de abril de 2020 15:35

\*This is an automated message.\*

Manuscript Number: SAMES-D-20-00174

Zircon age as a tool to limit old terranes in Southern Brazilian Shield

Dear Mr. Souza,

The above referenced manuscript will be handled by Dr Kerry Mccarney-Castle .

To track the status of your manuscript, please log into Editorial Manager at <https://www.editorialmanager.com/sames/>.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Journal of South American Earth Sciences

More information and support

You will find information relevant for you as an author on Elsevier's Author Hub: <https://www.elsevier.com/authors>.

FAQ: How can I reset a forgotten password?

[https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/28452/supporthub/publishing/kw/editorial+manager/](https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28452/supporthub/publishing/kw/editorial+manager/)

For further assistance, please visit our customer service site: <https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about Editorial Manager via interactive tutorials. You can also talk 24/7 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email.

---

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/sames/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.

## Zircon age as a tool to limit old terranes in Southern Brazilian Shield

Thamy Lara de Souza<sup>a</sup>, Marcus, V. D. Remus<sup>a</sup>, Gretchen L. Früh-Green<sup>b</sup>, Stéphane Rouméjon<sup>b</sup>, Norberto Dani<sup>a</sup>; Marcel Guillong<sup>b</sup>, Hoerlle, G. S.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, 91501-970 RS, Brazil

<sup>b</sup>Institute of Geochemistry and Petrology, ETH Zurich, Clausiusstrasse 25, 8092 Zürich, Switzerland

*Correspondence to:* Thamy (thamylarageo@gmail.com)

### Highlights

- Ages between 2500 and 570 Ma show a wide variety of morphologies, internal microstructures, and information from the source area of the Passo Feio basin.
- The Passo Feio basin evolves into an arc and intra-arc basin, followed by its closure due to the continental collisions.
- The São Gabriel Terrane limit should be positioned to the west of the Passo Feio Complex in the Tijucas Terrane area.
- The ortho-amphibolites were classified as tholeiitic basalts of continental origin in a volcanic arc setting, and they can be isotopically correlated to the ultramafic rocks.

### Abstract

This paper proposes that the eastern limit of the São Gabriel Terrane (SGT, southern Brazil) is located at the Andradas Fault Zone, adjacent to the western limits of the Caçapava Granite, in contrast to the previously proposed limit at the Caçapava Suture. Evidence for this conclusion is recorded in 335 detrital zircon grains and xenocrysts analyzed in the supracrustal sequence of the Passo Feio Complex (PFC). This set of data shows mostly inherited zircons from the Paleoproterozoic to the Mesoproterozoic unlike the predominant Neoproterozoic grains found in the SGT, in which Paleoproterozoic ages are rare. The Neoproterozoic in the PFC is poorly expressed by magmatic, sedimentary, metamorphic and deformational events that occurred between 780 and 560 million years (Ma). Detrital zircon grains and xenocrysts record the provenance of the old basement of the area with ages from 2.5 to 2.3 billion years (Ga) registered in amphibolites and pelitic schists; whereas Archean ages of 3.6 to 3.0 were identified in previous works. The Mesoproterozoic ages near 1.6 to 1.2 Ga are registered in chloritites and magnesian schists. The integration of new data and previous ages indicate that the PFC basin had multiple source areas from the Archean to the Neoproterozoic. The PFC comprises metavolcano-sedimentary sequences intruded by dikes and sills of ultramafic

and mafic rocks, carbonatites and syntectonic granitoids. The PFC records two main metamorphic phases associated with deformational events registered. The ages obtained by ICP-MS laser ablation in the ortho-amphibolites were correlated to the unregistered ages of the serpentinized and carbonated ultramafic rocks of the PFC. The results lead to a tectonic interpretation of the existence of a retroarc basin near 800 Ma which received sediments from Passinho and Bossoroca arcs, followed by subduction and basin closure when an intra-arc basin was formed near 700 Ma. This basin went through lower amphibolite facies metamorphism (M1), transcurrent deformation and syntectonic magmatism (1) near 600 Ma, as well as mafic dikes, sills and carbonatites. The syntectonic magmatism (2) is evidenced by the Caçapava Granite intrusion, concomitant to a second metamorphic event at the greenschist facies (M2) near 560-570 Ma.

Keywords: Amphibolites; Blackwall; LA-ICP-MS; U-Pb method; Paleoproterozoic; Mesoproterozoic; Neoproterozoic; Southern Brazilian Shield; Passo Feio Complex.

## 1. Introduction

The Sul Riograndese shield comprises an association of Paleoproterozoic and Neoproterozoic rocks exposed on the western side of the Rio Grande do Sul State, Brazil (Fig. 1). It results from the generation and deformation of continental crust during the Transamazonian (2.26-2.00 Ga) and Brasiliano (900-535 Ma) orogenic cycles. The Sul Riograndese shield is divided into blocks or terranes, so-called Taquarembó, São Gabriel, Tijucas and Pelotas Batholith. Geochronologically these are divided into four major orogenic events: Passinho (890-860 Ma), Porongos (800-750 Ma), São Gabriel (770-680 Ma) and Dom Feliciano (650-540 Ma) (Hartmann et al, 2007; Saalman et al. 2010; Philipp et al. 2016; Philipp et al. 2018). The Tijucas Terrane (TT) includes the Porongos Group, Encantadas Complex and the Pelotas Batholith.

The Porongos Group comprises basement supracrustal rocks where several authors obtained mostly Paleoproterozoic ages (Chemale Jr, 2000; Hartmann et al., 2003; Saalman et al., 2011; Camozzato et al., 2013) and minor Mesoproterozoic (Chemale Jr et al., 2011; Camozzato et al., 2013) or Neoproterozoic ages (Chemale Jr et al., 2011; Camozzato et al., 2013; Pertille et al., 2015). The São Gabriel Terrane (SGT) was the subject of research of many authors, including Jost and Hartmann (1984), Chemale Jr (2000), Hartmann et al. (2000, 2007), Hartmann e Remus (2000), Saalman et al.

(2010), Philipp et al. (2018) among others. It is formed by petrotectonic associations with prevailing Neoproterozoic ages in which the authors cited above also include the supracrustal rocks of the Passo Feio Complex and the syntectonic Caçapava do Sul Granite.

The eastern limit of the São Gabriel Terrane was first located at the Passo Feio Metamorphic Complex (Jost e Hartmann, 1984) and most recently by the Caçapava do Sul suture or shear-zone (Costa, 1997; Fernandes et al., 1992a, Fernandes et al., 1995; Hartmann et al., 2016). The eastern limit of the SGT was mostly defined by petrotectonic, structural and geophysical parameters. However, the zircon geochronological data from previous studies (Remus et al., 2000; Saalman et al., 2005; Lopes et al., 2015) added to new data from this study allow us to improve and refine the position of this tectonic limit.

The new positioning contributes to the interpretation of the superimposed magmatic and tectonic events, spatially and chronologically described by previous authors (Ribeiro et al, 1966; Ribeiro, 1970; Bitencourt and Hartmann, 1984b; Silva Filho, 1984; Nardi and Bitencourt, 1989; Sartori and Kawasita, 1989; Remus et al., 2000; Saalman et al, 2006; Reis et. al., 2018 e Bicalho et al., 2019). Such events comprise basic-ultrabasic magmatism, carbonatite and granitic intrusions, as well as Cu-Au mineralization linked to cycles of extension and continental collision.



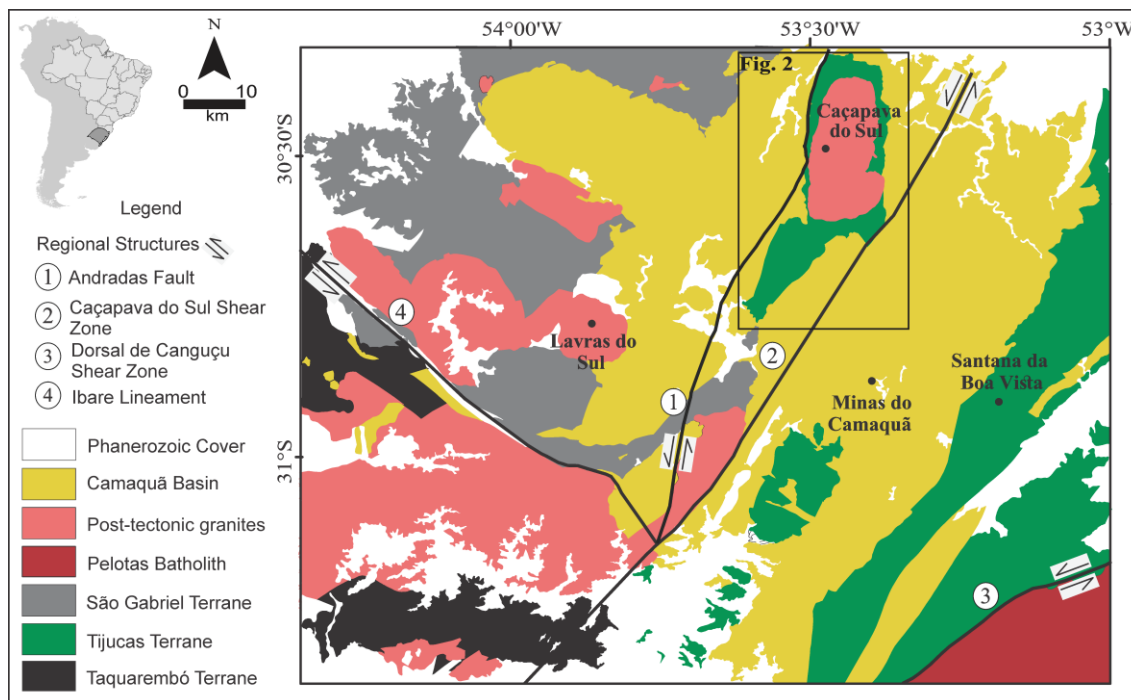


Figure 1: Geological map of the Sul Riograndense shield with emphasis on the division of the units in the legend and regional structures. Black rectangle indicates the detailed map of the PFC in the Figure 2. Modified from CPRM (2006).

### 1.1. Passo Feio Complex

The PFC consists of metavolcano-sedimentary supracrustal rocks intercalated with ultramafic and carbonate lenses intruded by basic and carbonatite (~ 600 Ma) and by the syntectonic Caçapava Granite (~ 562 Ma). Lenticular bodies of chlorites intercalated with serpentinites, soapstones, ophicarbonates, and carbonates are exposed in the NW of the PFC whereas amphibolites and schists prevail in the SW and SE (Fig. 2).

The Passo Feio unit was previously described by many authors (Carvalho, 1932; Leinz et al. 1941; Gõni et al., 1962; Ribeiro et al., 1966; Ribeiro 1970; Bortolotto, 1987; Bitencourt, 1983; Bitencourt e Hartmann, 1984a; Bitencourt e Hartmann, 1984b; Silva Filho, 1984; Silva Filho e Matsdorf, 1987; Hartmann et al., 1990; Fragoso-Cesar, 1991; Remus et al., 1991; Fernandes et al., 1992a; Remus et al., 1996; Remus et al., 2000; Bicalho et al., 2019). We consent that the PFC comprises two metamorphic phases, a lower amphibolite facies (M1) and a greenschist facies (M2), which are responsible for the metamorphic minerals, textures and fluid generation.

The PFC ages previously obtained (Tab. 1) are essentially Paleoproterozoic, according to Remus et al. (2000), Saalman et al. (2005) and Lopes et al. (2015). Fewer Neoproterozoic ages in the PFC were described by some authors, which are relevant to the interpretation of the magmatism, metamorphism and deformational events in the area (Remus et al., 2000; Tickyj et al. 2004; Saalman et al., 2005; Lopes et al., 2015; Cerva-Alves et al., 2017). Other authors, such as Cordani et al. (1974), Soliani Jr. (1986), Sartori e Kawashita (1989) and Remus et al. (2000) described the age of the Caçapava Granite intrusion and its effects on the PFC.

Table 1: PFC pre-existing isotopic data.

References	Method	Material Analyzed	Litology	Age, Ma
Remus et al. (2000)	SHRIMP ( <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb)	zircons	dacite dike	3221 ± 8
Remus et al. (2000)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	zircons	albite–muscovite–chlorite schist	2755 ± 9
Remus et al. (2000)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	zircons	albite–muscovite–chlorite schist	2485 ± 6
Remus et al. (2000)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	zircons	albite–muscovite–chlorite schist	2021 ± 21
Remus et al. (2000)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	zircons	dacite dike and chlorite schist	908 ± 10
Remus et al. (2000)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>238</sup> U			
Remus et al. (2000)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>238</sup> U		albite–muscovite–chlorite schist	
Remus et al. (2000)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>238</sup> U		dacite dike and chlorite schist	
Remus et al. (2000)	LA-ICPMS <sup>207</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	zircons	dacite dike	774 ± 8
Remus et al. (2000)	Sm/Nd TDM	zircons	albite–muscovite–chlorite schist	674 ± 7
Remus et al. (2000)	SHRIMP ( <sup>207</sup> Pb/ <sup>238</sup> U)	zircons	staurolite-bearing schist	656 ± 11
Tickyj et al. (2004)	SHRIMP ( <sup>207</sup> Pb/ <sup>238</sup> U)	zircons	chlorite-epidote schist	608 ± 6
Saalman et al. (2005)	SHRIMP ( <sup>207</sup> Pb/ <sup>238</sup> U)	monazites	garnet-staurolite schist	510 ± 68
Lopes et al. (2015)	LA-ICPMS ( <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb)	whole rock	garnet-staurolite schist	2568 ± 14
Lopes et al. (2015)	LA-ICPMS ( <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb)	zircons	chlorite-muscovite	860 ± 8.4
Lopes et al. (2015)	LA-ICPMS ( <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb)	zircons	phyllite	948 ± 25
Lopes et al. (2015)	LA-ICPMS ( <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb)	zircons	chlorite-muscovite	1104 ± 7
Lopes et al. (2015)	LA-ICPMS ( <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb)	zircons	phyllite	1781 ± 24
Lopes et al. (2015)	LA-ICPMS ( <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb)	zircons	chlorite-muscovite	2054 ± 3
Lopes et al. (2015)	LA-ICPMS ( <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb)	zircons	phyllite	2406 ± 6
Lopes et al. (2015)	LA-ICPMS ( <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb)	zircons	chlorite-muscovite	3365 ± 11
Cerva-Alves et al. (2017)	LA-ICPMS ( <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb)	zircons	phyllite	603 ± 4.5
	LA-ICPMS ( <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb)		chlorite-muscovite	
	LA-ICPMS ( <sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U)		phyllite	
			carbonatite	

References	Method	Material Analyzed	Litology	Age, Ma
Cordani et al. (1974)	Rb/Sr	whole rock	granite	524 ± 5
Solani Jr (1986)	K/Ar	whole rock	granite	523 ± 4
Sartori e Kawashita (1989)	Rb/Sr	whole rock	leucogranite	552 ± 3
Sartori e Kawashita (1989)	Rb/Sr	whole rock	leucogranite	560 ± 13
Sartori e Kawashita (1989)	Rb/Sr	whole rock	leucogranite	565 ± 22
Remus et al. (2000)	$^{207}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	zircons	granite	562 ± 8

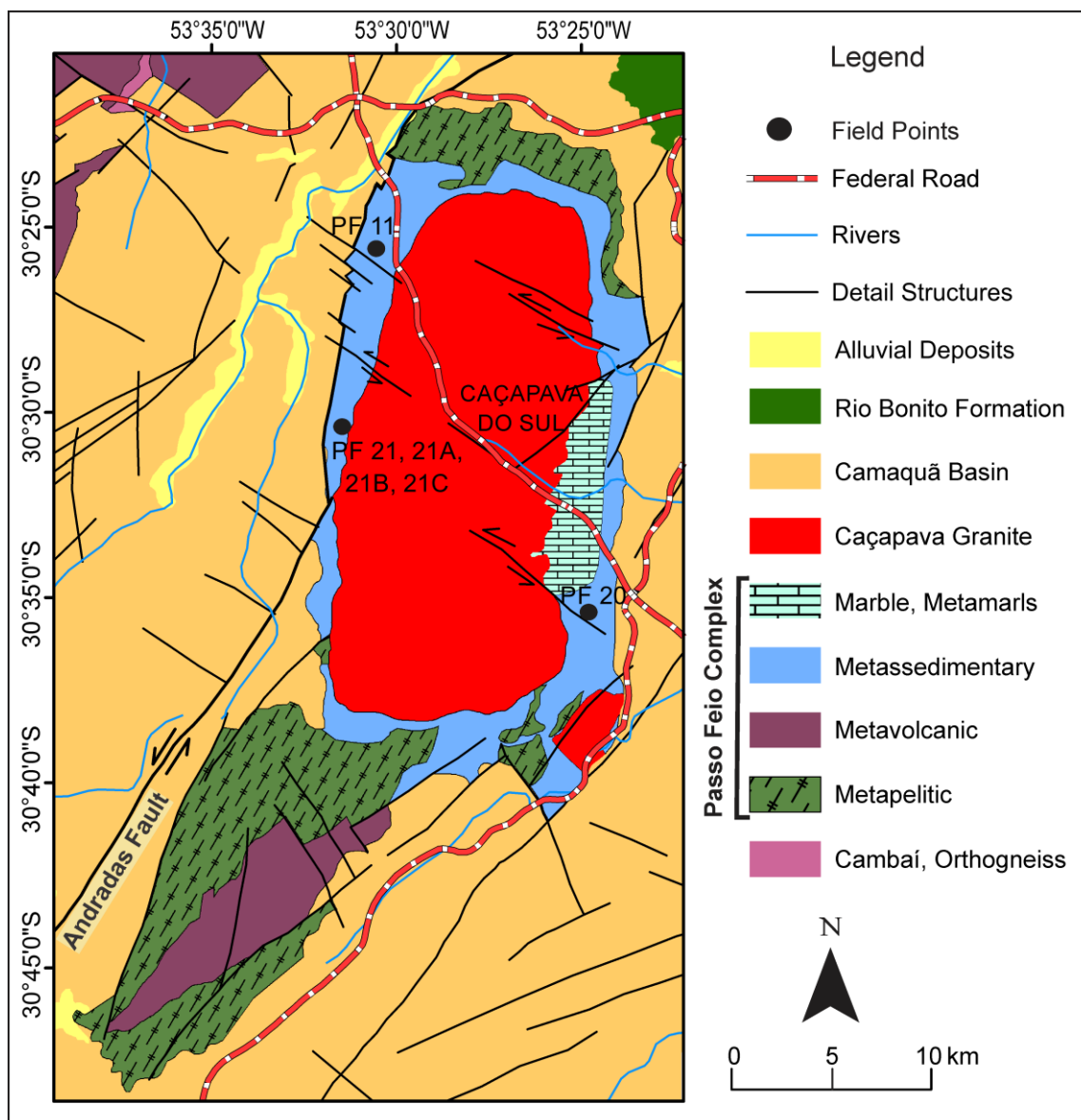


Figure 2: Geological and location map of the PFC, including sampling areas for the dated samples. Modified from UFRGS (1998) and Remus (1999).

## 2. Methodology

The studied areas (Fig. 2) were selected based on the available geological maps, satellite, and aerial images as well as by previous research in the region. The research began with fieldwork, outcrop description and sample collection for laboratory analyses (Tab. 1).

Petrographical thin sections were made at the Sample Preparation Laboratory of the Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, Instituto de Geociências of the Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brazil (CPGq-IGEO-UFRGS). The thin sections were described under a LEICA DFC495 microscope with cross and parallel polarizers and reflected light for mineralogical and textural characterization.

For the bulk-rock geochemistry, 15 grams of each sample was crushed and powdered to 200 mesh at CPGq-IGEO-UFRGS. The powder samples were mixed with lithium tetraborate (1:5) and turned into pastilles to be analyzed at the X-ray fluorescence spectrometer, WD-XRF (PANalytical AXIOS) model, at the Earth Sciences Department of the Eidgenössische Technische Hochschule (ETH), Switzerland. The Fusion Inductively Coupled Plasma – Emission Spectrometry technique was used to analyze the major elements whereas the Fusion Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry technique was applied to obtain minor and trace element abundances. The loss on ignition was calculated during the sample preparation.

Zirconium values between 50 and 200 ppm were obtained for schists, amphibolites and chlorites samples that were selected for zircon separation at the CPGq-IGEO-UFRGS. The crystals were separated using conventional jaw crusher, milling, manual panning, magnetic-Frantz isodynamic separator, and heavy liquids separation. In total, 335 fine sand-sized zircon crystals were handpicked under a binocular microscope, among them 105 from the PF11 sample, 35 (PF20), 94 (PF21), 10 (PF21A), 15 (PF21B) and 76 from the PF21C sample.

The grains were mounted on a TEMORA epoxy disk and imaged under cathodoluminescence (CL) using a JEOL-JSM-6390LA scanning electronic microscope with FEI model, Quanta 200 imaging scanner at the Scientific

Center for Optical and Electron Microscopy (ScopeM-ETH) as well as in the JEOL JSM-6610LV electronic microscope at the Isotopic Geology Laboratory (CPGq-IGEO-UFRGS). 315 laser ablation ICP-MS analyses were carried out in the zircon grains distinguishing core and rims to obtain the  $^{207}\text{U}/^{235}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{U}/^{238}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  isotopic ratios using a Thermo Scientific Element XR mass spectrometer at ETH.

The other 40 isotopic analyses were obtained using a NEPTUNE inductively coupled plasma mass spectrometer coupled with an excimer laser ablation system (ICP-MS-LA) at the Geochronological Research Center in São Paulo University (USP), Brazil. The corrections were made using the linear regression method (Kosler et al., 2002) and the  $^{238}\text{U}$  and  $^{235}\text{U}$  decay constant errors of Jaffey et al. (1971). The ages were calculated using ISOPLOT (Ludwig, 2008).

### **3. Results**

The macroscopic, microscopic, geochemical and geochronological data are presented in this section.

#### **3.1. Sample description**

The amphibolites and chloritites outcrop as NE-SW elongate discontinued bodies that extend from a few to tens of meters. The contacts are often sharp but sometimes diffuse or gradational along the metavolcano-sedimentary sequence of the area. The amphibolites in the Passo Feio region are exposed in lower areas, mainly in creeks and are mostly weathered. The structures on these rocks point to the presence of a shear zone and polyphasic four deformational events, as described by Bitencourt (1983).

The ductile shear structures are registered in the main foliation. It is represented by open isoclinal folds in sample 21A (Fig. 3a), carbonates boudins on sample 21B (Fig. 3d), recumbent folds and crenulation on sample 20 (Fig. 3k) and by brittle structures such as conjugate fractures on sample 21C (Fig.

3g). The chloritites occur as lenses concordant to the deformational structures and are spatially associated with serpentinites and soapstones (Fig. 4a, 4b, 4d).

### 3.2. Petrography

The thin sections from the samples collected for dating were described in detail. The mineral assemblage varies according to the protolith. The ortho-amphibolites typically comprise hornblende, actinolite, and plagioclase while the para-amphibolites are composed of hornblende, biotite, plagioclase, magnetite, and quartz.

- Sample PF21A is an ortho-amphibolite that exhibits fine to medium equigranular nematoblastic texture with prismatic amphiboles oriented according to the schistosity (Fig. 3b). It comprises regular and discontinuous plagioclase felsic bands, which also occur as porphyroclasts, often ribbon-shaped (Fig. 3b), characterizing the shear zone. The hornblende is recrystallized by two metamorphic phases (Fig. 3c) in accordance with the M1 and M2 metamorphic events.
- Sample PF21B is an ortho-amphibolite, mineralogically and texturally similar to the PF21A sample. However, the hornblende shows intergrowths and is partially replaced by actinolite (Fig. 3e, 3f). The plagioclase is recrystallized and has an albitic composition.
- Sample PF1C is classified as a para-amphibolite and comprises green hornblende and biotite (Fig. 3h), plagioclase, magnetite, and quartz.
- Sample PF21 is a pelitic carbonaceous schist composed of quartz, biotite, sericite altered plagioclase porphyroclasts and clinozoisite (Fig. 3j).
- Sample PF20 is a magnesian schist composed of tremolite, chlorite, and magnetite with crenulation textures (Fig. 3i), which represents the deformation associated with the metamorphism.
- Sample PF11 has a lepidoblastic fine chlorite matrix that comprises 90% of the rock, which indicates greenschist metamorphic facies alteration. It shows spaced and discontinuous cleavage, continuous schistosity, and incipient crenulation, representing the deformation of the area. The chlorites show lamellar habit and a diverse arrangement between bands (Fig. 4e, 4h). The



spinel group minerals are disseminated in the matrix and occur as aggregates and porphyroblasts with inclusions (Fig. 4e, 4g) that also follow the foliation. It also has variable amounts of talc, tremolite, and carbonates (Fig. 4f). Accessory minerals such as zircon and apatite were only identified in the chloritites (Fig. 4g). The apatites have a granular habit and occur as aggregates of subhedral colorless, low birefringence minerals with higher relief compared to the matrix (Fig. 4h).

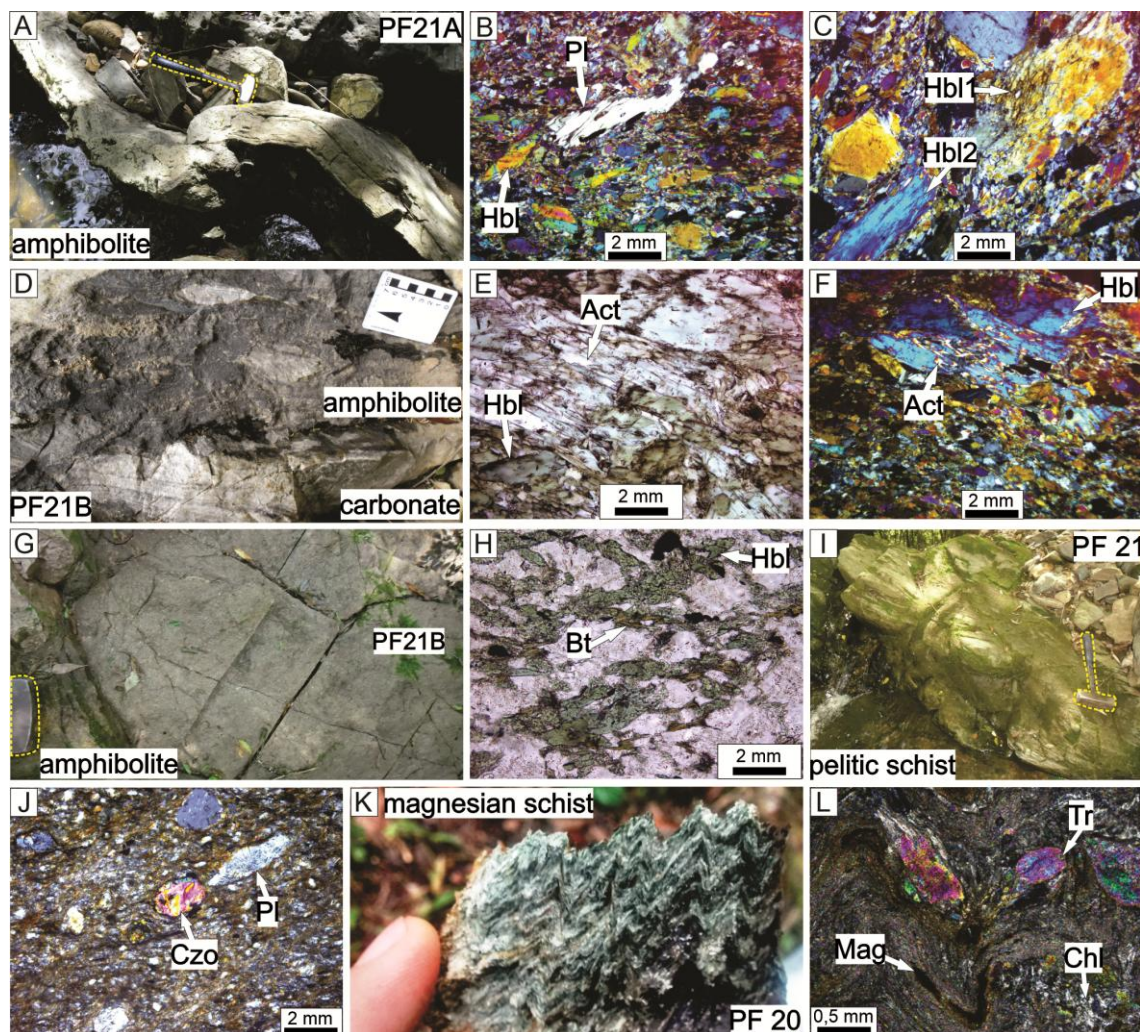


Figure 3: Integrated figure of macroscopic and microphotographs (PPL, plane-polarized light; XPL, cross-polarized light). Open folds in ortho-amphibolite outcrop, top-view (A). XPL microphotograph of PF21A sample composed of hornblende and deformed plagioclase with ribbon texture (B) and recrystallized hornblende after two metamorphic phases (C). Front view of ortho-amphibolite outcrop with carbonate boudins (D). PF21B sample showing the intergrowth of hornblende and actinolite in PPL (E) and XPL (F). Top-view of para-amphibolite outcrop showing conjugate fractures, typical of shear zones (G). PPL microphotograph of the PF21C sample with hornblende, biotite and plagioclase matrix (H). Front view of a carbonous pelitic schist outcrop (I). XPL microphotograph of PF21 sample with sericitized plagioclase porphyroclast and clinozoisite (J). Magnesian schist hand sample with crenulation (PF 20). XPL microphotograph of the schistosity marked by the intercalation of chlorite and magnetite, and prismatic tremolite and magnetite folded lenses (L).



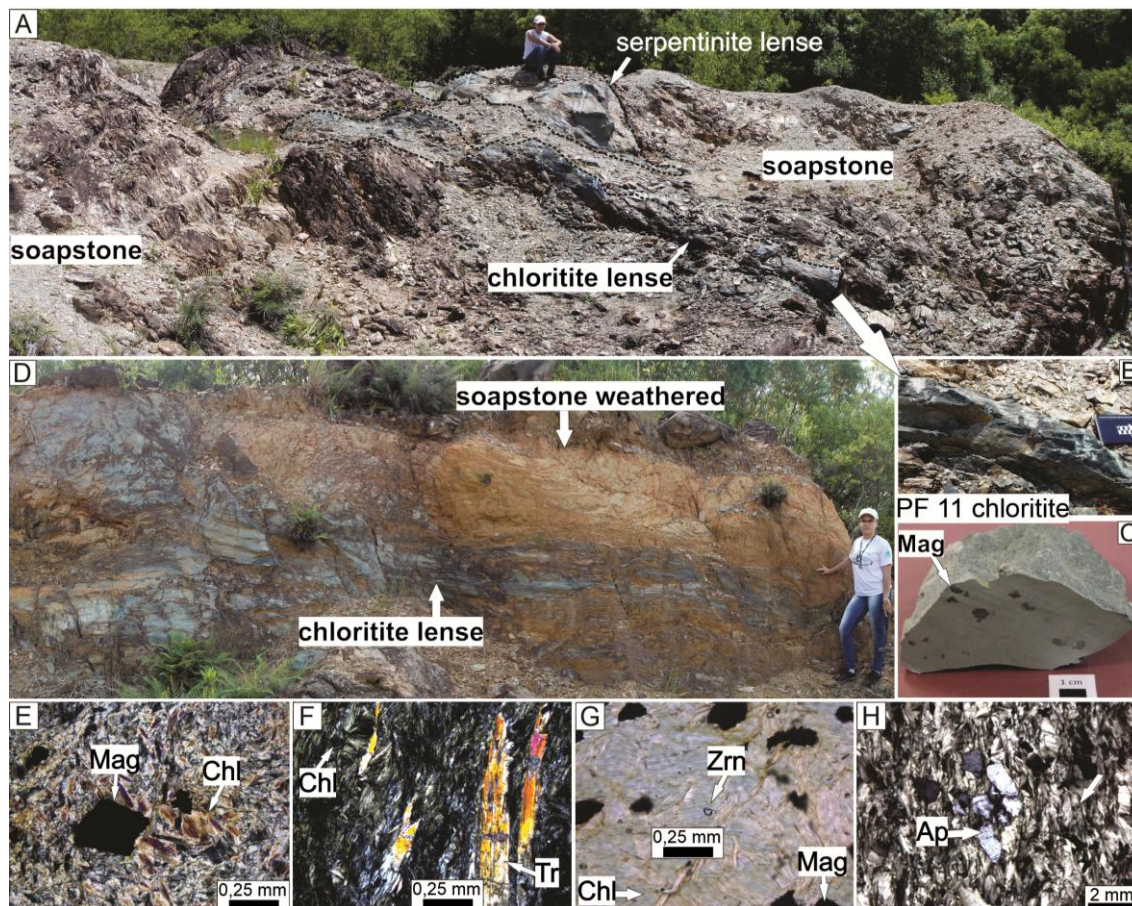


Figure 4: Integrated figure of the macroscopic and microphotographs of the chloritites. Chloritite lenses intercalated with serpentinites and soapstones (a). Chloritite lens outcrop (top-view) (b) and PF11 sample, collected at that outcrop, showing porphyroblasts of macroscopic magnetite converting into hematite (c). Front-view outcrop showing the intercalation of chloritite lenses and altered soapstone (d). XPL microphotograph of the chloritite matrix composed of chlorite and magnetite porphyroblasts (e). Tremolites oriented with the schistosity (f). PPL microphotograph of zircon grain (g). Apatite aggregate (XPL) (h).

Table 2: UTM coordinates of the analyzed samples (zone 22J; datum: Córrego Alegre).

Sample	Litology	UTM (m) E	UTM (m) N
PF11	Chloritite	259,304	6,630,180
PF20	Magnesian Schist	269,228	6,612,858
PF21	Pelitic Schist	258,074	6,622,176
PF21A	Orto Amphibolite	257,871	6,622,085
PF21B	Orto Amphibolite	257,938	6,622,122
PF21C	Para Amphibolite	257,983	6,621,918



### 3.3. Geochemistry of the amphibolites, chloritites and related rocks

Major element data ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), as well as minor and trace (S, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Pb, Th, U), are important to determine the origin of amphibolites and associated rocks (Supplementary Table 2).

- Samples PF21A and 21B are considered to have an igneous origin with similar element contents, particularly because of the higher contents of Co, Cr, and Ni.
- Sample PF21C was classified as a para-amphibolite and shows higher contents of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and lower contents of  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{CaO}$  when compared to the ortho-amphibolites.
- Sample PF21 has a pelitic origin and shows 60% and 2.50% of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{K}_2\text{O}$ , respectively, due to the presence of quartz and biotite.
- Sample PF20 is a magnesian schist that comprises 40% of  $\text{SiO}_2$ , 20% of  $\text{MgO}$  and 12% of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The  $\text{MgO}$  is in the chlorites, the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in the magnetites and the 7% of  $\text{CaO}$  in the tremolites.

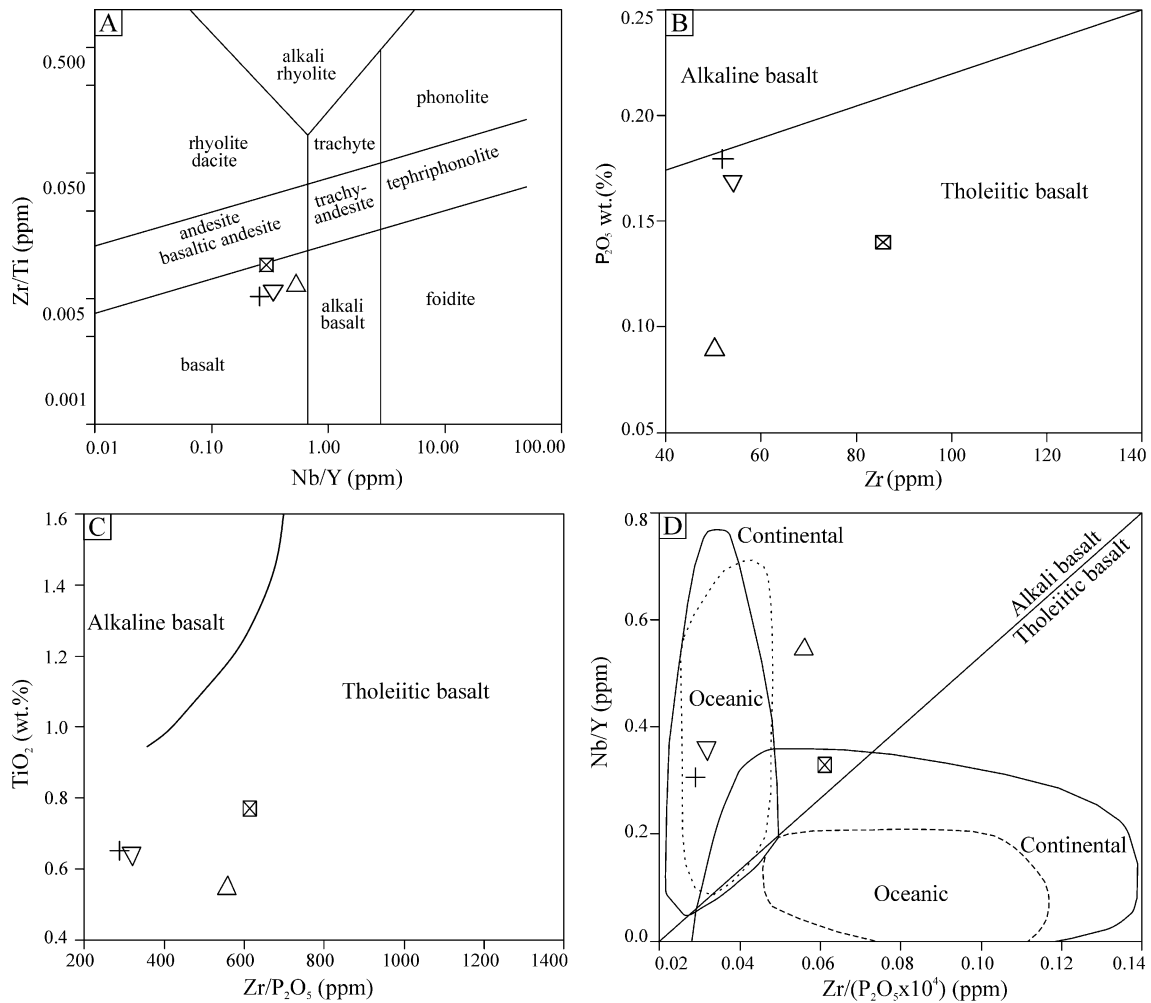
The protoliths of the studied ortho-amphibolites are chemically classified as basalts, according to the Nb/Y vs. Zr/Ti binary diagram of Winchester and Floyd (1977) (Fig. 5a). Considering the Zr vs.  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Fig. 5b) and Zr/ $\text{P}_2\text{O}_5$  vs.  $\text{TiO}_2$  (Fig. 5c) diagrams (Winchester and Floyd, 1976; Floyd and Winchester, 1975), the amphibolites are classified as tholeiitic basalts, due to low K and  $\text{P}_2\text{O}_5$  contents. However, the Zr/( $\text{P}_2\text{O}_5 \times 10^5$ ) vs. Nb/Y binary diagram (Winchester and Floyd, 1976) indicates that the amphibolites would be alkaline basalts. That occurs due to the increase of the Nb contents (Fig. 5d). Therefore, to identify the tectonic setting in this study, the Ti-Zr-Y triangular diagram (Pearce and Cann, 1973) was used (Fig. 6a). The ortho-amphibolites and the magnesian schists were classified as tholeiitic volcanic arc basalts (VAB) or MORB (B).

The composition of the samples plot in the island arc basalt field (IAB) for the Zr vs Ti binary diagram (Pearce and Cann, 1973) (Fig. 6b). Moreover, according to the Zr-Nb-Y diagram of Meschede (1986), the MORB basalts are divided into N-MORB (depleted in incompatible elements) and E-MORB

(enriched in incompatible elements). Samples from ortho-amphibolites and magnesian schists are distributed in the B field of the E-MORB basalts. The Ti vs. V diagram of Shervais (1982) (Fig. 6d) shows that the samples are concentrated between Ti/V ratios of 10 and 20 with an exception of the para-amphibolite, with a ratio Ti/V=50. The ortho-amphibolites and the magnesian schist samples plot in the IAB field.

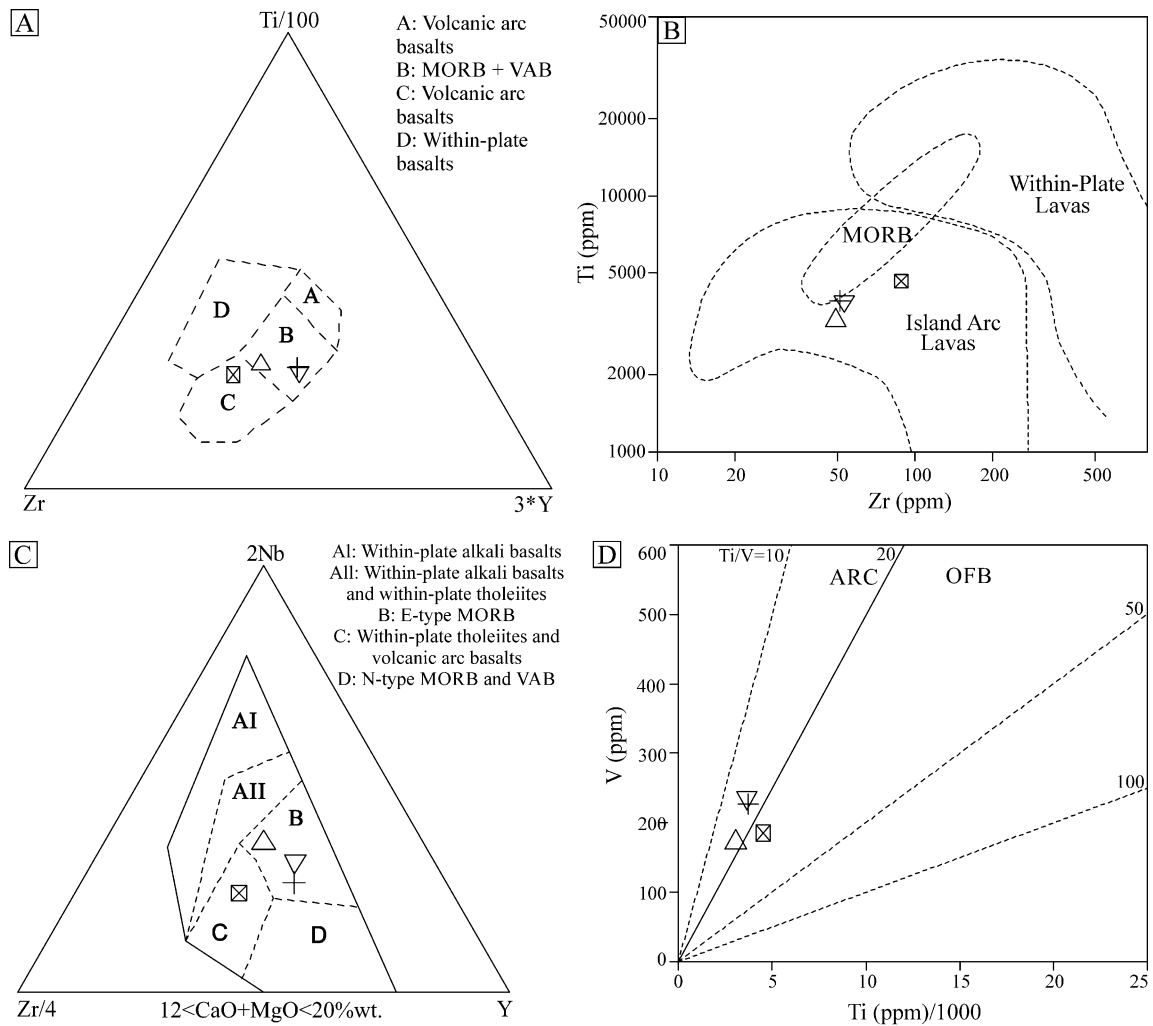
Two patterns were identified for the amphibolites using trace and rare earth elements (REE) and Spider diagrams normalized to MORB (Pearce, 1983) (Fig. 7a). The ortho-amphibolite samples (PF21A, PF21B) exhibit similar patterns with positive anomalies for the heavy REE (Th, Ta, Hf, Sm) and negative for the light REE (Ce); while the para-amphibolite (PF21C) shows positive anomaly for Ce and near 1 for the heavy REE (Th, Ta). In general, the amphibolites show an increase in the incompatibility of the heavy REE.

The chloritites (PF11, PF23A, MT01B, UM12) show high MgO contents and low SiO<sub>2</sub> (supplementary, Tab. 2). The ferric iron contents vary from 8 to 16% in the analyzed samples, indicating that the magnetite content is variable. The chloritites have low CaO, Na<sub>2</sub>O, and K<sub>2</sub>O contents. The values near 0.12 wt% of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 116 ppm of Zr suggest the occurrence of accessory minerals such as apatite and zircon. The REE patterns of the chloritites in the spider diagram were chondrite-normalized (Fig. 7b) (Thompson et al., 1982). They show a decrease in the compatibility with the chondrite and positive anomaly in the HREE, mainly Th, Ta, and Hf, as well as the LREE, La and Ce. However, the MT01B sample is an exception showing a different pattern and a Sr enrichment. Such variation could be related to the element exchange during the metasomatism and the formation of blackwall lenses in the contact with the metavolcano-sedimentary sequences of the PFC.



Legend:  $\boxtimes$  PF21C - amphibolite  $+$  PF21B - amphibolite  $\nabla$  PF21A - amphibolite  $\triangle$  PF 20 - Mg schist

Figure 5: Nb/Y-Zr/Ti compositional classification binary diagram for volcanic rocks modified from Winchester and Floyd (1977) (A). Zr-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> discrimination binary diagram for alkaline and tholeiitic basalts, modified from Winchester and Floyd (1976) (B). Zr/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> discrimination binary diagram for alkaline and tholeiitic basalts, modified from Floyd and Winchester (1975) (C). Zr/(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> × 10<sup>5</sup>)-Nb/Y discrimination binary diagram for alkaline and tholeiitic basalts including the division between continental tholeiitic and alkaline basalts and oceanic tholeiitic and alkaline basalts, modified from Floyd and Winchester (1975) (D).



Legend:  $\boxtimes$  PF21C - amphibolite  $\boxplus$  PF21B - amphibolite  $\nabla$  PF21A - amphibolite  $\triangle$  PF 20 - Mg schist

Figure 6 Discriminant triangular diagram (Ti-Zr-Y) for VAB (A), MORB and VAB (B), VAB (C) and intraplate basalts (D), modified from Pearce and Cann (1973) (A). Binary diagram (Zr-Ti), discriminant for intraplate basalts, IAB and MORB, modified from Pearce and Cann (1973) (B).

Triangular diagram (Zr-Nb-Y), discriminant for intraplate alkaline basalts (AI) and intraplate tholeiitic (AII), E-MORB (B), intraplate tholeiitic and VAB (C), N-MORB and VAB (D), modified from Meschede (1986) (C). Binary diagram (Ti-V), discriminants for different basalt fields that are subdivided according to the Ti/V ratios. ARC subtiles for continental plate basalts and OFB for backarc basalts, modified from Shervais (1982) (D).

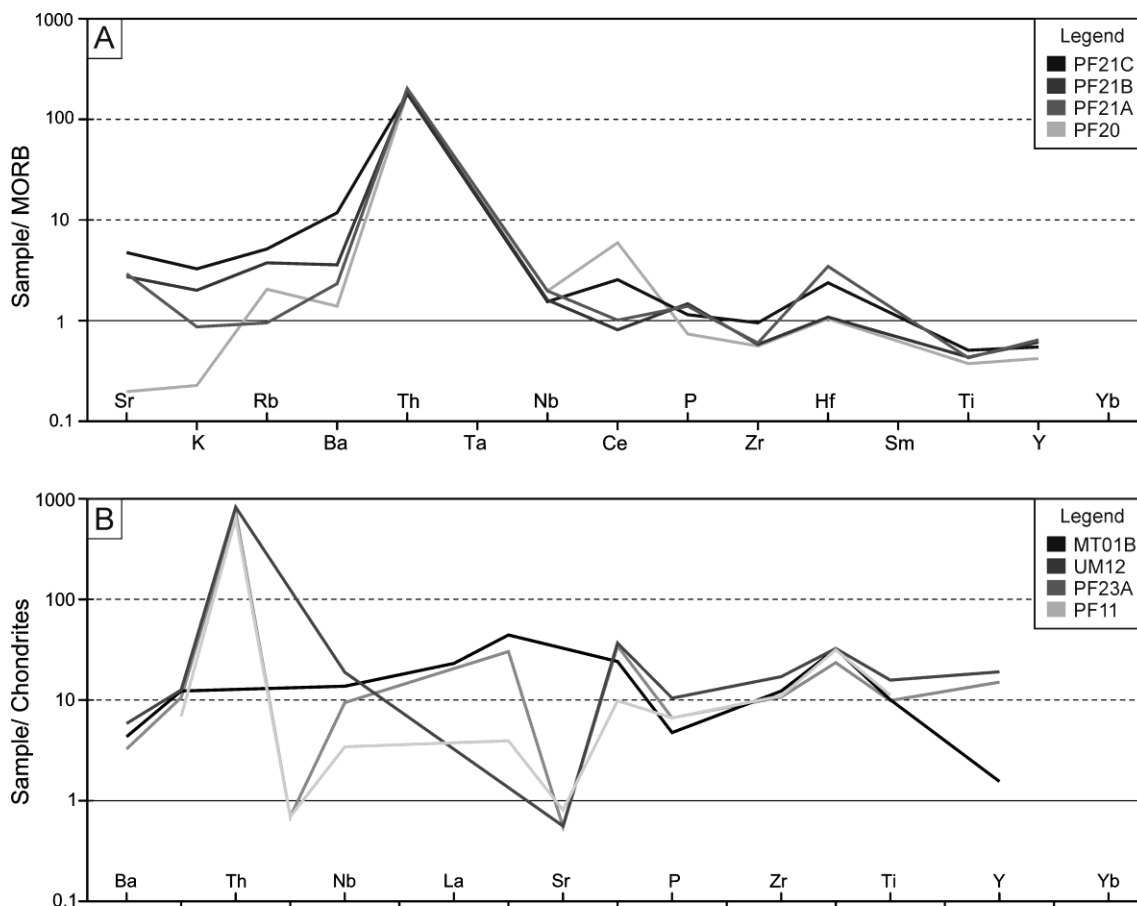


Figure 7 MORB normalized spider diagram showing the REE patterns of the Passo Feio amphibolites, modified from Pearce (1983) (A). Chondrite normalized spider diagram for the Passo Feio chloritites, modified from Thompson et al., (1982).

### 3.4. U/Pb Geochronology

The morphology of the zircon grains was examined using cathodoluminescence (CL), observing growth, dissolution and deformation patterns to identify igneous, sedimentary and metamorphic sources as well as to recognize different generations in the same grain. The U-Pb ages were determined by LA-ICP-MS (Supplementary Tab. 4). Paleoproterozoic, Mesoproterozoic and Neoproterozoic ages were identified on different scales and variable proportions in the group of analyzed samples (Tab. 5).

#### **3.4.1. Sample PF 21A (ortho-amphibolite)**

This sample comprises subrounded (Fig. 8a, 8b) to rounded (Fig. 8c) zircon grains of sedimentary origin, as well as igneous elongated prismatic grains (Fig. 8d). Zoning is typically metamorphic with representative Neoproterozoic core and massive border recrystallization (Fig. 8c). Xenocrysts with preserved igneous core and convolute zoning (Fig. 8b) and igneous grains with Neoproterozoic core and partially erased zoning indicate metamorphic reworking. The obtained ages are poorly representative. However, 10 ages were considered reliable and amongst them, some are Paleoproterozoic (2.4 to 2.0 Ga), some Mesoproterozoic (1.6 Ga) and two Neoproterozoic phases. One phase dated between 610 and 580 Ma, typical from the third Neoproterozoic period, is considered the second igneous event (I2). These ages are concordant to those obtained in the PF 21C and PF 20 samples. The other phase represents the ages of 570 to 540 Ma, which was also registered in the PF21C sample. This phase is associated with the thermal event (M2) related to the intrusion of the Caçapava Granite.

#### **3.4.2. Sample PF 21B (ortho-amphibolite)**

This ortho-amphibolite sample comprises partially fragmented xenocrysts (Fig. 8f) with erased igneous zoning and with recrystallization rims, which is often unzoned (Fig. 8e). The xenocryst illustrated in Fig. 8g shows igneous zoning of high U in the core and low U in the borders, corroded and fractured. The ages are predominantly Paleoproterozoic and range from 2.4 and 2.0 Ga in addition to two Mesoproterozoic (1.5 and 1.6 Ga) grains.

#### **3.4.3. Sample PF 21C (para-amphibolite)**

This para-amphibolite sample comprises typical euhedral prismatic igneous grains (Fig. 8i, 8l) as well as subrounded (Fig. 8j, 8k) and rounded sedimentary zircons. Internally, these grains present show zoning with an igneous core and metamorphic rim (Fig. 8j), erased zoning by reworking and

unzoned rims (Fig. 8i, 8l), convolute zoning with preserved igneous core, preserved metamorphic rims and a recrystallized grain with the growth of a new metamorphic zircon. Most of the ages are Neoproterozoic and are registered in four different phases.

The first one is the most representative, with ages between 780 and 730 Ma (Fig. 10a) which corresponds to the first igneous period (I1), as illustrated in the  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} \times 206\text{Pb}/^{235}\text{U}$  Concordia diagram (Fig. 10c). The second period is composed of ages that range from 710 to 670 Ma and is less representative, as illustrated in the histogram (Fig. 10b). It is represented in the Concordia diagram by the M1 symbol, which stands for the lower amphibolite facies regional metamorphism. The third period is registered in the range of ages from 610 to 580 Ma and is poorly representative with a few concordant and discordant ages (Fig. 10c). This period is considered to be the second igneous event (I2) during the Neoproterozoic. The fourth and last period exhibit ages from 570 to 540 Ma (Fig. 10c) which are associated with the thermal effect, or greenschist facies metamorphism (M2) related to the intrusion of the Caçapava Granite (Fig. 10b).

#### **3.4.4. Sample PF 21 (pelitic schist)**

Zircon grains in this sample commonly occur as subrounded prisms (Fig. 8m, 8n, 8o), similar to detrital grains, which is consistent with its mineralogical and chemical classification. It shows regular igneous zoning, but the unzoned rims indicate a metamorphic event (Fig. 8m), although sometimes the rims are fractured and recrystallized (Fig. 8n) or with convolute zoning and recrystallization (Fig. 8o). The thicker rims indicate the crystallization of new zircon that overgrow the inherited igneous or reworked grains. The core and rims show age intervals up to 500 Ma, which could be related to the common Pb loss or with inherited ages from other events during the Paleoproterozoic. The ages are mainly Paleoproterozoic with a peak from 2.4 and 2.5 Ga (Fig. 9a) and the ages from 2.5 and 2.3 Ga are concordant (Fig. 9b).

### 3.4.5. Sample PF 20 (magnesian schist)

The zircon grains from this sample comprise rounded xenocrysts with igneous zoning and unzoned recrystallized rims (Fig. 8p) as well as subhedral fragmented prismatic grains with igneous zoning, locally recrystallized or totally recrystallized forming new metamorphic zircon (Fig. 8q). A few ages were obtained (10), which range from the Paleoproterozoic (2.4 to 2.2 Ga), Mesoproterozoic (1.5 to 1.2 Ga) to the Neoproterozoic (610 to 580 Ma). The neoproterozoic ages are considered to be associated with the second igneous event (I2), as registered in the PF 21A and PF 21C samples.

### 3.4.6. Sample PF 11 (chloritite)

This sample was analyzed before the CL imaging and presented some problems in the image resolution and beam record. The zircon grains are mostly subrounded or rounded of sedimentary source. However, some grains with igneous zoning and rim recrystallization (Fig. 8r, 8s) and recrystallized metamorphic grains (Fig. 8t) occur as well. The main ages obtained are Mesoproterozoic, which are concordant from 1.5 to 1.7 Ga, as illustrated in the Concordia diagram ( $^{207}\text{U}/^{235}\text{Pb} \times 206^{\text{Pb}}/^{238}\text{U}$ ) (Fig. 9d).

Those ages show a peak at 1.6 Ma (Fig. 9c), show the similar results to those of the ortho-amphibolite (PF 21B) sample. It comprises a poorly representative interval for the Neoproterozoic that ranges from 950 to 850 Ma and was considered an inherited age. A period from 710 and 670 Ma was also identified, which corresponds to the second Neoproterozoic period in the PFC. These ages are concordant, similar to the pattern on the para-amphibolite sample (PF 21C) and represent the lower amphibolite facies metamorphic event (M1).



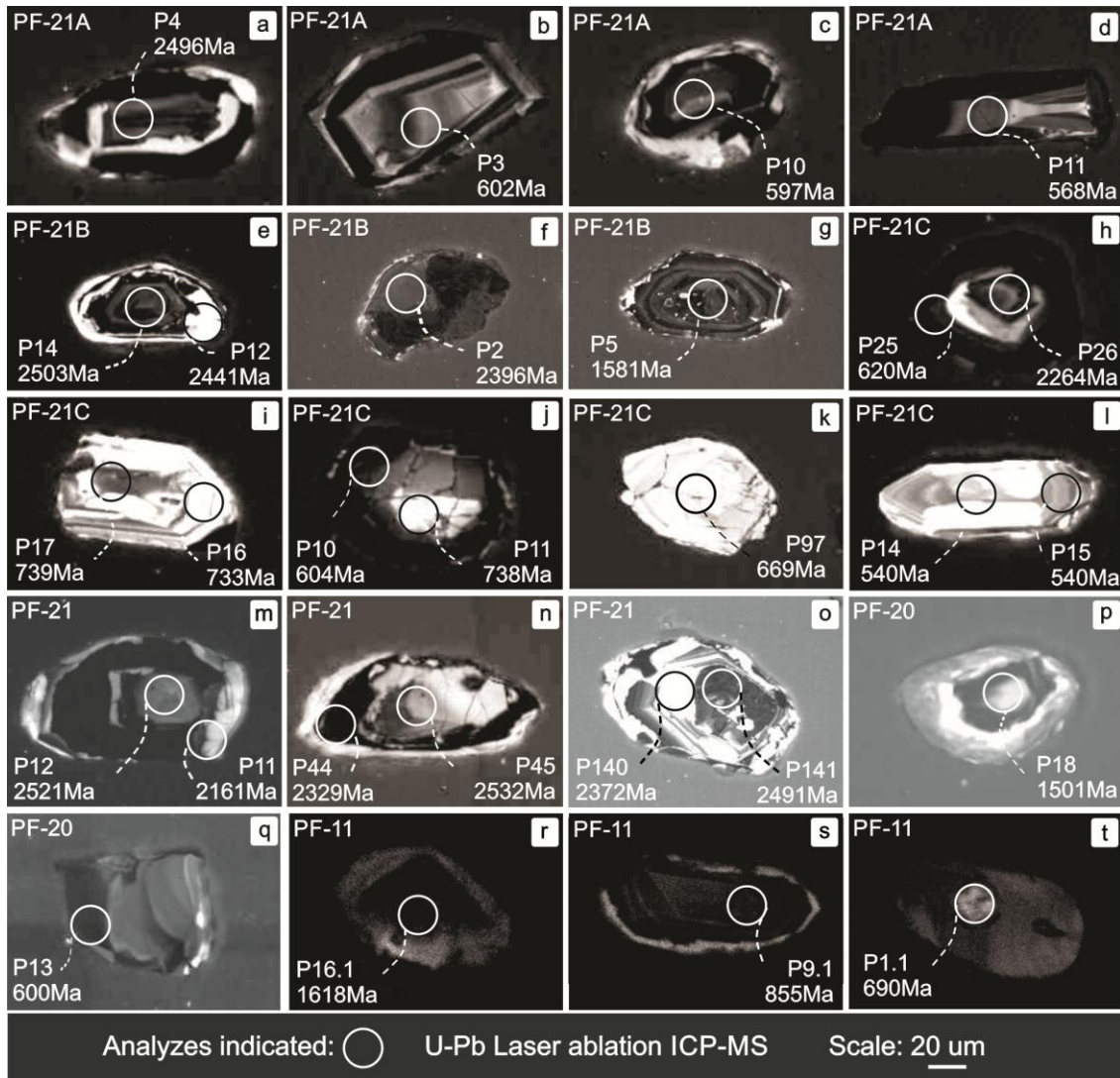


Figure 8: CL images of the analyzed zircon grains of the PFC. Ortho-amphibolites (a-g), para-amphibolite (h-l), pelitic schist (m-o), magnesian schist (p-q) and chloritite (r-t) samples. The LA-ICP-MS U-Pb ages are shown as white circles.

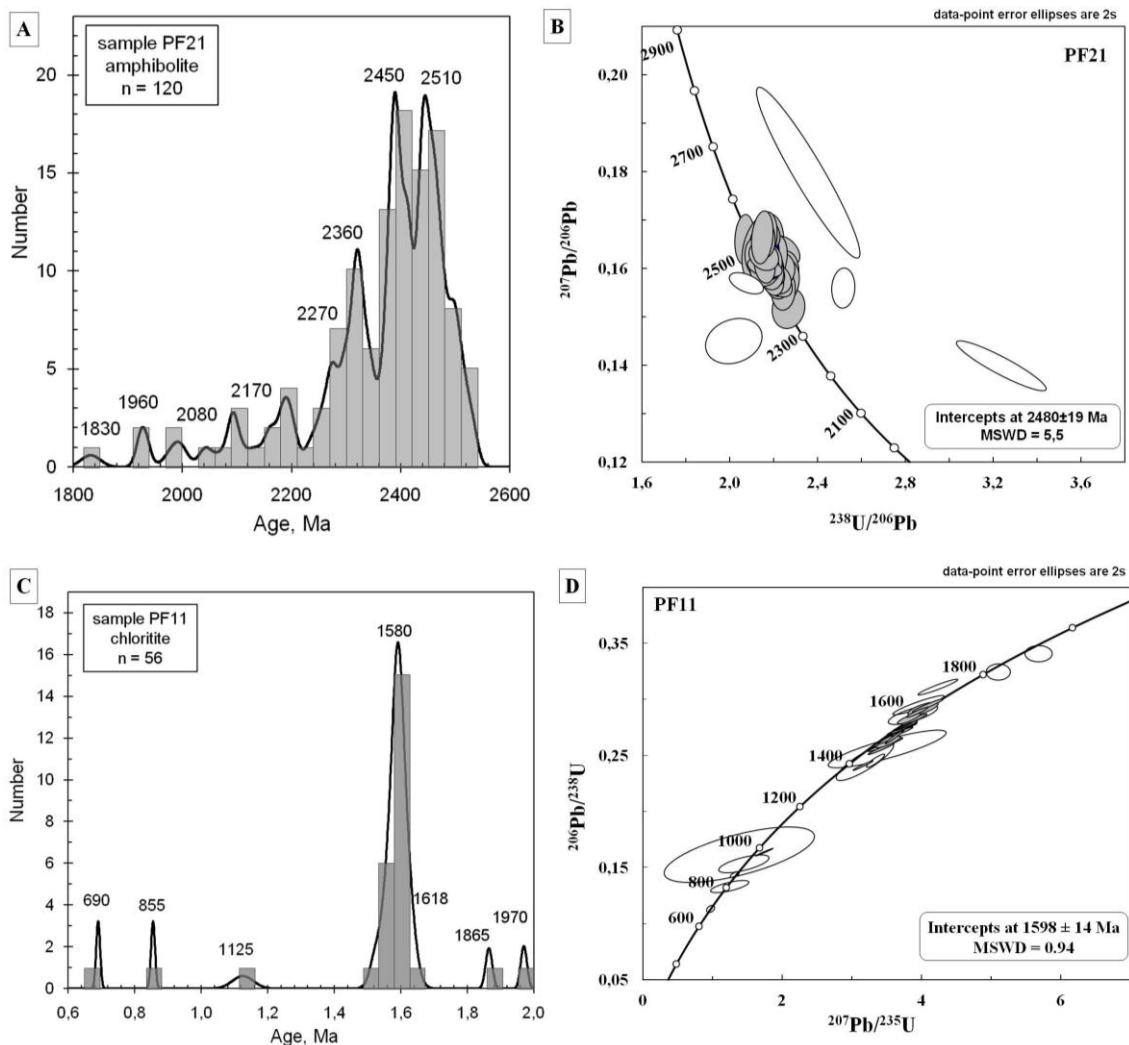


Figure 9: Histogram of the Paleoproterozoic ages of the carbonaceous pelitic schist (PF 21). Higher concentration of ages in the marked peaks of 2360, 2450 and 2510 Ma (without the analytic error) (A);  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  x  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  Concordia diagram of the PF 21 sample for the Paleoproterozoic concordant ages, with superior intercept age of  $2480 \pm 19$  Ma (B); Histogram of the Mesoproterozoic ages of the chloritite sample (PF11) with higher concentration in the marked peaks at 1580 (without the analytic error) (C);  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  x  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  Concordia diagram for the Mesoproterozoic concordant ages of the PF 11 sample, with superior intercept age at  $1598 \pm 14$  Ma (D)

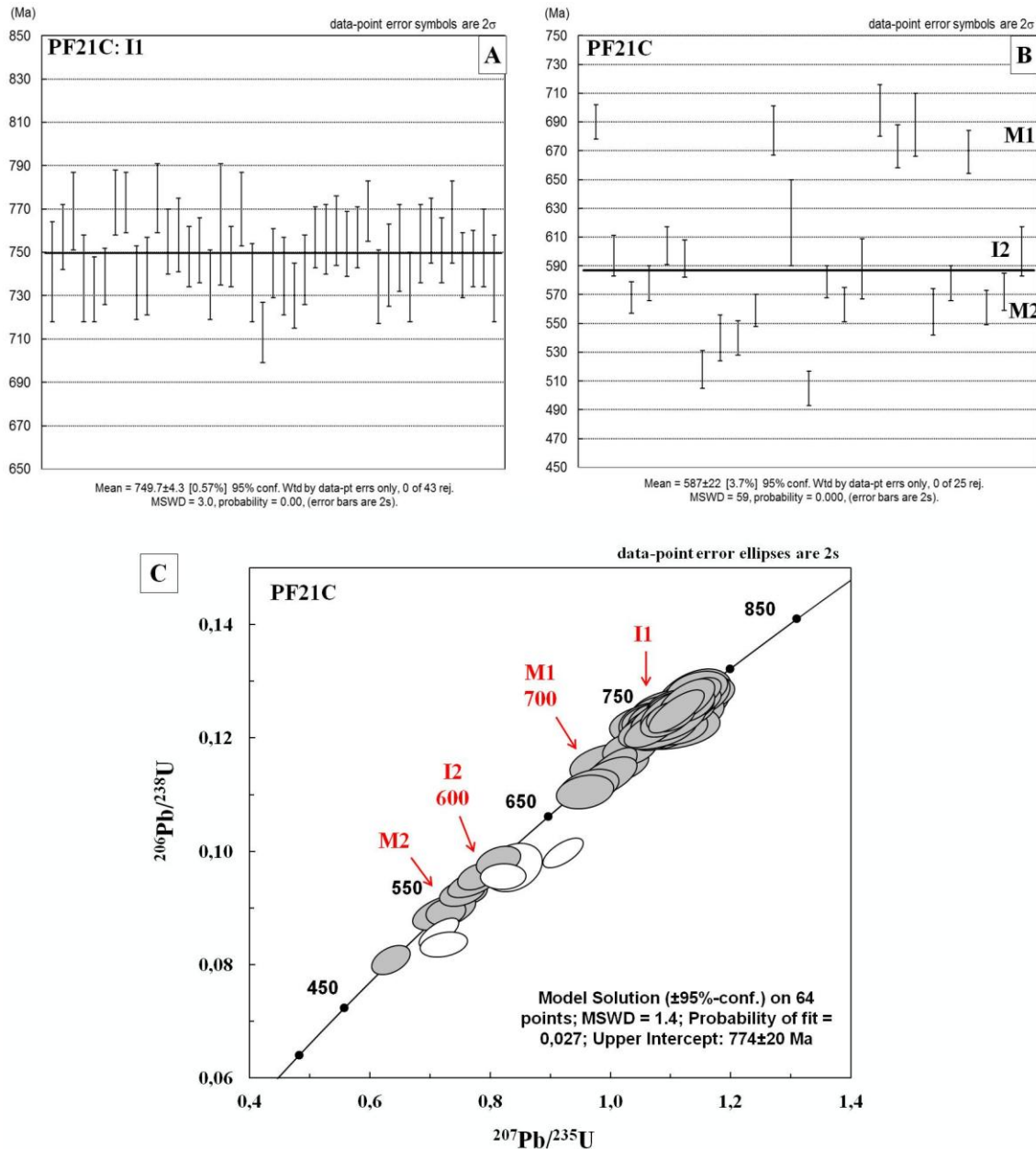


Figure 10: Representative diagrams of the PFC Neoproterozoic ages showing the I1 event, with calculated average at  $750 \pm 5$  Ma (A). Age interval diagram showing M1 from 710 to 670 Ma, I2 from 610 and 580 Ma and M2 from 570 and 540 Ma, with total calculated average at  $587 \pm 22$  Ma (B). Concordia plot of the Neoproterozoic ages of the PF21C sample. In detail, the respective events for the inherited ages of the regional igneous event (I1), the regional metamorphism (M1), the local igneous event (I2) and the contact metamorphism (M2) concomitant with the Caçapava Granite intrusion (C).

#### 4. Tectonic Model

The integration of previous and new geochronological data allows us to reformulate and update the tectonic model for the Passo Feio Complex unit. Considering the zircon provenance and rock association, we consider that the

formation of the PFC is very similar to the Porongos Complex, located in the Tijucas Terrane. Therefore, we propose that the Passo Feio Complex would be part of the Tijucas Terrane and is not part of the São Gabriel Terrane. Accordingly, the limit between the SGT and the TT would be located at the Andradas fault zone, located to the west of the Passo Feio Complex.

Several events occurred during the Neoproterozoic in an interval of 200 Ma. These events are concomitant with the metamorphic and deformational events of the area and were divided into three main stages (Fig. 11):

- The first stage (I) comprises the interval from 780 and 730 Ma (Fig. 11a), which includes the formation of Passo Feio and Porongos basins, both with passive margin characteristics. These basins could have started as the same basin that after faulting were separated into two microbasins close to each other. Both basins received detrital zircons from TTG and associated rocks, formed during the Passinho Arc development (880-700 Ma, Saalman et al., 2005). This event is considered to be a juvenile magmatic event in the SGT (I1). The first recognized subduction event (Leite et al., 1998) occurred during this period. Approximately at the same time, there is the formation of carbonate rocks with an estimated age of 770-730 Ma (Goulart et al., 2013).
- The second stage (II) is represented by the interval from 710 to 670 Ma (Fig. 11b) when the Passo Feio basin became an intra-arc basin and was affected by metamorphism, deformation and magmatic events related to orogenic processes of the TT and SGT (730-690 Ma). A second oceanic crust subduction event happened from 760 to 700 Ma when the Rio de la Plata craton continental margin collides with the Passinho Arc (Saalman et al., 2010). The Vila Nova/Cambaí Arc was formed to the east of the continental margin collision. The lower amphibolite facies metamorphic event occurred during this stage.
- The third stage (III) comprises the interval between 605 and 580 Ma (Fig. 11c) and is represented by large scale sinistral transcurrent lateral movements, mainly oriented parallel to the shear zones (SW-NE) and by the emplacement of synkinematic granitoids (Saalman et al., 2010). In addition, from 630 to 600 Ma, a large volume of granites was emplaced in the Pelotas Batholith, related to a shear zone after 600 Ma (Saalman et al., 2010). Yet, a late orogenic period

occurred from 630 to 580 Ma, where the basins were deformed, followed by extensional and post-tectonic unconsolidated sedimentary deposition processes with associated volcanism (Saalman et al., 2010). This stage includes the I2 phase, represented by dikes, sills and carbonatites intrusions (Cerva-Alves et al., 2017). The emplacement of the Caçapava Granite was a SGT magmatic event located in contact with the PFC (Fig. 11c) and related to the local activation of transcurrent shear zones at approximately  $562 \pm 8$  Ma (Remus, et al. 2000). This event is registered in the analysed samples and is associated with the greenschist facies metamorphic event (M2).

Table 5: Summary of the main age intervals obtained in this work and correlated events.

<b>Detrital Ages (Ma)</b>	<b>Probable sources areas</b>	<b>Magmatic Ages (Ma)</b>	<b>Metamorphic Ages (Ma)</b>	<b>Event</b>
2500 – 2400 2000	Neto Rodrigues Gneiss Granulitic Complex Santa Maria Chico			
1700 – 1500	Capivarita Anorthosite and Tupi Silveira Amphibolite			
850- 950	Cerro Mantiqueiras (Passinho Event)			
730 – 780	Vulcanic Arc Bossoroça and Diorites and TTG Cerro Mantiqueiras			Igneous Event 1
		605 – 580	710 – 670	Regional Metamorphism 1
			540 – 570	Igneous Event 2 Contact Metamorphism 2

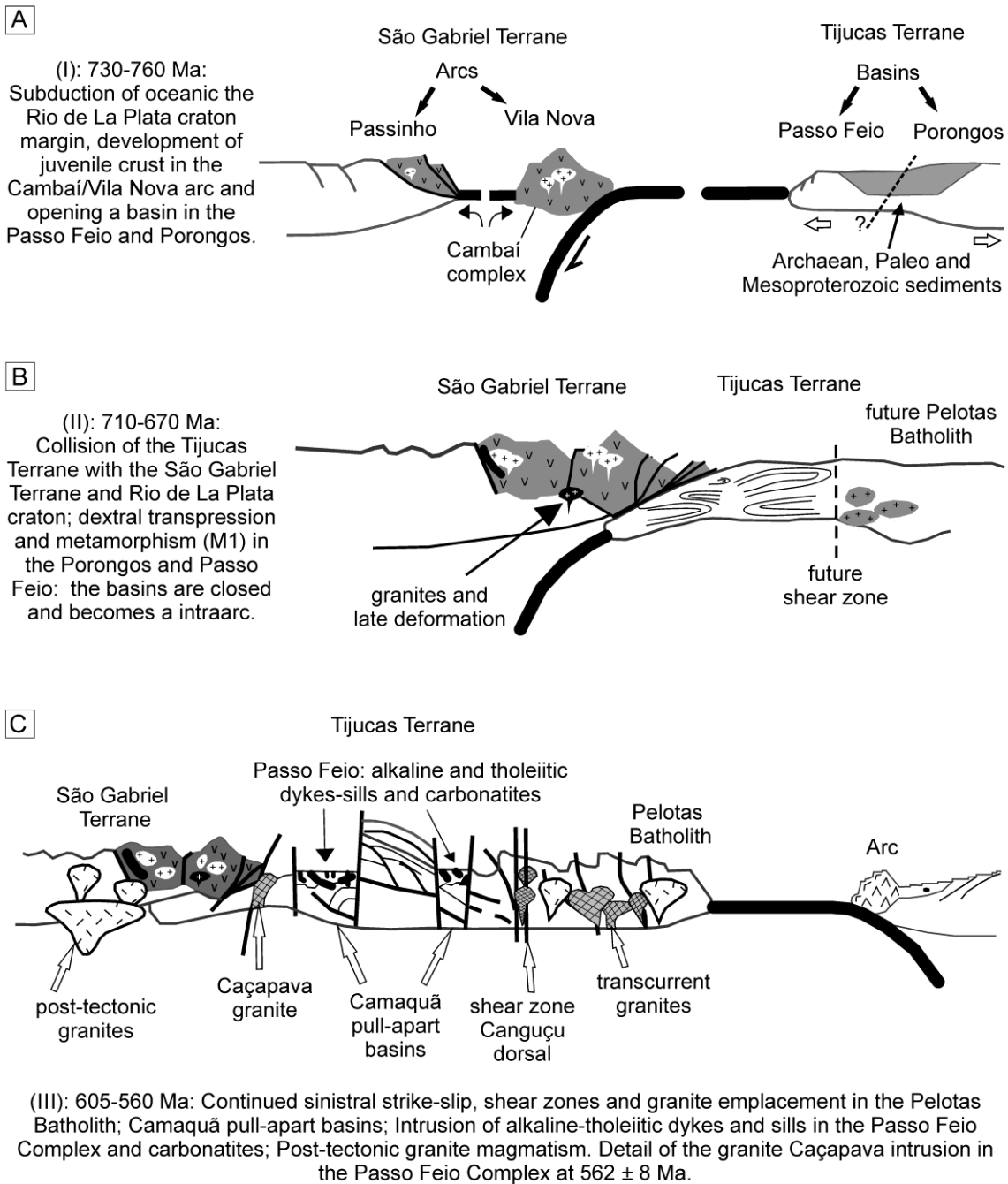


Figure 11: Tectonic model of 220 Ma during the Neoproterozoic for the Passo Feio Complex. Event I: opening of the Passo Feio Basin from 780 to 730 Ma (A); Event II: regional collisional movement and closure of the Passo Feio Basin from 710 to 670 Ma leading to an intra-arc basin, regional metamorphism (M1) and concomitant deformation (B); Event III: tholeiitic to alkaline magmatism as dikes, sills and carbonatite intrusions in the Passo Feio from 605 to 560 Ma with associated deformation and Caçapava Granite intrusion ( $562 \pm 8$  Ma, Remus et al., 2000), as well as contact metamorphism (M2) (C). Modified from Saalman et al. (2010).

## 5. Discussion

Geochemically, the results presented here can be compared to previous work of Bitencourt and Hartmann (1984a; 1984b), Reis et al. (2018) and Bicalho



et al. (2019). We observed similarities in the results from the amphibolites studied by Bicalho et al. (2019), which were chemically classified as basalts to andesitic basalts with tholeiitic affinity and some described as transitional affinity basalts to calc-alkaline basalts. Tectonically, the results of Bicalho et al. (2019) suggest that part of the amphibolites were formed after volcanic arc basalts or MORB.

The analyzed REE patterns of those samples are similar to ours, except for the positive Ba anomaly and the negative Nb pattern, which were not identified in our results. The studied chloritites are associated with ultramafic rocks and are classified as blackwall rocks. The REE content of the chloritites is not similar to those studied by Reis et al. (2018). Those authors focused on the study of the chloritites of a hydrothermal alteration zone of the Caçapava Granite which showed similar REE contents in the chloritites and the granite.

Regarding the geochronology of the PFC, the zircon grains of this complex (Tab. 5) are mostly inherited and show different cores and rims separated by irregular limits that truncate the internal zoning. The magnesian schist (PF 21) and para-amphibolite (PF 21C) samples are representative in quantitative terms, proportionally varying between the inherited ages from 2.5 to 2.0 Ga and inherited, igneous and metamorphic ages from 750 to 540 Ma. The ortho-amphibolite (PF 21A, PF 21B) and magnesian schist (PF 20) samples have smaller populations and variable ages. The chloritite sample (PF 11) exhibits the most representative Mesoproterozoic population from all samples.

The obtained ages from 2.5 to 2.2 Ga corroborate the correlation suggested by Remus et al. (2000) with the ages for the Neto Rodrigues gneiss (Remus et al., 1996). The ages of 2.0 Ga are concordant to those obtained for the Santa Maria Chico Granulitic Complex (Hartmann et al., 1999). We consider these Paleoproterozoic ages as the basement ages for the Passo Feio unit. The Mesoproterozoic ages obtained for the chloritite (PF 11) would indicate different protoliths for the inherited grains, such as the Capivarita anorthosite (Chemale Jr et al., 2011) and the Tupi Silveira amphibolite (Camozzato et al., 2013), as previously suggested by Lopes et al. (2015).

The Neoproterozoic ages (950 to 850 Ma) were also identified by Remus et al. (2000), which were considered discordant and a result of the partial

resetting of the zircon grains, as a response to the 700 Ma metamorphic event. The authors considered that the source of these inherited zircons were the diorites and tonalities of the Cerro Mantiqueiras (Leite et al., 1998). For the first igneous period (I1, 780-730 Ma), registered in the para-amphibolite (PF 21C) and magnesian schist (PF 20) samples, we attributed the inherited Neoproterozoic ages to regional igneous events. We correlate the diorites and TTG associations of the Cerro Mantiqueiras region (Leite et al., 1998) with the Bossoroca volcanic arc rocks (Remus et al., 1999). These latter authors suggested an extensional event with a possible opening of the Passo Feio basin at approximately 760 to 780 Ma. These ages were also presented by Lopes et al. (2015) and Gubert et al. (2016).

The period that is considered to be the first regional metamorphic event (M1), registered between 710 and 670 Ma in the para-amphibolite (PF 21C) and chloritite (PF 11) samples, can be correlated to the regional metamorphic event of the Campestre Formation at 700 Ma (Remus et al., 1999). At that period, the closure of the PFC basin occurs, characterized by the compressional tectonics and represented by the tangential deformation at 700 Ma (Remus et al., 2000).

The period considered as the second igneous event (I2), registered in the ages from 610 to 580 Ma in the para-amphibolite (PF 21C), ortho-amphibolite (PF 21C) and magnesian schist (PF 20) samples were previously described by Remus et al. (2000) but was considered to be results from Pb loss in the zircon grains. The Concordia age of  $603 \pm 5$  Ma, described by Cerva Alves et al. (2017) in the Picada dos Tocos carbonatite confirms a second igneous event (I2) during the Neoproterozoic in the PFC. Such ages could represent the dikes and sills intrusions in the metasedimentary rocks of the PFC during a local extensional deformational event that occurred shortly before the Caçapava Granite intrusion. The period related to the second metamorphic event (M2), at greenschist facies, occurs between 570 and 540 Ma, registered in the para-amphibolite (PF 21C) and ortho-amphibolite samples (PF 21A) and were attributed to the thermal effect of the Caçapava Granite syntectonic intrusion (Remus et al., 2000).

The detrital zircon patterns from PFC, presented different age distribution, reflecting a tectonic setting of a passive margin basin. The PFC basin evolves



into an arc and intra-arc basin, followed by its closure due to the continental collisions. Cawood et al. (2012) consider a passive margin basin when it is composed of sediments from collisional, extensional and intracratonic environments, which contains large proportions of Archean and Paleoproterozoic ages. The convergent margin basins exhibit a large amount of detrital zircon with ages similar to the sediment ages. The Archean basins comprise a unimodal distribution of detrital zircon that present the depositional ages of the strata. The back-arc basins exhibit an increase in the amount of the adjacent craton.

We propose a tectonic model for the PFC that started with a cycle of basin opening, with a significant zircon input from adjacent arcs, followed by the convergence that makes it an intra-arc basin. This basin registers the arc magmatism, metamorphism and sedimentation processes. Finally, this cycle ends with an extensional movement and transcurrent deformation that favored the development of new magmatic activity and its associated metamorphic processes.

## **6. Conclusions**

The studied zircon populations with ages between 2500 and 570 Ma show a wide variety of morphologies, internal microstructures, and information from the source area of the Passo Feio basin as well as the magmatism and tectonics related to the closure of this basin. The cathodoluminescence images and the LA-ICP-MS isotopic data revealed that the zircon grains comprise an internal signature of multiple geological events.

The ortho-amphibolites were classified as tholeiitic basalts of continental origin in a volcanic arc setting, and they can be isotopically correlated to the serpentinized and carbonated ultramafic rocks of the PFC. The magmatic ages of the dikes, sills, and alkaline to tholeiitic systems that intruded the Camaquã Basin and the PFC between the M1 and M2 events (ca. 605 and 580 Ma) are uncommon and were identified in carbonatite samples (Cerva-Alves et al., 2017).

The Mesoproterozoic ages obtained for the chloritite were identified by Lopes et al. (2015), which were considered uncommon ages for eastern Brazil and they correlated the detrital grains with source areas from the Rio de la Plata Craton in Argentina (Ramos et al., 2010). In summary, the Passo Feio basin began to form at approximately 800 Ma, first as a passive margin evolving to an arc and inter-arc basin with its closure related to a compressive tectonic setting linked to final collisional events at  $562 \pm 8$  Ma. It can be considered a long term basin, especially compared to other Brazilian marginal basins that have approximately 130 to 140 Ma duration.

Based on the geochronological data, we propose that the SGT limit should be positioned to the west of the PFC, shortening the SGT extent and expanding the Tijucas Terrane area. This research continues with the detailed geochemical and isotopic characterization of the serpentinites, soapstones, and carbonates of the PFC.

### **Acknowledgments**

The sincere thanks to the brazilian agencies CNPQ and CAPES for funding during this research. To the Federal Technological Institute of Switzerland (ETH), the Geosciences Institute of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) and the University of São Paulo (USP), for the infrastructure, access to laboratories and for obtaining datas to this research. And the acknowledgment of the importance of the colleagues and technicians staff so that this research could be accomplished from the field stage, sample preparation, laboratory analysis, data interpretation and text review, in particular, Denise Canarim; Marcos Bicca; Andrea Galli; Italo Payacán; Juliana Pertille; Carolina Leandro; Marilia Zimmermann; Gabriel Monaco; Victor Bicalho; Giuliano Zanette and Dijeane Rigo.

## References

- Bicalho, V. S., Remus, M.V.D., Dani, N. 2019. Geochemistry, metamorphic evolution and tectonic significance of metabasites from Caçapava do Sul, southern Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, 49, 2317-4889.
- Bitencourt, M. F., 1983. Geologia, petrologia e estrutura dos metamorfitos da região de Caçapava do Sul, RS. Master's thesis (unpublished), Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 161p.
- Bitencourt, M. F., Hartmann L. A. 1984a. Reconhecimento geoquímico dos xistos magnesianos da região do Passo Feio, Caçapava do Sul-RS, in: *Anais do 33º Congresso Brasileiro de Geologia*, 6, pp. 2607-2614.
- Bitencourt, M. F., Hartmann L. A. 1984b. Geoquímica das rochas anfíbolíticas da região de Caçapava do Sul, Parte I: Caracterização geológica e petrográfica, elementos maiores e menores, in: *Anais do 33º Congresso Brasileiro de Geologia*, 9, pp. 4253-4265.
- Bortolotto, O. J. 1987. Petrografia dos mármore de Caçapava do Sul, RS. *Ciência e Natura*, Santa Maria, 9, pp. 37-65.
- Camozzato, E., Philipp, R. P., Chemale Jr., F. 2013. Idades Estaterianas e Calimianas no Domo da Vigia: Complexos Vigia e Porongos, Metagranito Seival e Anfíbolito Tupi Silveira, Bagé, RS. *Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos 14th*, Chapada dos Guimarães, Mato Grosso Brazil, pp. 1-4.
- Carvalho, P. F. 1932. Reconhecimento Geológico do Estado do Rio Grande do Sul. *Inst. Geol. Min. do Brasil*, Rio de Janeiro, 66, pp.1-72.
- Cawood, P. A., Hawkesworth, C. J., Dhuime, B. 2012. Detrital zircon record and tectonic setting. *Geology*, 40, 10, 875-878.
- Cerva-Alves, T., Remus, M. V. D., Dani, N., Basei, M. A. S. 2017. Integrated field, mineralogical and geochemical characteristics of Caçapava do Sul alvikite and beforite intrusions: A new Ediacaran carbonatite complex in southernmost Brazil. *Ore Geology Reviews*, 88, pp. 352-369.
- Chemale, Jr. F. 2000. Evolução geológica do Escudo Sulrio-grandense, in: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds.), *Geologia do Rio Grande do Sul*. CIGO/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, pp. 13-52.
- Chemale, Jr. F. Philipp, R. P., Dussin, I., Formoso, M. L. L., Kawashita, K., Berttotti, A. L. 2011. Lu-Hf and U-Pb age determination of Capivarita Anorthosite in the Dom Feliciano belt, Brazil. *Precambrian Res.* 186, pp. 117-126.

Cordani, U. G., Halpern, M. Berenholc, M. 1974. Comentários sobre as determinações geocronológicas na Folha Porto Alegre. Carta Geológica do Brasil ao Milonésimo, texto explicativo das Folhas Porto Alegre e Lagoa Mirim, DNPM, Brasília, pp. 70-84.

Fernandes, L. A. D., Tommasi, A., Porcher, C. C. 1992. Deformation patterns in the southern Brazilian branch of the Dom Feliciano Belt. *J. South Am. Earth Sci.*, 5, 77-96.

Floyd, P. A., Winchester, J. A. 1975. Magma type and tectelements. *Earth and Planetary Science Letters*, 27, pp. 211-218.

Fragoso-Cesar, R. 1991. Tectônica de Placas no Ciclo Brasileiro: as orogenias dos cinturões Dom Feliciano e Ribeira no Rio Grande do Sul. PhD. Thesis, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 366p.

Gõni, J. C., Goso, H., Issler, R. S. 1962. Estratigrafia e Geologia Econômica do Pré-Cambriano e Eo-Pa1eozóico Uruguaio e Su1-Riograndense. *Avulso Esc. Geol*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 3, pp. 1-105.

Goulart, R. V., Remus, M. V. D., Reis, R. S. 2013. Composição isotópica de Sr, C e O e geoquímica de ETRs das rochas carbonáticas do Bloco São Gabriel, Rio Grande do Sul. *Pesquisas em Geociências*, 40, 75-97.

Gubert, M. L., Philipp, R. P., Basei, M. A. S. 2016. The Bossoroca Complex, São Gabriel Terrane, Dom Feliciano Belt, southernmost Brazil: U-Pb geochronology and tectonic implications for the neoproterozoic São Gabriel Arc. *Journal of South American Earth Sciences*, 70, pp. 1-17.

Hartmann, L. A. 1998. Deepest exposed crust of Brazil-geochemistry of Paleoproterozoic depleted Santa Maria Chico Granulites. *Gondwana Research*, 3-4, pp. 331-341.

Hartmann, L. A., Remus, M. V. D. 2000. Origem e Evolução das Rochas Ultramáficas do Rio Grande do Sul desde o Arqueano até o Cambriano, in: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds.), *Geologia do Rio Grande do Sul*. CIGO/UFRS, Porto Alegre, pp. 53-78.

Hartmann, L. A., Tindle, A., Bitencourt, M. F. 1990. O metamorfismo de fácies anfíbolito no complexo Passo Feio, RS, com base em química dos minerais. *Pesquisas*, 17, pp. 62-71.

Hartmann, L. A., Porcher, C. C., Remus, M. V. D., 2000. Evolução das rochas metamórficas do Rio Grande do Sul, in: Holz M., De Ros, L.F. (Eds.), *Geologia do Rio Grande do Sul*. CIGO/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, pp. 79-118.

- Hartmann, L. A., Chemale, Jr. F., Philipp, R. P. 2007. Evolução Geotectônica do Rio Grande do Sul no Pré-Cambriano, in: Iannuzzi, R., Frantz, J.C. (Eds.). 50 anos de Geologia, Instituto de Geociências, Porto Alegre, pp. 97-123.
- Hartmann, L. A., Lopes, W .R., Savian, J. F. 2016, Integrated evaluation of the geology, aerogamaspectrometry and aeromagnetometry of the Sul-Riograndense Shield, southernmost Brazil: Anais Da Academia Brasileira De Ciências, 88, pp. 75–92.
- Hartmann, L. A., Leite, J. A. D., McNaughton, N. J., Santos, J. O. S., 1999. Deepest exposed crust of Brazil-SHRIMP establishes three events. *Geology*, 27, pp. 947–950.
- Hartmann, L. A., Santos, J. O. S., Leite, J. A. D., Porcher, C. C., McNaughton, N. J. 2003. Metamorphic evolution and U-Pb zircon SHRIMP geochronology of the Belizário ultramafic amphibolite, Encantadas Complex, southernmost Brazil: Anais da Academia Brasileira de Ciências, 75, pp. 393–403.
- Jaffey, A. H., Flynn, K. F., Glendenin, L. E., Bentley, W. C., Essling, A. M. 1971. Precision measurements of half-lives and specific activities of  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$ . *Physical Reviews*, 4, pp. 1889-1906.
- Jost, H., Hartmann, L. A. 1984. Província Mantiqueira-Setor Meridional, in: Almeida, F.F.M., Hasui, Y. (Eds.), O Pré-Cambriano do Brasil. Edgard Blucher, São Paulo, pp. 345-368.
- Kosler, J., Fonneland, H., Sylvester, P., Tubrett, M., Pedersen, R. B. 2002. U-Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies—a comparison of laser ablation ICM PS and SIMS techniques. *Chem. Geol.*, 182, 605–618.
- Leinz, V., Barbosa, A. F., Teixeira, E. 1941. Mapa Geológico Caçapava-Lavras. Boletim 90. Secretaria da Agricultura, Indústria e Comércio-RS. 39p.
- Leite, J. A. D., Hartmann, L. A., McNaughton, N. J., Chemale Jr, F. 1998. SHRIMP U/Pb zircon geochronology of Neoproterozoic juvenile and crustal-reworked terranes in southernmost Brazil. *International Geology Reviews*, 40, 688–705.
- Lopes, C. G., Pimentel, M. M., Philipp, R. P., Gruber, L., Armstrong, R., Junges, S. 2015. Provenance of the Passo Feio Complex, Dom Feliciano Belt: implications for the age of supracrustal rocks of the São Gabriel Arc, southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 58, pp. 9-17.
- Ludwig, K. R. 2008. Isoplot/Ex 3.70. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronological Center, Berkely, Special publication, 4, 76 pp.

Meschede, M. 1986. A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chemical Geology*, 56, pp. 207-218.

Nardi, L. V. S., Bitencourt, M. F. A. S. 1989. Geologia, Petrologia e Geoquímica do Complexo Granítico de Caçapava do Sul, RS. *Revista Brasileira de Geociências*, 19, pp. 153-169.

Pearce, J. A. 1983. The role of subcontinental lithosphere in magma genesis at destructive plate margins, in: Hawkesworth, C.J., Norry, M.J. (Eds.), *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*. Shiva Publications, Nantwich, pp. 230-4.

Pearce, J. A., Cann J. R. 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth and Planetary Science Letters*, 19, pp. 290-300.

Pertille, J., Hartmann, L. A., Philipp, R. P., Petry, T. S., and Lana, C. C., 2015. Origin of the Ediacaran Porongos Group, Dom Feliciano Belt, southern Brazilian Shield, with emphasis on whole rock and detrital zircon geochemistry and U-Pb, Lu Hf isotopes: *Journal of South American Earth Sciences*, 64, pp. 69–93.

Philipp, R. P., Pimentel, M. M., Chemale Jr., F. 2016. Tectonic evolution of the Dom Feliciano Belt in southern Brazil: Geological relationships and U-Pb geochronology. *Brazilian J.Geol.*, 46, pp. 83-104.

Philipp, R. P., Pimentel, M. M., Basei, M. A. S. 2018. The Tectonic Evolution of the São Gabriel Terrane, Dom Feliciano Belt, Southern Brazil: The Closure of the Charrua Ocean. part of Springer Nature, Siegesmund (Eds.), *Geology of Southwest Gondwana, Regional Geology Reviews*, pp. 243-265.

Ramos, V. A., Vujovich, G., Martino, R., Otamendi, J. 2010. Pampia: a large cratonic block missing in the Rodinia supercontinent. *J. Geodyn.* 50, 243-255.

Reis, R. S., Remus, M. V. D., Dani, N., Anzolin, H. M. 2018. Chloritic alteration in the east flank of the Caçapava Granite, RS: metasomatic evolution and associated Cu-Fe sulfides. *Geol. USP, Sér. cient.*, São Paulo, 17, pp. 1-79.

Remus, M. V. D., Hartmann, L. A., Ribeiro, M. 1991. Nota sobre a geologia dos metamorfitos de pressão intermediária e granitóides associados da região de Pinheiro Machado/RS. *Acta Geol. Leopoldensia*, 34, pp. 175-190.

Remus, M. V. D., McNaughton, N. J., Hartmann, L. A., Groves, D. I. 1996. SHRIMP U/Pb zircon dating at 2448 Ma of the oldest igneous rock in Southern Brazil: Identification of the westernmost border of the Dom Feliciano Belt, in: *Symposium on Archaean Terranes of the South American Plataform, Abstracts*, pp. 67-70.

Remus, M. V. D., Hartmann, L. A., McNaughton, N. J., Groves, D. I., Fletcher, I. R. 2000. The link between hydrothermal epigenetic copper mineralization and

the Caçapava Granite of the Brasiliano Cycle in southern Brazil. *J. South Am. Earth Sci.* 13, pp. 191-216.

Remus, M. V. D., McNaughton, N. J., Hartmann, L. A., Koppe, J. C., Fletcher, I. R., Groves, D. I., Pinto, V. M. 1999. Gold in the Neoproterozoic juvenile Bossoroca volcanic arc of southernmost Brazil, isotopic constraints on timing and sources. *Journal of South American Earth Sciences*, 12, pp. 349-366.

Ribeiro, M. 1970. Geologia da Folha Bom Jardim: Rio Grande do Sul – Brasil, in: *Boletim de Divisão de Geologia e Mineralogia, Brasília*, 247, pp. 1-142.

Ribeiro, M., Bocchi, P. R., Figueiredo Filho, P. M., Tessari, R. I. 1966. Geologia da quadrícula de Caçapava do Sul, RS, Brasil. *Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, DPM-DNPM*, pp. 127-232.

Saalmann, K., Hartmann, L. A., Remus, M. V. D., Koester, E., Conceição, R. V., 2005. Sm-Nd isotope geochemistry of metamorphic volcano-sedimentary successions in the São Gabriel Block, southernmost Brazil: evidence for the existence of juvenile Neoproterozoic oceanic crust to the east of the Rio de la Plata craton. *Precambrian Research*, 136, pp. 159–175.

Saalmann, K., Remus, M.V.D., and Hartmann, L.A. 2006. Tectonic evolution of the Neoproterozoic São Gabriel block, southern Brazil: Constraints on Brasiliano orogenic evolution of the Rio de la Plata cratonic margin. *Journal of South American Earth Sciences* 21: 204–227

Saalmann, K., Gerdes, A., Lahaye, Y., Hartmann, L. A., Remus, M. V. D., Laufer, A. 2010. Multiple accretion at eastern margin of The Rio de La Plata craton, the prolonged Brasiliano orogeny in southernmost Brazil. *Int. J. Earth Sci.* 100, 355-378

Saalmann, K., Gerdes, A., Lahaye, Y., Hartmann, L. A., Remus, M. V. D., and Laüfer, A. 2011, Multiple accretion at the eastern margin of the Rio de la Plata craton: The prolonged Brasiliano orogeny in southernmost Brazil: *International Journal Earth Sciences*, 100, pp. 355–378.

Sartori, P. L. P., Kawashita, K. 1989. Petrologia e Geocronologia do stock granítico Santos Ferreira e sua correlação com o Batólito de Caçapava do Sul, RS. *Acta Geológica Leopoldensia, Estudos Tecnológicos*, XII, 5, pp. 131-141.

Silva Filho, B. C. 1984. Geology of the ployphase deformed Precambrian terrane of the Vila Nova region, State of Rio Grande do Sul, southern Brazil. Part I: petrogenesis. *Acta Geol. Leopold.*, 27, 35-152.

Silva Filho, B. C., Matsdorf, M. 1987. Análise estrutural dos metamorfitos da borda oeste do granito Caçapava, Caçapava do Sul: Implicações locais e regionais, in: *SIMP. Sul-Bras.Geol.*, SBG, Curitiba, 3, pp.197-222.

Shervais, J. W. 1982. Ti–V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas. *Earth and Planetary Science Letters* 59, pp. 101-118.

Soliani, E. Jr. 1986. Os dados geocronológicos do Escudo Sul-riograndense e suas implicações de ordem geotectônica. PhD thesis, University of São Paulo, São Paulo, Brazil, 425p.

Tickyj, H., Hartmann, L. A., Vasconcellos, M. A. Z., Philipp, R. P., Remus, M. V. D. 2004. Electron microprobe dating of monazite substantiates ages of major geological events in the southern Brazilian Shield. *J. South Am. Earth Sci.* 16, pp. 699-713.

Thompson, R. N., Dickin, A. P., Gibson, I. L., Morrison, M. A. 1982. Elemental fingerprints of isotopic contamination of Hebridean Palaeocene mantle-derived magmas by Archaean sial. *Contr. Miner. Petrol.* 79, pp. 159-68.

UFRGS, Universidade federal do Rio Grande do Sul, 1998. Proj. Caçapava do Sul: mapeamento geológico 1, 25.000 1998.

Winchester, J. A., Floyd, P. A. 1976. Geochemical magma type discrimination: application to altered and metamorphosed basic igneous rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 28, pp. 459-469.

Winchester, J. A., Floyd, P. A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, 20, pp. 325-343.



Supporting Information for:  
**Zircon age as a tool to limit old terranes in Southern Brazilian Shield**

Table 3: Chemical analysis of the amphibolites, chloritites and schists. Weight percent oxides (wt%) and trace elements (ppm).

Sample name	Mg Schists	Pelitic	Amphibolites			Chloritites			
	PF20	PF21	PF21A	PF21B	PF21C	PF11	PF23A	MT01B	UM12
SiO <sub>2</sub>	43.40	61.52	50.56	50.60	58.13	30.73	28.17	28.56	27.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.05	14.45	11.48	11.68	16.14	15.33	15.99	14.43	16.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.33	7.25	10.34	10.28	7.95	8.44	14.94	12.05	16.14
MgO	20.16	3.66	12.18	11.78	4.43	31.70	28.41	26.98	26.89
CaO	7.03	3.33	10.20	10.29	6.07	0.09	0.09	0.14	0.14
Na <sub>2</sub> O	0.47	3.66	2.07	2.14	3.85	0.00	0.02	0.01	0.02
K <sub>2</sub> O	0.03	2.47	0.13	0.30	0.50	0.01	0.01	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	0.57	0.70	0.65	0.66	0.77	1.16	1.02	1.05	1.63
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.24	0.17	0.18	0.14	0.08	0.07	0.06	0.12
MnO	0.17	0.07	0.18	0.18	0.17	0.10	0.18	0.14	0.18
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.03	0.10	0.09	0.02	0.03	0.12	0.08	0.02
NiO	0.11	0.01	0.04	0.04	0.01	0.03	0.08	0.12	0.04
LOI	5.03	1.68	1.51	1.48	1.42	11.72	10.79	16.19	10.55
Sum	99.81	99.08	99.62	99.71	99.59	99.41	99.88	99.80	99.67
Ba	27.8	1104	46.5	71.6	235.7	24	22.5	29.8	40.3
Ce	59.4	100	10.1	8.1	25.5	3.4	26.2	38.3	39
Co	87.9	24	48.4	49.1	27.1	67.4	88.3	98.2	88.6
Cr	2603.8	179.7	705.7	651.3	111.8	229.6	927.5	641.4	124
Cu	138.8	70.7	61.3	53.8	51.4	3.7	8.8	12.1	6.4
Ga	14.1	19	15.9	14.6	20.1	10	19	18.2	17.4
Hf	2.5	6.1	8.3	2.6	5.7	6.3	4.7	6.4	6.5
La	7.0	45.6	0.0	4.2	11.1	0.0	0.0	7.6	0.0
Nb	6.9	6.0	6.9	5.6	5.4	1.2	3.3	4.8	6.6
Nd	18.2	37.7	7.5	21.7	19.4	6.2	21.7	15.2	23.2
Ni	932	91.2	290.2	283.3	42.7	275.8	671	1147.2	388.4
Pb	63.4	72.9	69.2	64.6	70.3	52.1	56.7	53.5	53.6
Rb	4.1	73.8	1.9	7.5	10.3	2.4	3.7	4.3	4.4
Sc	23.3	15.4	37.3	36.9	25.7	50.9	49.1	32.4	60.1
Sr	23.6	482.9	350.2	328.2	568.9	9.5	6.5	7.0	6.6
Th	35.9	39.2	40.6	36.7	36	26.6	30.6	33	34.7
U	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V	178.7	114	228.2	222.7	188.2	217.6	307	207	356.3
W	3.0	1.1	2.6	5.9	1.7	4.5	2.0	0.0	8.7
Y	12.6	15	19.3	18.3	16.4	19	30.1	3.1	38.1
Zn	92	77.6	79.8	79.2	78.3	79.7	196.2	114.3	117.4
Zr	50.3	167.9	53.9	52.1	85.6	75.2	73.3	83.9	116.7

Table 4: Zircon LA-ICP-MS U-Pb geochronological data from the Passo Feio Complex.

Sample analysis	Isotopic Ratios ( $\pm 1\sigma$ errors)			Age ( $\pm 2\sigma$ errors) Ma			Pb total%	Th ppm	U ppm	Th/U ppm	Con. 206/238 207/235(%)
	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$					
PF21-1	0.464(0.014)	10.19(0.360)	0.161(0.002)	2455(61)	2456(35)	2468(19)	0.00	286	801	0.36	99.96
PF21-2	0.424(0.007)	9.357(0.260)	0.160(0.002)	2278(34)	2372(26)	2458(18)	0.00	41.2	128	0.32	96.02
PF21-3	0.470(0.009)	10.57(0.310)	0.164(0.003)	2484(41)	2485(27)	2494(27)	0.00	51.8	110	0.47	99.96
PF21-4	0.428(0.007)	9.339(0.250)	0.159(0.002)	2299(34)	2371(25)	2443(16)	0.00	49.5	512	0.10	96.95
PF21-5	0.466(0.017)	10.48(0.470)	0.163(0.003)	2465(75)	2482(39)	2485(28)	0.00	82.3	117	0.70	99.32
PF21-7	0.323(0.006)	6.588(0.190)	0.148(0.002)	1806(31)	2059(26)	2324(20)	0.00	29.9	259	0.12	87.71
PF21-8	0.358(0.009)	7.100(0.240)	0.144(0.002)	1972(40)	2123(31)	2273(19)	0.00	276	1476	0.19	92.89
PF21-9	0.287(0.007)	4.980(0.180)	0.126(0.002)	1625(33)	1810(30)	2042(24)	0.00	290	1742	0.17	89.78
PF21-10	0.383(0.008)	7.810(0.230)	0.148(0.002)	2088(35)	2208(27)	2322(17)	0.00	287	2223	0.13	94.57
PF21-11	0.311(0.006)	5.804(0.170)	0.135(0.002)	1746(27)	1947(25)	2161(19)	0.00	142	998	0.14	89.68
PF21-12	0.467(0.009)	10.66(0.320)	0.167(0.003)	2469(39)	2493(28)	2521(30)	0.00	36.0	64.8	0.56	99.04
PF21-13	0.297(0.011)	5.830(0.290)	0.144(0.002)	1669(55)	1949(43)	2269(22)	0.00	22.0	33.9	518	85.63
PF21-14	0.455(0.010)	10.10(0.300)	0.161(0.003)	2417(46)	2443(28)	2463(31)	0.00	31.0	95.1	130	98.94
PF21-15	0.344(0.012)	7.280(0.300)	0.155(0.002)	1902(59)	2142(36)	2402(19)	0.00	12.6	234	0.05	88.80
PF21-16	0.485(0.009)	11.05(0.330)	0.165(0.002)	2553(37)	2527(27)	2511(24)	0.00	15.5	34.7	0.45	101.03
PF21-17	0.353(0.007)	7.395(0.210)	0.153(0.002)	1946(34)	2159(25)	2378(24)	0.00	5.54	55.5	0.10	90.13
PF21-18	0.386(0.007)	8.341(0.240)	0.157(0.002)	2104(33)	2268(26)	2427(21)	0.00	67.4	92.2	0.73	92.77
PF21-19	0.332(0.010)	6.280(0.250)	0.137(0.002)	1846(46)	2005(34)	2182(21)	0.00	39.7	476	0.08	92.07
PF21-20	0.309(0.016)	5.910(0.480)	0.134(0.004)	1724(78)	1898(71)	2117(55)	0.00	626	1330	0.47	90.83
PF21-21	0.568(0.030)	12.24(0.690)	0.158(0.002)	2900(120)	2614(51)	2432(20)	0.00	0.45	66	0.01	110.94
PF21-22	0.462(0.008)	10.58(0.290)	0.166(0.002)	2449(35)	2487(25)	2518(18)	0.00	204.4	164.5	1.24	98.46
PF21-23	0.325(0.007)	6.950(0.210)	0.155(0.002)	1813(33)	2106(26)	2401(19)	0.00	7.7	181.5	0.04	86.09
PF21-24	0.465(0.009)	10.48(0.290)	0.164(0.002)	2461(38)	2478(26)	2500(21)	0.00	431	313.7	1.37	99.33
PF21-25	0.532(0.011)	11.69(0.350)	0.160(0.002)	2748(47)	2583(29)	2454(22)	0.00	21.65	33.2	0.65	106.39
PF21-26	0.460(0.008)	10.24(0.290)	0.162(0.002)	2439(35)	2458(25)	2478(23)	0.00	25.8	33.3	0.77	99.24
PF21-27	0.450(0.009)	9.895(0.270)	0.161(0.002)	2396(38)	2425(25)	2464(19)	0.00	77.4	365.1	0.21	98.82
PF21-28	0.242(0.005)	4.430(0.150)	0.133(0.002)	1400(28)	1714(27)	2136(20)	0.00	5.16	368.6	0.01	81.68
PF21-29	0.465(0.009)	10.48(0.300)	0.164(0.002)	2462(39)	2480(28)	2497(17)	0.00	140	124.6	1.12	99.27
PF21-30	0.468(0.013)	10.45(0.370)	0.162(0.002)	2474(56)	2469(33)	2473(19)	0.00	47.2	83	0.57	100.20
PF21-31	0.473(0.010)	10.58(0.360)	0.166(0.004)	2496(46)	2486(32)	2512(35)	0.00	21.95	24.7	0.89	100.40
PF21-32	0.390(0.007)	8.279(0.220)	0.154(0.002)	2123(30)	2261(25)	2392(17)	0.00	31.95	332	0.10	93.88
PF21-33	0.399(0.007)	8.439(0.230)	0.154(0.002)	2162(32)	2278(25)	2490(17)	0.00	130.6	973	0.13	94.89
PF21-34	0.330(0.010)	6.450(0.270)	0.141(0.002)	1836(48)	2032(36)	2235(21)	0.00	129.4	742	0.17	90.35
PF21-35	0.274(0.009)	4.270(0.220)	0.113(0.002)	1558(43)	1679(43)	1832(36)	0.00	96	1018	0.09	92.79
PF21-36	0.465(0.012)	10.37(0.340)	0.161(0.002)	2460(51)	2472(30)	2463(20)	0.00	77.7	115.1	0.68	99.51
PF21-37	0.483(0.015)	10.39(0.400)	0.155(0.002)	2532(65)	2466(35)	2401(20)	0.00	44.4	570	0.08	102.68
PF21-38	0.410(0.007)	8.627(0.240)	0.153(0.002)	2214(33)	2299(25)	2384(18)	0.00	120.6	639	0.19	96.31
PF21-39	0.435(0.007)	9.498(0.250)	0.159(0.002)	2326(33)	2387(25)	2441(16)	0.00	139.3	639	0.20	97.44
PF21-40	0.469(0.008)	10.49(0.300)	0.163(0.002)	2480(37)	2478(26)	2485(22)	0.00	46.2	87.2	0.53	100.08
PF21-41	0.398(0.007)	8.502(0.230)	0.155(0.002)	2158(32)	2286(24)	2400(19)	0.00	54.8	169.5	0.32	94.38
PF21-42	0.444(0.010)	9.960(0.310)	0.163(0.002)	2365(43)	2428(30)	2489(19)	0.00	177	204	0.87	97.41
PF21-43	0.467(0.013)	10.14(0.390)	0.158(0.002)	2468(57)	2443(36)	2432(21)	0.00	306	612	0.50	101.02
PF21-44	0.400(0.007)	8.198(0.220)	0.149(0.002)	2168(32)	2254(24)	2330(17)	0.00	49.75	2444	0.02	96.20
PF21-45	0.461(0.009)	10.59(0.310)	0.168(0.002)	2441(41)	2487(27)	2533(18)	0.00	144.2	232	0.62	98.15
PF21-46	0.343(0.007)	6.999(0.200)	0.147(0.002)	1903(32)	2113(27)	2314(19)	0.00	116.3	1257	0.09	90.06
PF21-47	0.401(0.008)	8.670(0.250)	0.156(0.002)	2175(34)	2302(27)	2414(17)	0.00	186.8	1522	0.12	94.48
PF21-48	0.316(0.007)	5.138(0.150)	0.118(0.001)	1773(31)	1842(24)	1931(21)	0.00	251.6	56630	0.04	96.25
PF21-49	0.465(0.013)	10.19(0.360)	0.159(0.002)	2462(55)	2451(33)	2443(26)	0.00	128.6	167.4	0.77	100.45
PF21-50	0.356(0.007)	7.173(0.200)	0.146(0.002)	1963(33)	2132(25)	2297(19)	0.00	46.3	925	0.05	92.07
PF21-51	0.407(0.009)	8.570(0.290)	0.153(0.002)	2198(40)	2287(31)	2372(21)	0.00	857	2322	0.37	96.11
PF21-52	0.443(0.008)	9.703(0.270)	0.158(0.002)	2365(37)	2407(25)	2434(19)	0.00	202.3	1390	0.15	98.27
PF21-53	0.429(0.008)	9.386(0.260)	0.159(0.002)	2304(33)	2377(25)	2445(17)	0.00	158.8	1498	0.11	96.94
PF21-55	0.497(0.026)	9.860(0.530)	0.142(0.004)	2600(110)	2418(51)	2249(49)	0.00	18.3	140	0.13	107.53
PF21-56	0.399(0.008)	8.230(0.240)	0.150(0.002)	2164(36)	2257(27)	2343(18)	0.00	154.6	1152	0.13	95.88
PF21-57	0.362(0.007)	7.750(0.230)	0.155(0.002)	1990(31)	2201(27)	2397(23)	0.00	102.4	942	0.11	90.41
PF21-58	0.342(0.007)	6.440(0.200)	0.137(0.002)	1893(34)	2037(28)	2191(22)	0.00	1682	4180	0.40	92.93
PF21-59	0.443(0.008)	9.674(0.270)	0.159(0.002)	2362(35)	2405(26)	2443(17)	0.00	288	1915	0.15	98.23
PF21-60	0.456(0.008)	10.04(0.270)	0.160(0.002)	2423(36)	2438(24)	2451(17)	0.00	893	2770	0.32	99.37
PF21-61	0.401(0.007)	8.754(0.240)	0.159(0.002)	2174(32)	2312(25)	2440(17)	0.00	160.2	1357	0.12	94.03
PF21-62	0.430(0.008)	9.258(0.250)	0.156(0.002)	2308(35)	2363(25)	2412(16)	0.00	356	2350	0.15	97.67
PF21-63	0.464(0.008)	10.22(0.280)	0.160(0.002)	2459(37)	2455(24)	2452(17)	0.00	767	2660	0.29	100.15
PF21-64	0.459(0.009)	10.09(0.280)	0.160(0.002)	2433(38)	2444(27)	2459(16)	0.00	1211	2970	0.41	99.53
PF21-65	0.474(0.008)	10.56(0.290)	0.162(0.002)	2501(36)	2485(25)	2472(18)	0.00	1203	3630	0.33	100.64
PF21-67	0.456(0.009)	9.857(0.270)	0.156(0.002)	2425(38)	2422(25)	2411(17)	0.00	627	2910	0.22	100.14
PF21-68	0.196(0.007)	4.490(0.580)	0.162(0.013)	1154(39)	1670(79)	2400(110)	0.00	44.3	422	0.10	69.10
PF21-69	0.373(0.007)	7.544(0.210)	0.146(0.002)	2045(32)	2179(24)	2297(17)	0.00	637	4660	0.14	93.85
PF21-70	0.341(0.007)	6.978(0.200)	0.148(0.002)	1889(33)	2110(27)	2330(18)	0.00	907	1275	0.71	89.53
PF21-71	0.465(0.009)	10.61(0.310)	0.165(0.002)	2461(40)	2489(27)	2505(20)	0.00	299.8	472	0.64	98.88
PF21-72	0.472(0.009)	10.67(0.300)	0.164(0.002)	2491(39)	2494(27)	2501(20)	0.00	150.3	223.6	0.67	99.88

Sample analysis	Isotopic Ratios ( $\pm 1\sigma$ errors)			Age ( $\pm 2\sigma$ errors) Ma			Pb total%	Th ppm	U ppm	Th/U ppm	Con. 206/238 207/235(%)
	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$					
PF21-73	0.421(0.011)	9.420(0.320)	0.161(0.002)	2262(51)	2378(31)	2462(25)	0.00	41	348	0.12	95.12
PF21-74	0.453(0.009)	9.975(0.270)	0.159(0.002)	2408(39)	2432(25)	2445(21)	0.00	254.7	1069	0.24	99.01
PF21-75	0.262(0.006)	3.840(0.150)	0.107(0.003)	1497(30)	1598(31)	1732(46)	0.00	8.5	167	0.05	93.68
PF21-76	0.291(0.008)	4.900(0.220)	0.122(0.002)	1645(41)	1802(39)	1982(32)	0.00	187	1860	0.10	91.29
PF21-77	0.409(0.007)	8.723(0.240)	0.154(0.002)	2209(32)	2309(25)	2393(17)	0.00	83.1	1170	0.07	95.67
PF21-78	0.325(0.009)	6.430(0.290)	0.142(0.002)	1813(44)	2033(40)	2256(27)	0.00	166	1214	0.14	89.18
PF21-79	0.363(0.006)	7.804(0.210)	0.155(0.002)	2000(30)	2210(27)	2396(19)	0.00	107.2	957	0.11	90.48
PF21-80	0.425(0.007)	8.986(0.240)	0.154(0.002)	2282(33)	2337(25)	2387(17)	0.00	152.8	924	0.17	97.65
PF21-81	0.251(0.006)	4.580(0.170)	0.131(0.003)	1445(32)	1747(32)	2110(33)	0.00	32.8	386	0.08	82.71
PF21-82	0.336(0.008)	6.350(0.230)	0.137(0.002)	1864(39)	2024(32)	2194(27)	0.00	225.5	1133	0.20	92.09
PF21-83	0.399(0.010)	8.840(0.290)	0.160(0.002)	2163(44)	2317(30)	2451(18)	0.00	118.3	633	0.19	93.35
PF21-84	0.260(0.009)	4.210(0.300)	0.114(0.004)	1489(46)	1654(54)	1849(59)	0.00	414	2124	0.19	90.02
PF21-85	0.274(0.009)	5.260(0.250)	0.138(0.002)	1558(46)	1851(39)	2202(24)	0.00	75	385	0.19	84.17
PF21-86	0.301(0.010)	4.890(0.220)	0.118(0.002)	1693(47)	1797(38)	1921(35)	0.00	43.6	465	0.09	94.21
PF21-87	0.395(0.007)	8.427(0.240)	0.154(0.002)	2147(34)	2278(26)	2386(18)	0.00	43.5	530	0.08	94.25
PF21-88	0.457(0.010)	9.980(0.300)	0.159(0.002)	2426(45)	2432(28)	2441(19)	0.00	94.9	497	0.19	99.75
PF21-89	0.290(0.006)	5.794(0.180)	0.144(0.002)	1643(28)	1946(26)	2272(21)	0.00	17.98	187	0.10	84.43
PF21-90	0.455(0.013)	9.860(0.370)	0.156(0.003)	2417(57)	2419(34)	2413(27)	0.00	153	1230	0.12	99.92
PF21-91	0.301(0.007)	5.400(0.180)	0.130(0.002)	1696(34)	1886(29)	2098(24)	0.00	14.9	599	0.02	89.93
PF21-92	0.342(0.006)	6.109(0.170)	0.130(0.001)	1896(28)	1991(24)	2092(17)	0.00	105.9	1957	0.05	95.23
PF21-93	0.402(0.007)	8.582(0.240)	0.155(0.002)	2179(34)	2293(25)	2406(17)	0.00	60.7	687	0.09	94.96
PF21-94	0.452(0.009)	9.740(0.280)	0.156(0.002)	2404(42)	2410(26)	2413(20)	0.00	41.9	333	0.13	99.75
PF21-95	0.392(0.007)	8.401(0.230)	0.156(0.002)	2130(34)	2277(25)	2414(19)	0.00	35.1	417	0.08	93.53
PF21-96	0.461(0.009)	10.21(0.300)	0.161(0.002)	2443(41)	2453(27)	2464(21)	0.00	413	1072	0.39	99.59
PF21-97	0.345(0.007)	6.943(0.200)	0.146(0.002)	1908(31)	2104(25)	2299(19)	0.00	85.4	796	0.11	90.70
PF21-98	0.463(0.011)	10.22(0.340)	0.159(0.002)	2453(46)	2454(31)	2439(21)	0.00	349.8	812	0.43	99.96
PF21-99	0.353(0.007)	7.180(0.230)	0.148(0.002)	1947(34)	2132(29)	2315(20)	0.00	431	930.9	0.46	91.32
PF21-100	0.462(0.011)	10.23(0.310)	0.160(0.002)	2448(47)	2458(30)	2456(24)	0.00	123	522	0.24	99.59
PF21-101	0.405(0.007)	8.646(0.240)	0.155(0.002)	2193(33)	2301(25)	2396(17)	0.00	49	459	0.11	95.32
PF21-102	0.435(0.009)	9.270(0.270)	0.154(0.002)	2332(37)	2363(26)	2391(17)	0.00	52.8	345	0.15	98.69
PF21-103	0.411(0.007)	8.646(0.240)	0.153(0.002)	2219(34)	2300(25)	2376(17)	0.00	32.4	427	0.08	96.47
PF21-104	0.392(0.008)	8.370(0.250)	0.154(0.002)	2129(37)	2269(27)	2390(18)	0.00	72.3	600	0.12	93.83
PF21-105	0.413(0.008)	8.920(0.260)	0.156(0.002)	2228(36)	2329(26)	2409(20)	0.00	125.8	815	0.15	95.66
PF21-106	0.303(0.006)	6.081(0.180)	0.144(0.002)	1707(30)	1986(26)	2279(21)	0.00	35.4	533	0.07	85.95
PF21-107	0.454(0.013)	9.820(0.410)	0.156(0.003)	2412(57)	2417(39)	2411(35)	0.00	91	418	0.22	99.79
PF21-108	0.393(0.007)	8.601(0.240)	0.158(0.002)	2138(32)	2295(25)	2434(17)	0.00	80.8	797	0.10	93.13
PF21-109	0.337(0.010)	6.870(0.370)	0.146(0.004)	1875(50)	2085(52)	2286(51)	0.00	26.1	342	0.08	89.93
PF21-110	0.447(0.009)	9.520(0.280)	0.154(0.002)	2379(40)	2391(28)	2383(25)	0.00	41.2	493	0.08	99.50
PF21-111	0.404(0.010)	8.600(0.280)	0.154(0.002)	2183(44)	2293(29)	2388(17)	0.00	53.8	637	0.08	95.20
PF21-112	0.373(0.008)	7.330(0.230)	0.142(0.002)	2042(38)	2153(28)	2253(19)	0.00	138.1	915	0.15	94.84
PF21-113	0.339(0.006)	7.184(0.200)	0.153(0.002)	1881(30)	2136(26)	2386(19)	0.00	50.79	462	0.11	88.07
PF21-114	0.366(0.015)	7.590(0.470)	0.149(0.003)	2010(71)	2173(56)	2327(40)	0.00	155	1028	0.15	92.50
PF21-115	0.356(0.009)	7.530(0.270)	0.152(0.002)	1962(43)	2169(33)	2363(21)	0.00	72	557	0.13	90.46
PF21-116	0.446(0.011)	9.610(0.310)	0.156(0.003)	2375(49)	2397(30)	2409(29)	0.00	124.5	640	0.19	99.08
PF21-117	0.401(0.008)	8.270(0.260)	0.150(0.002)	2174(36)	2263(29)	2346(21)	0.00	80.4	655	0.12	96.07
PF21-118	0.346(0.013)	6.700(0.410)	0.137(0.003)	1911(60)	2047(53)	2178(42)	0.00	279	1850	0.15	93.36
PF21-119	0.370(0.011)	7.690(0.290)	0.149(0.002)	2030(51)	2194(34)	2328(21)	0.00	33	534	0.06	92.53
PF21-120	0.183(0.011)	3.680(0.340)	0.140(0.008)	1083(62)	1526(70)	2158(93)	0.00	2.73	43.3	0.06	70.97
PF21-121	0.340(0.007)	6.960(0.220)	0.146(0.002)	1885(34)	2103(29)	2303(23)	0.00	99.9	1023	0.10	89.63
PF21-122	0.318(0.013)	6.090(0.420)	0.135(0.004)	1770(65)	1941(64)	2130(54)	0.00	319	1850	0.17	91.19
PF21-123	0.463(0.013)	10.20(0.340)	0.159(0.002)	2451(57)	2453(31)	2438(26)	0.00	162.6	816	0.20	99.92
PF21-124	0.411(0.008)	8.760(0.250)	0.153(0.002)	2222(36)	2314(26)	2382(20)	0.00	34.2	245	0.14	96.02
PF21-125	0.471(0.010)	10.52(0.310)	0.161(0.002)	2486(44)	2484(27)	2464(18)	0.00	652	1425	0.46	100.08
PF21-126	0.360(0.007)	7.370(0.220)	0.148(0.002)	1980(32)	2156(26)	2324(19)	0.00	140.4	857	0.16	91.84
PF21-127	0.453(0.014)	9.900(0.350)	0.158(0.003)	2410(60)	2425(33)	2432(33)	0.00	80.4	469	0.17	99.38
PF21-128	0.454(0.009)	9.800(0.280)	0.157(0.002)	2411(38)	2415(26)	2418(18)	0.00	81.9	590	0.14	99.83
PF21-129	0.393(0.008)	8.070(0.240)	0.148(0.002)	2134(36)	2240(27)	2315(19)	0.00	437	2029	0.22	95.27
PF21-130	0.305(0.006)	4.966(0.140)	0.118(0.001)	1715(28)	1814(25)	1925(20)	0.00	1490	2740	0.54	94.54
PF21-131	0.394(0.007)	8.687(0.240)	0.159(0.002)	2139(33)	2305(25)	2442(18)	0.00	81.2	788	0.10	92.81
PF21-132	0.459(0.011)	10.05(0.340)	0.159(0.002)	2435(49)	2440(30)	2442(23)	0.00	252	1291	0.20	99.80
PF21-133	0.339(0.007)	6.990(0.210)	0.148(0.002)	1882(35)	2107(27)	2318(18)	0.00	107.9	739	0.15	89.32
PF21-134	0.246(0.007)	4.160(0.170)	0.123(0.002)	1415(33)	1667(34)	1997(28)	0.00	131.7	1036	0.13	84.88
PF21-135	0.336(0.012)	6.280(0.350)	0.134(0.003)	1861(60)	1995(50)	2137(35)	0.00	320	1740	0.18	93.28
PF21-136	0.462(0.009)	10.23(0.280)	0.160(0.002)	2448(37)	2454(25)	2460(18)	0.00	360	1039	0.35	99.74
PF21-137	0.374(0.008)	7.720(0.230)	0.149(0.002)	2048(37)	2200(26)	2333(20)	0.00	58.7	357	0.16	93.09
PF21-138	0.346(0.007)	7.160(0.220)	0.150(0.002)	1914(35)	2132(28)	2344(18)	0.00	70.8	770	0.09	89.77
PF21-139	0.389(0.009)	7.790(0.250)	0.145(0.002)	2121(41)	2206(30)	2283(19)	0.00	80.1	695	0.12	96.15
PF21-140	0.381(0.008)	7.970(0.260)	0.153(0.002)	2081(39)	2229(30)	2372(24)	0.00	20.91	62.7	0.33	93.36
PF21-141	0.448(0.008)	10.15(0.290)	0.163(0.002)	2385(37)	2447(26)	2491(19)	0.00	109.8	447	0.25	97.47
PF21-142	0.471(0.009)	10.58(0.290)	0.162(0.002)	2491(37)	2486(25)	2479(17)	0.00	474	1340	0.35	100.22

Sample analysis	Isotopic Ratios ( $\pm 1\sigma$ errors)			Age ( $\pm 2\sigma$ errors) Ma			Pb total%	Th ppm	U ppm	Th/U ppm	Con. 206/238 207/235(%)
	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$					
PF21-143	0.386(0.007)	8.162(0.220)	0.153(0.002)	2106(32)	2248(25)	2379(17)	0.00	63.4	951	0.07	93.67
PF21-144	0.442(0.012)	9.190(0.310)	0.151(0.002)	2359(53)	2356(31)	2355(25)	0.00	45.34	417	0.11	100.13
PF21-145	0.399(0.008)	8.150(0.240)	0.148(0.002)	2163(35)	2247(26)	2318(19)	0.00	80.8	1080	0.07	96.26
PF21-146	0.446(0.009)	9.780(0.340)	0.157(0.003)	2377(38)	2413(32)	2419(33)	0.00	70.6	528	0.13	98.51
PF21-147	0.311(0.009)	5.590(0.260)	0.129(0.002)	1746(43)	1912(38)	2076(32)	0.00	471	2162	0.22	91.32
PF21-148	0.345(0.008)	6.860(0.220)	0.142(0.002)	1911(39)	2092(29)	2254(26)	0.00	82.3	1094	0.08	91.35
PF21-149	0.322(0.012)	6.330(0.400)	0.139(0.003)	1800(59)	2004(52)	2203(42)	0.00	623	2810	0.22	89.82
PF21A-2	0.073(0.002)	0.749(0.035)	0.074(0.003)	453(9)	566(20)	1026(85)	0.00	276	238	1.16	80.05
PF21A-3	0.098(0.002)	0.800(0.033)	0.059(0.002)	602(11)	601(20)	572(70)	0.00	66.9	140	0.48	100.23
PF21A-4	0.469(0.011)	10.62(0.330)	0.164(0.002)	2484(50)	2491(29)	2496(22)	0.00	100.7	124.7	0.81	99.72
PF21A-9	0.083(0.002)	0.925(0.060)	0.082(0.006)	515(13)	665(32)	1180(140)	0.00	72	131.9	0.55	77.44
PF21A-10	0.097(0.002)	0.783(0.030)	0.059(0.001)	597(14)	587(17)	541(50)	0.00	107.2	177	0.61	101.70
PF21A-11	0.092(0.002)	0.743(0.029)	0.058(0.002)	568(11)	565(17)	516(66)	0.00	163.1	173.2	0.94	100.62
PF21A-14	0.220(0.005)	3.737(0.110)	0.122(0.002)	1279(26)	1578(25)	1989(28)	0.00	491	305.8	1.61	81.05
PF21A-15	0.308(0.007)	5.119(0.160)	0.121(0.002)	1731(34)	1838(26)	1972(26)	0.00	336	258	1.30	94.18
PF21B-1	0.248(0.006)	3.500(0.120)	0.103(0.002)	1426(30)	1526(26)	1674(34)	0.00	160	1364	0.12	93.45
PF21B-2	0.440(0.012)	9.250(0.350)	0.155(0.003)	2350(52)	2362(35)	2396(37)	0.00	39.5	249.4	0.16	99.49
PF21B-4	0.314(0.007)	5.320(0.200)	0.122(0.002)	1761(35)	1869(32)	1984(31)	0.00	1161	3122	0.37	94.22
PF21B-5	0.214(0.005)	2.891(0.100)	0.098(0.002)	1251(25)	1375(27)	1581(34)	0.00	76.1	1135	0.07	90.98
PF21B-6	0.446(0.011)	9.670(0.310)	0.157(0.003)	2376(51)	2403(29)	2417(34)	0.00	171	1443	0.12	98.88
PF21B-7	0.345(0.007)	7.050(0.210)	0.148(0.002)	1909(35)	2116(27)	2323(23)	0.00	14.7	465	0.03	90.22
PF21B-8	0.297(0.007)	5.290(0.190)	0.128(0.002)	1678(36)	1865(30)	2076(26)	0.00	289	1803	0.16	89.97
PF21B-9	0.418(0.009)	9.320(0.290)	0.162(0.002)	2249(41)	2368(29)	2469(23)	0.00	68.4	594	0.12	94.97
PF21B-10	0.404(0.008)	8.400(0.250)	0.151(0.002)	2486(36)	2274(27)	2356(19)	0.00	159	1103	0.14	96.22
PF21B-11	0.322(0.007)	5.770(0.190)	0.129(0.002)	1800(35)	1942(28)	2085(24)	0.00	400.5	2750	0.15	92.69
PF21B-12	0.455(0.015)	9.890(0.350)	0.159(0.003)	2417(66)	2427(34)	2441(32)	0.00	1.53	113.6	0.01	99.59
PF21B-13	0.362(0.009)	7.950(0.280)	0.158(0.002)	1991(44)	2220(31)	2436(21)	0.00	2.62	211	0.01	89.68
PF21B-14	0.471(0.010)	10.73(0.310)	0.165(0.002)	2486(42)	2499(27)	2503(19)	0.00	348	327	1.06	99.48
PF21B-15	0.455(0.014)	10.23(0.360)	0.164(0.004)	2418(60)	2455(33)	2506(38)	0.00	272	264	1.03	98.49
PF21B-16	0.363(0.007)	7.296(0.210)	0.145(0.002)	1996(33)	2147(25)	2283(20)	0.00	404	1969	0.21	92.97
PF21B-17	0.436(0.028)	9.100(0.700)	0.150(0.003)	2320(130)	2320(77)	2346(35)	0.00	7.6	559	0.01	100.00
PF21B-18	0.279(0.010)	4.830(0.230)	0.124(0.002)	1580(49)	1777(40)	2010(26)	0.00	64.4	1100	0.06	88.91
PF21B-19	0.329(0.007)	6.338(0.180)	0.139(0.002)	1835(32)	2025(25)	2208(23)	0.00	66.3	1282	0.05	90.62
PF21B-20	0.352(0.007)	5.934(0.170)	0.122(0.001)	1945(35)	1965(25)	1983(21)	0.00	178.7	149.2	1.20	98.98
PF21C-1	0.307(0.008)	5.890(0.200)	0.137(0.002)	1727(39)	1958(30)	2192(21)	0.00	665	697	0.95	88.20
PF21C-3	0.122(0.004)	1.082(0.051)	0.064(0.002)	741(23)	742(25)	736(76)	0.00	50.2	87.1	0.58	99.87
PF21C-4	0.125(0.003)	1.117(0.036)	0.065(0.001)	757(15)	762(17)	764(47)	0.00	112	142	0.79	99.37
PF21C-5	0.375(0.007)	7.132(0.210)	0.137(0.002)	2052(35)	2127(26)	2191(22)	0.00	344	499.3	0.69	96.47
PF21C-6	0.115(0.003)	1.172(0.061)	0.072(0.003)	704(19)	785(29)	1008(94)	0.00	28.42	57.8	0.49	89.68
PF21C-7	0.127(0.003)	1.147(0.041)	0.066(0.002)	769(18)	780(21)	817(56)	0.00	142.8	139.3	1.03	98.59
PF21C-8	0.070(0.002)	0.600(0.020)	0.062(0.001)	438(8.8)	477(13)	659(43)	0.00	192.6	452	0.43	91.80
PF21C-9	0.094(0.002)	0.768(0.026)	0.060(0.001)	578(12)	579(15)	586(52)	0.00	484	292	1.66	99.84
PF21C-10	0.098(0.002)	0.912(0.028)	0.066(0.001)	605(13)	658(15)	803(35)	0.00	308	434	0.71	91.81
PF21C-11	0.121(0.004)	1.072(0.053)	0.064(0.003)	738(20)	743(24)	747(100)	0.00	43.6	112	0.39	99.33
PF21C-12	0.097(0.002)	0.801(0.031)	0.060(0.002)	596(13)	596(17)	573(67)	0.00	113.9	147.1	0.77	99.93
PF21C-13	0.084(0.002)	0.699(0.028)	0.061(0.002)	518(13)	539(17)	635(50)	0.00	86	202	0.43	96.10
PF21C-14	0.088(0.003)	0.708(0.044)	0.059(0.003)	540(16)	539(26)	560(100)	0.00	24.1	62	0.39	100.19
PF21C-15	0.088(0.002)	0.711(0.028)	0.059(0.002)	541(12)	544(17)	549(70)	0.00	232	217.4	1.07	99.43
PF21C-16	0.121(0.003)	1.071(0.046)	0.064(0.002)	733(15)	738(23)	735(78)	0.00	92.8	123.7	0.75	99.36
PF21C-17	0.122(0.002)	1.083(0.037)	0.064(0.001)	740(13)	743(18)	755(44)	0.00	130.5	127.1	1.03	99.57
PF21C-18	0.128(0.003)	1.133(0.037)	0.064(0.001)	774(15)	769(17)	725(39)	0.00	181.4	280	0.65	100.60
PF21C-19	0.112(0.003)	0.986(0.043)	0.064(0.002)	684(17)	699(22)	733(63)	0.00	143	185	0.77	97.85
PF21C-20	0.128(0.002)	1.143(0.037)	0.065(0.001)	777(14)	773(18)	751(41)	0.00	58.3	144.9	0.40	100.09
PF21C-21	0.121(0.003)	1.072(0.047)	0.063(0.002)	736(17)	738(23)	705(73)	0.00	57.7	97.8	0.59	99.73
PF21C-22	0.122(0.003)	1.086(0.060)	0.065(0.004)	739(18)	744(29)	730(120)	0.00	46	85.2	0.54	99.33
PF21C-23	0.128(0.003)	1.141(0.043)	0.065(0.002)	775(16)	771(21)	784(60)	0.00	33.7	81.5	0.41	100.52
PF21C-24	0.124(0.003)	1.108(0.045)	0.065(0.002)	755(15)	758(22)	761(62)	0.00	35.8	70.6	0.51	99.64
PF21C-25	0.101(0.005)	1.120(0.120)	0.079(0.004)	620(30)	757(54)	1150(110)	0.00	129.7	833	0.16	81.90
PF21C-26	0.310(0.013)	6.110(0.260)	0.143(0.002)	1732(63)	1984(38)	2264(20)	0.00	372	821	0.45	87.30
PF21C-27	0.385(0.007)	7.424(0.210)	0.140(0.002)	2102(33)	2166(25)	2221(19)	0.00	198.7	541.9	0.37	97.19
PF21C-28	0.124(0.003)	1.112(0.042)	0.065(0.002)	758(17)	762(20)	755(51)	0.00	127.5	229.2	0.56	99.48
PF21C-29	0.123(0.002)	1.098(0.035)	0.065(0.001)	749(14)	752(17)	762(42)	0.00	104.9	209	0.50	99.59
PF21C-30	0.124(0.003)	1.100(0.036)	0.065(0.001)	751(15)	753(17)	758(36)	0.00	179	284	0.63	99.73
PF21C-31	0.091(0.002)	0.742(0.025)	0.059(0.001)	559(11)	563(15)	575(49)	0.00	225.2	184.7	1.22	99.22
PF21C-32	0.121(0.003)	1.060(0.040)	0.063(0.002)	735(16)	736(18)	706(60)	0.00	30.7	101.7	0.30	99.86
PF21C-33	0.126(0.005)	1.133(0.055)	0.066(0.002)	763(28)	768(26)	796(75)	0.00	240.2	324	0.74	99.35
PF21C-34	0.082(0.002)	0.708(0.033)	0.062(0.003)	506(12)	547(19)	679(87)	0.00	165.8	170.5	0.97	92.49
PF21C-35	0.094(0.002)	0.809(0.032)	0.063(0.002)	579(11)	605(17)	686(63)	0.00	51.8	75.2	0.69	95.75
PF21C-36	0.091(0.002)	0.748(0.028)	0.058(0.002)	563(12)	567(16)	531(62)	0.00	89.5	114.4	0.78	99.33
PF21C-37	0.123(0.003)	1.097(0.040)	0.065(0.002)	749(14)	751(19)	771(50)	0.00	123.5	322.5	0.38	99.71

Sample analysis	Isotopic Ratios ( $\pm 1\sigma$ errors)			Age ( $\pm 2\sigma$ errors) Ma			Pb total%	Th ppm	U ppm	Th/U ppm	Con. 206/238 207/235(%)
	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$					
PF21C-38	0.127(0.003)	1.143(0.051)	0.065(0.002)	770(17)	770(24)	771(72)	0.00	33.6	67.4	0.50	100.00
PF21C-39	0.121(0.003)	1.070(0.040)	0.064(0.002)	736(18)	738(20)	713(59)	0.00	43.3	162.2	0.27	99.73
PF21C-40	0.117(0.003)	1.026(0.038)	0.064(0.002)	714(14)	717(20)	723(57)	0.00	44.8	115.6	0.39	99.53
PF21C-41	0.123(0.003)	1.076(0.043)	0.063(0.002)	745(16)	745(22)	714(74)	0.00	11.06	38.47	0.29	100.00
PF21C-42	0.096(0.004)	0.826(0.041)	0.062(0.003)	588(21)	611(23)	685(86)	0.00	239	374	0.64	96.24
PF21C-43	0.098(0.015)	1.090(0.160)	0.086(0.004)	622(91)	686(67)	1286(98)	0.00	4.05	111	0.04	90.67
PF21C-44	0.289(0.015)	7.670(0.540)	0.189(0.004)	1627(78)	2154(67)	2724(35)	0.00	160	497	0.32	75.53
PF21C-45	0.121(0.003)	1.069(0.047)	0.064(0.002)	739(18)	739(23)	744(69)	0.00	82.9	99.5	0.83	100.00
PF21C-46	0.120(0.003)	1.064(0.037)	0.064(0.002)	731(15)	736(18)	731(56)	0.00	71.1	112.3	0.63	99.27
PF21C-47	0.122(0.003)	1.084(0.039)	0.065(0.002)	742(16)	744(19)	756(51)	0.00	135.8	171.2	0.79	99.73
PF21C-48	0.125(0.003)	1.103(0.036)	0.063(0.001)	758(14)	754(17)	711(46)	0.00	73.9	129.9	0.57	100.49
PF21C-49	0.114(0.003)	0.991(0.055)	0.063(0.003)	698(18)	702(30)	690(100)	0.00	11.44	48.8	0.23	99.43
PF21C-50	0.125(0.003)	1.113(0.048)	0.064(0.002)	756(16)	759(23)	711(78)	0.00	15.42	51.74	0.30	99.60
PF21C-51	0.125(0.003)	1.121(0.050)	0.065(0.002)	760(16)	761(24)	777(62)	0.00	62.8	123.8	0.51	99.87
PF21C-52	0.124(0.003)	1.097(0.037)	0.065(0.002)	754(15)	755(18)	774(48)	0.00	162.2	198.2	0.82	99.87
PF21C-53	0.110(0.003)	0.956(0.042)	0.063(0.002)	673(15)	679(22)	706(77)	0.00	37.7	105.9	0.36	99.12
PF21C-54	0.113(0.004)	0.989(0.040)	0.064(0.002)	688(22)	698(20)	719(80)	0.00	60.3	86.6	0.70	98.57
PF21C-55	0.125(0.003)	1.119(0.042)	0.065(0.002)	757(14)	763(19)	766(55)	0.00	54.3	92.2	0.59	99.27
PF21C-56	0.127(0.003)	1.140(0.035)	0.065(0.001)	770(14)	773(16)	774(35)	0.00	94.6	215	0.44	99.62
PF21C-57	0.372(0.008)	7.125(0.210)	0.137(0.002)	2042(36)	2127(26)	2196(24)	0.00	63.3	132	0.48	96.00
PF21C-58	0.121(0.003)	1.074(0.055)	0.064(0.003)	734(17)	738(27)	733(86)	0.00	34.2	62.5	0.55	99.46
PF21C-59	0.122(0.003)	1.092(0.053)	0.065(0.003)	744(19)	748(26)	758(83)	0.00	70.1	242	0.29	99.47
PF21C-60	0.124(0.004)	1.107(0.066)	0.065(0.004)	752(20)	753(32)	740(110)	0.00	41.8	56.2	0.74	99.87
PF21C-61	0.079(0.002)	0.747(0.026)	0.068(0.002)	489(11)	567(16)	879(44)	0.00	198.4	247.5	0.80	86.30
PF21C-62	0.452(0.013)	9.550(0.340)	0.153(0.003)	2402(56)	2397(30)	2375(36)	0.00	78	177.9	0.44	100.21
PF21C-63	0.367(0.008)	7.090(0.240)	0.139(0.003)	2013(39)	2122(29)	2208(32)	0.00	28.4	45.3	0.63	94.86
PF21C-64	0.121(0.003)	1.064(0.039)	0.065(0.001)	734(16)	734(19)	758(44)	0.00	79.7	87.8	0.91	100.00
PF21C-65	0.124(0.003)	1.095(0.041)	0.064(0.002)	754(18)	750(20)	746(47)	0.00	420	317	1.32	100.53
PF21C-66	0.125(0.003)	1.124(0.039)	0.064(0.002)	760(15)	764(19)	740(53)	0.00	96	113.5	0.85	99.48
PF21C-67	0.124(0.003)	1.083(0.047)	0.064(0.002)	751(15)	746(23)	728(73)	0.00	22.9	39.9	0.57	100.67
PF21C-68	0.331(0.007)	6.650(0.200)	0.144(0.002)	1841(34)	2067(28)	2278(23)	0.00	26	502	0.05	89.07
PF21C-69	0.450(0.016)	9.760(0.480)	0.154(0.003)	2396(73)	2399(48)	2393(29)	0.00	43.9	161	0.27	99.87
PF21C-70	0.126(0.003)	1.123(0.040)	0.065(0.002)	764(19)	763(19)	768(50)	0.00	129.2	218	0.59	100.13
PF21C-71	0.122(0.003)	1.089(0.036)	0.064(0.001)	744(15)	747(17)	749(41)	0.00	263.9	264.9	1.00	99.65
PF21C-72	0.091(0.003)	0.742(0.028)	0.060(0.001)	558(16)	563(16)	601(37)	0.00	136.9	2480	0.06	99.11
PF21C-73	0.076(0.002)	0.801(0.031)	0.075(0.002)	473(12)	598(17)	1063(47)	0.00	366	208	1.76	79.11
PF21C-74	0.123(0.002)	1.096(0.034)	0.064(0.001)	748(13)	752(16)	749(41)	0.00	64.1	141.2	0.45	99.51
PF21C-75	0.124(0.003)	1.106(0.039)	0.065(0.001)	752(18)	754(19)	760(39)	0.00	76.9	106.3	0.72	99.73
PF21C-76	0.228(0.008)	3.330(0.210)	0.105(0.003)	1319(43)	1482(51)	1698(55)	0.00	118.2	1122	0.11	89.00
PF21C-79	0.324(0.010)	5.850(0.230)	0.131(0.002)	1810(47)	1952(33)	2113(28)	0.00	41	743	0.06	92.73
PF21C-80	0.079(0.002)	0.617(0.027)	0.058(0.002)	489(13)	487(17)	527(91)	0.00	108.4	133.5	0.81	100.41
PF21C-81	0.094(0.002)	0.764(0.027)	0.060(0.002)	579(12)	579(15)	600(59)	0.00	114.7	114.5	1.00	99.98
PF21C-82	0.217(0.005)	2.758(0.086)	0.091(0.001)	1265(25)	1343(23)	1451(26)	0.00	814	3530	0.23	94.19
PF21C-94	0.121(0.004)	1.086(0.077)	0.066(0.005)	738(20)	742(37)	740(150)	0.00	21.9	49.6	0.44	99.46
PF21C-96	0.287(0.006)	4.580(0.160)	0.116(0.002)	1624(32)	1743(29)	1888(26)	0.00	1747	4460	0.39	93.17
PF21C-97	0.109(0.003)	0.949(0.040)	0.063(0.002)	669(15)	682(22)	724(76)	0.00	40	103.5	0.39	98.09
PF21C-98	0.091(0.002)	0.739(0.032)	0.059(0.002)	561(12)	560(19)	543(75)	0.00	132.9	122.1	1.09	100.20
PF21C-99	0.093(0.002)	0.758(0.036)	0.059(0.002)	572(13)	571(21)	545(82)	0.00	118.1	115.1	1.03	100.18
PF20-8	0.204(0.004)	2.267(0.070)	0.080(0.001)	1200(24)	1201(22)	1200(33)	0.00	176.1	484	0.36	99.92
PF20-9	0.205(0.005)	2.275(0.077)	0.081(0.002)	1200(28)	1203(24)	1233(43)	0.00	67.9	128	0.53	99.75
PF20-13	0.098(0.003)	0.800(0.029)	0.059(0.001)	600(17)	596(16)	575(48)	0.00	286	355	0.81	100.67
PF20-18	0.244(0.005)	3.170(0.100)	0.094(0.001)	1407(28)	1452(23)	1501(25)	0.00	67.8	209	0.32	96.90
PF20-38	0.102(0.002)	0.852(0.030)	0.060(0.002)	627(12)	624(17)	593(54)	0.00	143.3	127.7	1.12	100.56
PF20-40	0.358(0.008)	10.25(0.380)	0.206(0.005)	1973(37)	2455(34)	2875(35)	0.01	241.1	108.7	2.22	80.37
PF20-42	0.305(0.007)	8.650(0.480)	0.206(0.009)	1717(33)	2286(50)	2832(70)	0.01	116.5	203	0.57	75.11
PF20-44	0.393(0.017)	8.760(0.440)	0.161(0.005)	2135(78)	2310(46)	2467(49)	0.00	61.7	146.3	0.42	92.42
PF20-47	0.325(0.008)	6.350(0.260)	0.143(0.003)	1816(39)	2019(34)	2257(38)	0.00	200	146.8	1.36	89.95
PF11-18.1	0.241(0.002)	3.149(0.058)	0.095(0.002)	1392(9)	1445(14)	1523(32)	1.43	150	95	1.59	96
PF11-7.1	0.245(0.002)	3.332(0.053)	0.098(0.001)	1414(12)	1489(12)	1596(26)	0.23	122	97	1.26	95
PF11-12.1	0.256(0.002)	3.416(0.077)	0.097(0.002)	1468(11)	1508(18)	1565(42)	0.80	107	85	1.25	97
PF11-26.1	0.260(0.002)	3.477(0.102)	0.097(0.003)	1489(13)	1522(24)	1568(57)	1.74	29	31	0.94	97
PF11-15.1	0.262(0.002)	3.516(0.072)	0.097(0.002)	1500(11)	1531(16)	1574(37)	1.38	105	65	1.62	97
PF11-8.1	0.265(0.002)	3.525(0.065)	0.096(0.002)	1517(10)	1533(15)	1555(32)	0.43	101	97	1.04	98
PF11-5.1	0.266(0.002)	3.603(0.054)	0.098(0.001)	1523(13)	1550(12)	1588(25)	0.52	87	108	0.80	98
PF11-26.2	0.269(0.002)	3.607(0.077)	0.097(0.002)	1534(10)	1551(17)	1574(39)	0.23	22	52	0.43	98
PF11-37.1	0.271(0.002)	3.716(0.063)	0.099(0.002)	1547(9)	1575(14)	1612(34)	0.39	236	145	1.63	98
PF11-22.1	0.273(0.002)	3.710(0.086)	0.098(0.002)	1559(11)	1574(18)	1593(40)	1.68	70	24	2.90	99
PF11-23.1	0.274(0.002)	3.711(0.086)	0.098(0.002)	1559(11)	1574(18)	1593(40)	1.70	70	24	2.90	99
PF11-21.1	0.274(0.002)	3.709(0.071)	0.098(0.002)	1560(10)	1573(16)	1591(34)	4.29	47	38	1.26	99
PF11-35.1	0.276(0.002)	3.732(0.057)	0.098(0.001)	1570(18)	1578(12)	1587(29)	0.67	617	162	3.81	99

Sample analysis	Isotopic Ratios ( $\pm 1\sigma$ errors)			Age ( $\pm 2\sigma$ errors) Ma			Pb total%	Th ppm	U ppm	Th/U ppm	Con. 206/238 207/235(%)
	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$					
PF11-24.1	0.276(0.002)	3.759(0.071)	0.099(0.002)	1573(10)	1584(15)	1599(33)	0.10	127	91	1.39	99
PF11-19.1	0.282(0.002)	3.890(0.075)	0.100(0.002)	1604(11)	1612(16)	1622(34)	0.00	135	98	1.38	99
PF11-10.1	0.283(0.002)	3.811(0.066)	0.098(0.002)	1605(10)	1595(14)	1582(30)	0.24	103	149	0.69	100
PF11-20.1	0.289(0.002)	3.927(0.064)	0.099(0.001)	1635(9)	1619(13)	1599(28)	0.15	166	232	0.72	100
PF11-16.1	0.292(0.002)	4.013(0.089)	0.100(0.002)	1651(12)	1637(18)	1618(40)	4.21	61	55	1.10	100
PF11-17.1	0.294(0.002)	4.081(0.089)	0.100(0.002)	1664(12)	1651(18)	1634(40)	0.94	98	44	2.26	100
PF11-14.1	0.286(0.003)	3.880(0.144)	0.098(0.004)	1622(17)	1610(30)	1593(71)	0.22	46	30	1.55	100
PF11-29.1	0.295(0.003)	3.957(0.151)	0.097(0.004)	1665(18)	1626(33)	1574(79)	1.25	58	83	0.69	102
PF11-6.1	0.245(0.007)	3.191(0.168)	0.094(0.006)	1412(37)	1455(45)	1519(141)	0.82	36	40	0.91	97
PF11-27.1	0.256(0.007)	3.509(0.347)	0.099(0.013)	1469(36)	1529(115)	1614(352)	2.11	22	26	0.83	96
PF11-1.1	0.113(0.001)	0.974(0.023)	0.062(0.001)	693(8)	690(12)	683(50)	0.24	40	155	0.26	100
PF11-28.1	0.133(0.002)	1.247(0.112)	0.068(0.007)	806(13)	822(54)	866(236)	2.05	16	27	0.59	98
PF11-9.1	0.144(0.001)	1.322(0.028)	0.066(0.001)	867(6)	855(12)	825(42)	0.13	100	301	0.33	101
PF11-11.1	0.153(0.003)	1.450(0.148)	0.069(0.007)	920(18)	910(65)	887(239)	4.11	10	24	0.43	101
PF11-33.1	0.162(0.010)	1.387(0.440)	0.062(0.023)	966(56)	883(169)	682(426)	0.00	48	9	5.46	109
PF11-36.1	0.164(0.001)	1.744(0.051)	0.077(0.002)	979(8)	1025(19)	1125(64)	0.97	25	59	0.43	95
PF11-20.2	0.311(0.003)	4.239(0.117)	0.099(0.003)	1745(14)	1682(22)	1603(49)	1.16	69	35	1.94	103
PF11-2.1	0.324(0.003)	5.102(0.072)	0.114(0.001)	1811(14)	1836(12)	1865(20)	0.04	117	99	1.18	98
PF11-4.1	0.341(0.003)	5.684(0.080)	0.121(0.001)	1891(14)	1929(12)	1970(19)	0.00	49	56	0.88	98
PF11-25.1	0.241(0.002)	3.149(0.058)	0.095(0.002)	1392(9)	1445(14)	1523(32)	1.43	150	95	1.59	96
PF11-3.1	0.245(0.002)	3.332(0.053)	0.098(0.001)	1414(12)	1489(12)	1596(26)	0.23	122	97	1.26	95
PF11-31.1	0.256(0.002)	3.416(0.077)	0.097(0.002)	1468(11)	1508(18)	1565(42)	0.80	107	85	1.25	97

## **9.2. Ophicarbonates and soapstones formed by Carbonation of Serpentinites: Case study of CO<sub>2</sub> Sequestration in Southern Brazil**

Artigo submetido para publicação em 23 de abril de 2020 na Revista *LITHOS*.

---

## Acknowledgement of receipt of your submitted article

1 mensagem

---

**Lithos** <eesserver@eesmail.elsevier.com>

23 de abril de 2020 16:12

Responder a: Lithos <lithos-eo@elsevier.com>

Para: thamylarageo@gmail.com, thamy@ecoreal.com.br

\*\*\* Automated email sent by the system \*\*\*

Re:Ophicarbonates and soapstones formed by Carbonation of Serpentinites: Case study of CO2 Sequestration in Southern Brazil

by Thamy Lara Lara Souza, M.D.; Marcus Vinicius D Remus, Prof. Dr.; Gretchen B Früh-Green, Prof. Dr.; Norberto Dani, Prof. Dr.; Stéphane Rouméjon, Dr.; Benita Putlitz, Dr.

Regular Article

Dear Ms. Souza,

Your submission entitled "Ophicarbonates and soapstones formed by Carbonation of Serpentinites: Case study of CO2 Sequestration in Southern Brazil" (Regular Article) has been received by Lithos.

Please note that submission of an article is understood to imply that the article is original and is not being considered for publication elsewhere. Submission also implies that all authors have approved the paper for release and are in agreement with its content.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on to <https://ees.elsevier.com/lithos/> as Author.

Your manuscript will be given a reference number in due course.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Journal management  
Lithos



## **Ophicarbonates and soapstones formed by Carbonation of Serpentinites: Case study of CO<sub>2</sub> Sequestration in Southern Brazil**

Thamy Lara de Souza <sup>a</sup>, Marcus, V. D. Remus <sup>a</sup>, Gretchen L. Früh-Green <sup>b</sup>, Norberto Dani <sup>a</sup>,  
Stéphane Rouméjon <sup>b</sup>, Benita Putlitz <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, 91501-970 RS, Brazil

<sup>b</sup> Institute of Geochemistry and Petrology, ETH Zurich, Clausiusstrasse 25, 8092 Zürich, Switzerland

<sup>c</sup> Institute des sciences de la Terre, Quartier UNIL-Mouline, Bâtiment Géopolis CH-1015, Lausanne, Switzerland

### **Highlights**

- The serpentinites were possibly generated from oceanic peridotites incorporated into the continental crust in a suture zone.
- The serpentinization fluids indicate interaction at low temperatures in crustal levels, or in shallow subduction zones.
- Petrology confirms the transformation of the serpentinites into soapstones through carbonation.
- The isotope compositions of carbonates suggest an origin related to the mixture of magmatic and metamorphic fluids.
- The carbonation processes configured a scenario of carbon dioxide sequestration in a continental crust environment of the southern Brazil.

### **Abstract**

This work identifies for the first time in the south of Brazil the record of natural mineral carbonation in ultramafic rocks from the region of Caçapava do Sul. The occurrence of such carbonation processes and consequent CO<sub>2</sub> sequestration are documented in antigorite serpentinites. The antigorite serpentinites studied are derived from the serpentinization of peridotites (dunite/harzburgite), possibly from the oceanic lithosphere, which were incorporated into the continental crust in the suture zone. The study area is located in a unit of the crystalline shield in the southern region of Brazil called Passo Feio Complex (PFC), comprised of interleaved sequences of sedimentary, igneous and ultramafic rocks, which were metamorphosed and deformed during the regional Neoproterozoic shear zones system formed by continental collisions approximately 700 Ma, in a process of closure of the sedimentary basin. The granite intrusion occurred approximately 560 Ma and was concomitant with contact metamorphism and

metasomatism in these sequences. The carbonation processes progressively transformed the serpentinites into ophicarbonates that transition to soapstones as a result of metasomatism, configuring a scenario of carbon dioxide sequestration in a continental crust environment. Serpentinites are mainly composed of antigorite and magnetite, with little talc and magnesite, but there is an increase in magnesite concentration when they are recrystallized to ophicarbonates and a progressive increase in talc in the soapstones. The antigorite is replaced by talc at temperatures of approximately 400°C and at this stage the mineral assemblage is formed and constituted by antigorite, talc, magnesite, dolomite and tremolite. The isotope compositions of carbon ( $\delta^{13}\text{C}$ : -8.22 to -1.68 PDB‰) and oxygen ( $\delta^{18}\text{O}$ : 8.88 to 18.81 SMOW‰) show that the carbonates suggest an origin related to the mixture of fluids from granitic magmatism and the bounding metamorphic rocks. The  $\delta^{18}\text{O}$  analyzed in antigorite and talc confirm that the serpentinization by metamorphic fluids originated during the collision and regional metamorphism in a passive margin or shallow subduction zone and a carbonation originated from the input of magmatic fluids from the Caçapava granite. The natural process of formation of soapstones from carbonation in serpentinites expands the possibility of research and investments in litho-structures favorable to the storage of  $\text{CO}_2$  from thermoelectric plants in Brazil, and the largest investments in energy obtained by burning of natural coal are situated in the southern region of Brazil.

Keywords:  $\text{CO}_2$  Sequestration; Serpentinites; Soapstones; Ophicarbonates; Stable isotopes.

## 1. Introduction

$\text{CO}_2$  sequestration has become a contemporary issue that has been intensely debated by scientists in the international community concerned with the greenhouse effect, caused by gases produced by natural and man-made sources. Examples of geological processes that produce  $\text{CO}_2$  are the gas emissions associated with volcanism and decarbonation reactions. In contrast, other geological processes including carbonation (reactions of silicates or oxides with  $\text{CO}_2$  from the fluid forming solid carbonate minerals) remove  $\text{CO}_2$  from the medium through metamorphic-metasomatic reactions and deposit Mg and Mg-Ca carbonates (Hansen et al, 2005; Kelemen, 2011; Power et al, 2013).

The carbonation of serpentinites occurs naturally under geochemical conditions similar to those currently investigated for the development of industrial and geoengineering strategies for  $\text{CO}_2$  sequestration. Therefore, understanding the processes and limitations of mineral carbonation in natural systems is a useful guide for the development of carbonation in serpentinites in

CO<sub>2</sub> sequestration (Power et al. 2013). This process can become an ally in the storage of CO<sub>2</sub> from thermoelectric plants, reducing the impact of this type of energy generation.

This work discusses the origin of the CO<sub>2</sub> involved in carbonation reactions using major, minor, trace and rare earth element geochemistry and C & O isotopes in antigorite serpentinites from the Passo Feio Complex (PFC), southern Brazil. This also demonstrates that soapstones and ophicarbonates associated with the antigorite serpentinites outcropping in the PFC were formed by carbonation processes, involving metasomatism and CO<sub>2</sub> sequestration in a continental crust environment.

The PFC is part of the Southern Brazilian Shield, an association of Paleoproterozoic and Neoproterozoic rocks, molded through the generation and deformation of the continental crust during the orogenic cycles: Transamazonico (2.26-2.00 Ga) and Brasileiro (900-535 Ma). The PFC (Fig. 1) is originally composed of siliciclastic and carbonatic sedimentary rocks, and igneous and ultramafic rocks, which were metamorphosed and deformed during the continental collision at approximately 700 Ma, related to the closure of a sedimentary basin.

Serpentinites, soapstones, ophicarbonates and carbonates occur in the form of elongated lenses interspersed in metapsamites, pelitic shales and amphibolites. The lenses of ultramafic rocks are vulnerable to metasomatism and reactions of the open system, with chemical changes occurring along the contacts between the ultramafic fragments and the enclosing rocks. Transcurrent shear zones are contemporaneous with the intrusion of the Caçapava granite,  $562 \pm 8$  Ma (Remus et al., 2000), and contact metamorphism (M2) in the PFC sequences.

Soapstones are fossil analogues of mineral carbonation systems, its abundance suggests that there are favorable conditions for mineral carbonation at shallow levels of the crust (Power et al. 2013). Although carbonation is accompanied by serpentinization, an extensive change in carbonate may represent a separate hydrothermal event (Naldrett, 1966). In ultramafic terrains, the carbonation reaction is driven by the infiltration of CO<sub>2</sub> (Naldrett 1966), and

the reaction sequences correlate with changes in the nature of permeability (Hansen et al. 2005).

According to Frost and Frost (2014), it is common for metaperidotites in contact with metasedimentary sequences to present isotopic evidence of CO<sub>2</sub> infiltration of the surrounding rocks. The carbonation reactions of peridotites progressively generate silicates that are increasingly enriched in SiO<sub>2</sub>, as the Mg (and Ca) are removed from the silicates and incorporated into the carbonate minerals with the increase of the CO<sub>2</sub> content in the fluid at a certain pressure and temperature (Kelemen et al., 2011).

The PFC antigorite serpentinites are derived from the serpentinization of peridotites and show a complex evolutionary history. Their origin is related to serpentinization processes in a compressive strain regime. The timing of serpentinization in the PFC is a paradoxical subject, since it may have occurred either before carbonation or more or less contemporarily.

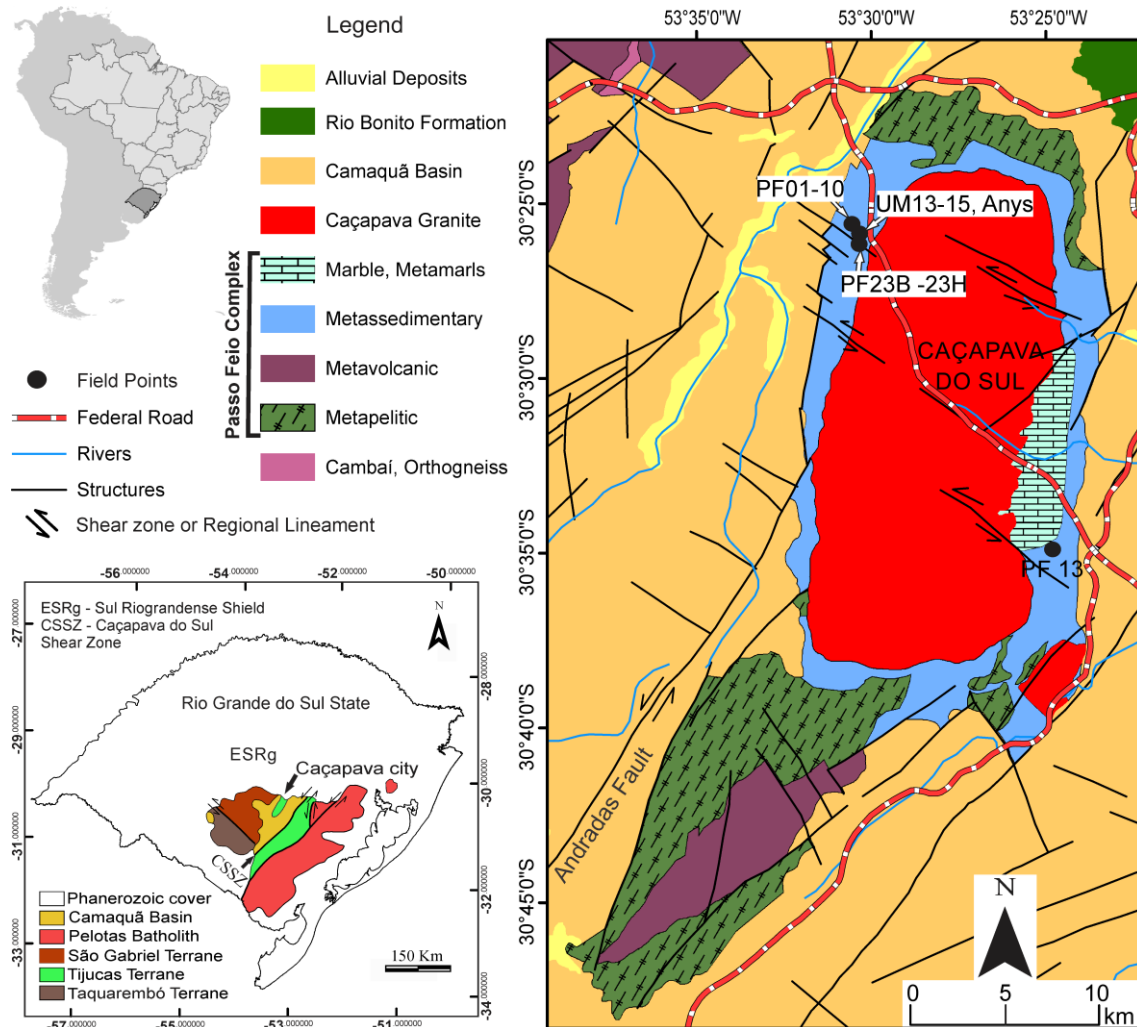


Figure 1: Geological and location map of the PFC, with sampling points in detail. Sample points PF01, PF02, PF03, PF05, PF06, PF07, PF08, PF09 and PF10 were abbreviated as PF 01-10, as well as samples UM13, UM14B, UM15, UM15B and Anys (UM 13-15, Anys) and samples PF23B, PF23C, PF23E, PF23F, PF23G and PF23H (PF 23B-H). Modified from UFRGS (1998) and Remus (1999).

## 2. Sample preparation and Methods

The samples were cut for thin sections at the Sample Preparation Laboratory of the Center for Studies in Petrology and Geochemistry, Institute of Geosciences, Federal University of Rio Grande do Sul, Brazil (CPGq-IGEO-UFRGS).

The polished sections were investigated with a LEICA DFC495 coupled camera microscope, using crossed polarizers and reflected light. After carbon coating, they were subjected to in situ analysis in the Cameca SXFive Electronic Microprobe in CPGq-IGEO-UFRGS. For the whole rock

lithogeochemical characterization, 15 g of each sample were ground and pulverized up to a 200-mesh diameter at CPGq-IGEO-UFRGS.

After weighing on a precision scale, each sample was mixed with tetraborate and lithium metaborate (mixture of 1:5 parts) and subjected to fusion to prepare tablets. The tablets were fused and analyzed in a WD-XRF X-ray fluorescence spectrometer (PANalytical AXIOS) at the Department of Earth Sciences, Swiss Federal Institute of Technology (ETH Zurich). Loss on ignition (LOI) was calculated during initial weighing and after drying at 1000°C in an oven. To obtain major elements and trace elements, the Fusion Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS) was used.

Carbonate samples were manually separated from the surrounding rock with the aid of a diamond tip drill. Part of the pulverized samples (15g) were weighed and mixed with lithium tetraborate (mixture of 1:7 parts). The fused tablets were analyzed with the XRF spectrometer (ETH) in order to obtain the major, minor and trace elements. 200 mg of each carbonate sample were separated for  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  stable isotope analysis, carried out on a ThermoFisher Delta V with GasBench II TC/EA mass spectrometer at the ETH Stable Isotope Laboratory.

The samples of serpentinites and soapstones were disaggregated, ground, sieved and washed at the CPGq-IGEO-UFRGS, to obtain grains of medium sand size (<500 to >300  $\mu\text{m}$ ) of serpentine and talc. The grains were separated by manual magnetic separation procedures, Frantz© isodynamic electromagnetic separator and heavy liquids. The serpentine and talc grains were selected under a binocular microscope, and 100 mg of each sample was separated for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  isotope analysis, carried out by linear  $\text{CO}_2$  extraction by laser and fluorination via the Finnigan MAT 253 mass spectrometer. These analyses were carried out at the Stable Isotope Laboratory of the Institute of Earth Surface Dynamics, Faculty of Geosciences, University of Lausanne, Switzerland.

### 3. Results

#### 3.1. Sample Description

Serpentinites, soapstones and ophicarbonates are intercalated on a centimeter-scale and were deformed simultaneously. Vertical walls of quarry outcrops allow observation in profile, and the diffuse contacts between lithologies. Carbonates occur as deformed centimetric lenses, as intrusive pods in the foliation or as deformed veins, oblique or perpendicular to the foliation.

The carbonate interspersed with the foliation of the serpentinites follows schistosity (S1) and deformation, along the marked crenulation (S2) (Fig. 2a). Foliation is sometimes vertical (Fig. 2b), and the carbonate veins form boundins (Fig. 2c) and open folds (Fig. 2d). The deformed carbonate veins cut the foliation of the serpentinites and appear bounded in ophicarbonate (Fig. 2f). Talc (Tlc) also occurs in the form of pods, commonly occurring in soapstones (Fig. 2e), suggesting that the formation of talc and primary carbonate (Cb1) is contemporaneous.

In macro-samples two carbonation phases are visible. The first phase (Cb1) shows carbonate veins simultaneous to the deformation of the serpentinite matrix. In this phase, augen and pod textures are notable, both in carbonates and serpentinite (Fig. 2g). The second phase (Cb2) occurs perpendicular or transversal to the foliation and is pervasive, penetrating the mylonitic foliation and the fractures of the serpentinite (Srp) (Fig. 2h).



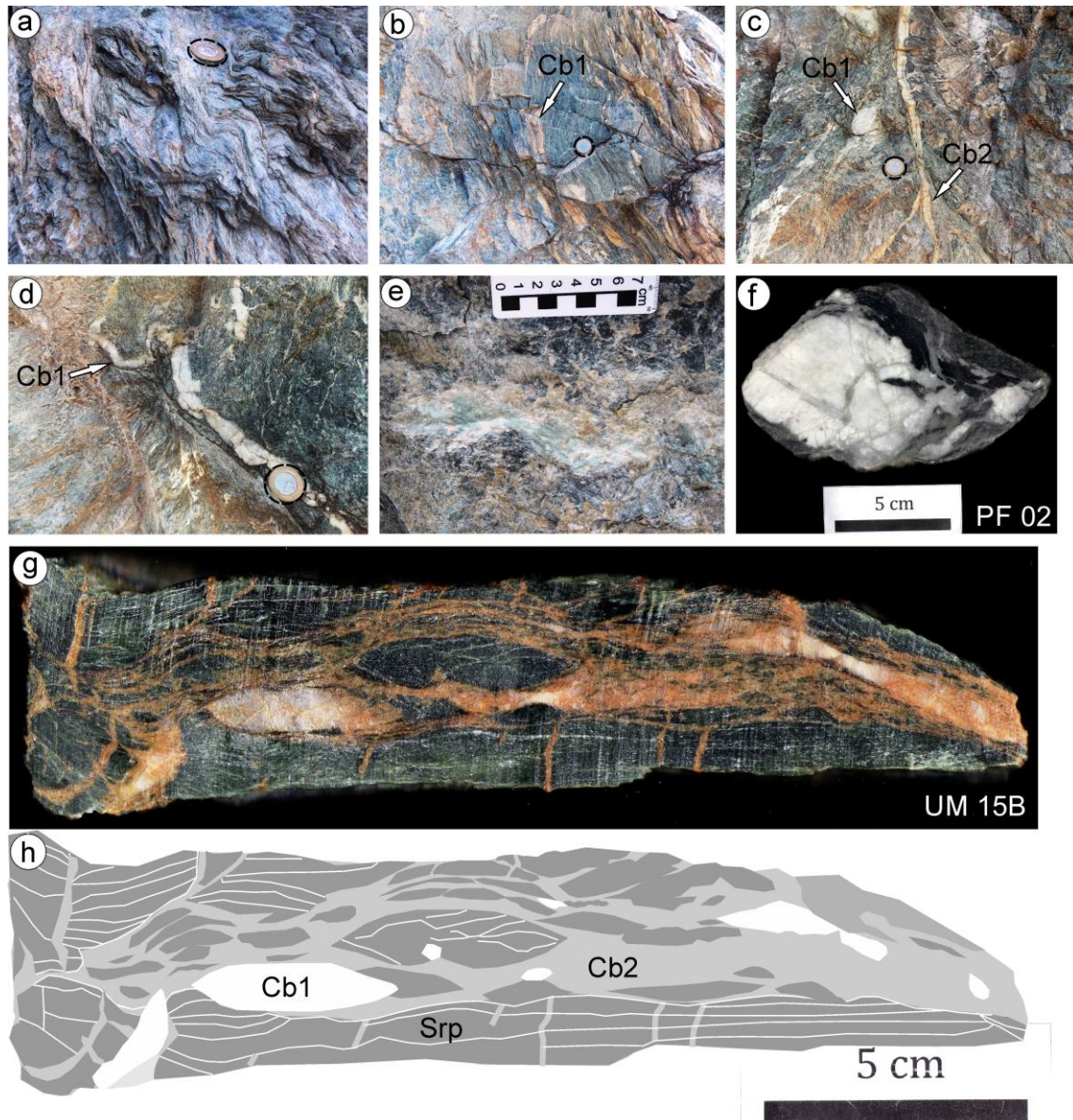


Figure 2: Macroscopic detail from outcrop and hand samples collected. Serpentine foliation intercalated with carbonates, schistosity with well-developed crenulation (a). Verticalized foliation of serpentinite with intercalation of carbonates, boudined veins and fracturing (b). Boudinage and veins sectioning schistosity in two main directions (c). Carbonate vein with open folding, in serpentinite (d). Talc lens as pods in the serpentinite (e). Sample of carbonate vein (PF02) as a boudin in ophicalcarbonate (Cb1) (f). Macroscopic photo of the serpentinite, sample UM15B deformed with two carbonation phases (g), represented in the sketch (h) by the main (Cb1) and secondary (Cb2) carbonates. Cb1, as the serpentinite (Srp), occurs as elongated lenses (augens or pods). The pervasive texture of the secondary carbonate (Cb2) filling fractures and foliation, as veins, is also represented in the sketch.

### 3.2. Petrography

- Serpentinites (PF05, PF06, PF08, PF09, PF10, Anys, UM13, UM14B): we identified two antigorite phases in the serpentinites, differentiated by the interference color and texture (Fig. 3a). The first phase (Atg1) occurs in the fine



matrix, with first order grayish-color and low relief, linked to M1. The second phase (Atg2) shows coarse texture and talc intergrowths in the cleavage planes (Fig. 3b), linked to M2. The lamellar habit in the form of scales and irregular blades with parallel extinction in crossed polarizers is characteristic of antigorites, as well as the fibro-lamellar structure.

Antigorites have non-pseudomorphic textures such as: interpenetrating texture, composed of elongated blades that form a tight interpenetration arrangement (Fig. 3a); interlocking texture, composed of irregular antigorite grains with similar diameters that form a tight fabric (Fig. 3c). Several rock domains have antigorites with lepidoblastic texture and magnetite that follow the schistosity. The magnetite porphyroblasts are deformed to form augen textures (Fig. 3f, h), which are sometimes replaced by talc in fractures (Fig. 3f).

Magnetites also occur in the shape of octahedrons with square sections (Fig. 3e) and as veins subparallel to foliation, indicating two phases of formation, one linked to M1 and Atg1 and the other to M2 and Atg2.

Tremolite is rare in these serpentinites, due to the low Ca content. When present, it is in the form of prisms, replaced by talc at its edges (Fig. 3g).

Chlorite is less susceptible to serpentinization than talc, but it can also be altered by replacement of chlorites by antigorite lenses during the development of non-pseudomorphic textures (Fig. 3c).

- Carbonates (Anys, PF03, UM14B): The primary carbonates (Cb1) and Atg1 show syntectonic deformation structures, and magnetite accompanies this deformation (Fig. 3d). The carbonate veins sometimes are bent with the matrix, syn-kinematically (Fig. 3e). The second phase of the carbonate veins (Cb2) cut the foliation of serpentinites in two main directions and intersect at approximately 90° (Fig. 3f).
- Ophicarbonates (PF02, PF23G): are composed mainly of antigorite and carbonates, however chlorite lenses with lepidoblastic texture have been identified, which accompany the deformation of carbonates and magnetites (Fig. 3h) and have continuous foliation. The vast majority of carbonates are magnesite, have high relief, were identified by powder analysis in the XRD and have a granoblastic texture (Fig. 3i). Under optical microscope, dolomite is distinguished from magnesite by the well-formed twinning and recrystallization

at the edges (Fig. 3j). The carbonates show grain recrystallization, with microgranular texture (Fig. 3h, j).

- Soapstones (PF03, PF13, UM15B, PF23B, PF23D, PF23F): are composed of a matrix of talc, carbonates and spinel with a fine texture. Talc and carbonates occur in aggregates with widely spaced cleavage, and the talc has a lepidoblastic texture (Fig. 3k). The chromite was deformed with the matrix during M2, reacting with the talc (Fig. 3l).

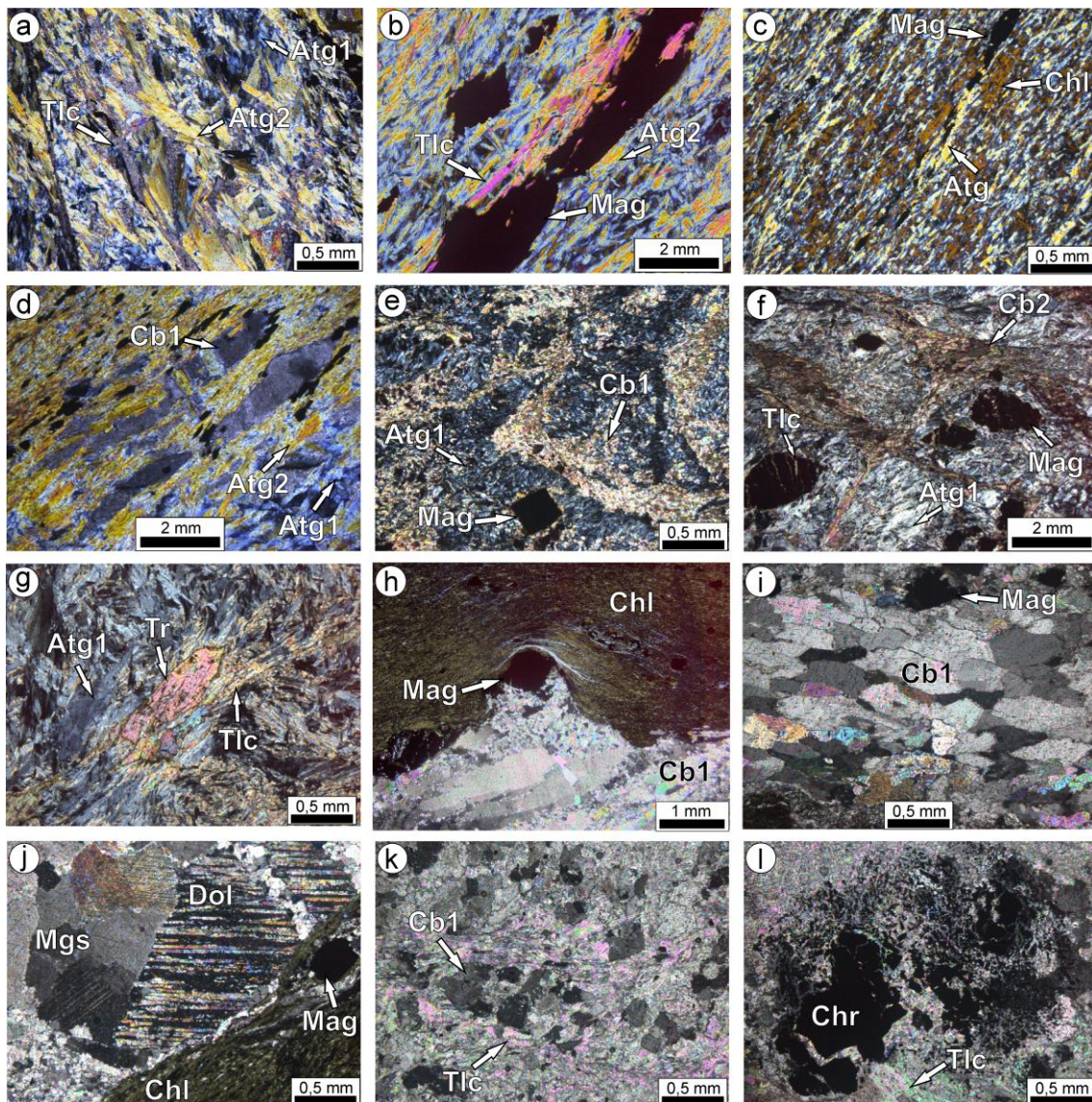


Figure 3: Photomicrographs of the serpentinites under crossed polarizers. Detail of the two antigorite phases (Atg1 and Atg2) in the interpenetrating texture (a), with talc (Tlc) substitution in the cleavages (b). Foliation of intercalating Atg and chlorite (Chl) in interlocking texture, with magnetite (Mag) stretching, following the deformation (c). Lepidoblastic texture of Atg2 and lenticular carbonates (Cb1) following the foliation (d). Sin-kinematic deformation of Cb1 and Atg1, detail of the Cb vein folded with Atg and Mag matrix preserved in cubic form (e). Cb veins cutting foliation at a 90° angle, Atg and Mag matrix as augens (f). Tremolite being substituted by

talc at the edges in a schist matrix of Atg1 (g). The ophicarbonates contain lenses of Chl in its lepidoblastic texture, which are folded with the porphyroblasts of Mag as augens and the Cb1 recrystallized in the microgranular texture (h). Granoblastic texture of Cb1 with subparallel orientation and Mag following deformation (sin-kinematic) (i). Detail of the differentiation between magnesite (Mgs) with symmetric extinction related to the cleavage and the dolomite (Dol) with well-defined twinning and recrystallization at the edges (j). Soapstone composed by Tlc in lepidoblastic texture, and Cb1 deformed aggregates (k). Deformed chromite (Chr) reacting with Tlc (l).

### 3.3. Bulk Composition (Major elements)

The antigorite serpentinites of the PFC are composed of 32-45% SiO<sub>2</sub> and 32-38% MgO (Appendix, Table 1). The loss on ignition (LOI) varies between 10-15% and the concentration of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> between 4-11%, depending on the amount of magnetite present in the rock. The compositional similarity between soapstones and serpentinites is considerable, although soapstones have higher levels of LOI (20-24%). Ophicarbonates are differentiated by the higher levels of CaO, reaching over 20% and LOI (20-30%).

The CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system reflects the composition of mantle rocks with the anhydrous assemblage (Ol + Opx + Cpx) and is used to classify the rocks according to paragenesis. Based on the major elements plotted in the triangular diagram (Li et al., 2004) (Fig. 4a), we suggest a dunitic-harzburgitic protolith for the serpentinites and soapstones. Ophicarbonates are located outside the classification fields, due to their higher levels of CaO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents are <3% in serpentinites, ophicarbonates and soapstones and <1% in carbonates. Based on the harzburgitic protolith, we used the MgO vs. SiO<sub>2</sub> vs. LOI triangular diagram (Li et al., 2004; Bucher and Grapes, 2011) (Fig. 4b). Most of the samples plot in the compositional field of mantle rocks and are classified mineralogically as antigorite and talc, except for those with excess LOI or SiO<sub>2</sub>.

The carbonates (Supplementary, Table 2) are mainly composed of MgO (20-50%) and CO<sub>2</sub> (40-50%), with a wide range of CaO (1-30%) and low SiO<sub>2</sub> (0-10%). We use the SiO<sub>2</sub> vs. CaO vs. MgO triangular diagram (Bucher and Frey, 1994) (Fig. 4c) for the classification of carbonates, which plot in the magnesian end due to the higher magnesite concentrations, and in the field of dolomitic compositions reflecting higher CaO contents. The binary diagram LOI + CO<sub>2</sub> vs. CaO (Fig. 4d), show the positive correlation in carbonates and

ophicarbonates. It is common for soapstones to contain higher levels of  $\text{SiO}_2$  than serpentinites, however  $\text{SiO}_2$  shows a different behavior in PFC soapstones (Fig. 4e). The correlation is negative between  $\text{SiO}_2$ , MgO and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  elements and fluids ( $\text{LOI} + \text{CO}_2$ ) for all lithologies, except for the increase in MgO in carbonates. The concentration of MgO is common in serpentinites (Fig. 4f), as well as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  within the structure of antigorites and magnetites (Fig. 4g).

### 3.3.1. Trace elements

Transition metals Ni and Cr are the most abundant (Supplementary, Table 1), as illustrated by the  $\text{LOI} + \text{CO}_2$  vs. Cr + Ni binary graph (Fig. 4h). Antigorite serpentinites have the highest Cr values (4000 ppm), and soapstones have high Ni (3000 ppm). In contrast, the carbonates do not have significant Ni and Cr concentrations (Supplementary, Table 2). In the Cr vs. Ni binary diagram (Floyd et al., 2000) (Fig. 5a), the compositions are used for geotectonic classification of ultramafic protoliths. Most samples plot in the ophiolitic cumulates and associated mantle-derived ultramafic rocks field, except for the carbonates, which are concentrated in the lower end of the Y axis. Carbonates have the highest levels of Sr (600 ppm) compared to other lithologies (Fig. 5b). The concentrations of Ba (Fig. 5c), Ce (Fig. 5d) and Th (Fig. 5e) are more significant in carbonates.

We used spider diagrams to normalize the elements. The elements are normalized to primitive mantle (Sun and Mc Donough, 1995) (Fig. 6a). The samples plot is a convex pattern with marked enrichment of Th and Pb (HFS). We verified this behavior in the Th vs. Pb binary diagram of the PFC samples, with the positive correlation between carbonation and enrichment of Th and Pb in the carbonates (Fig. 5h). The LFS elements (Rb, Ba, Ce and Nd) and U show positive patterns, while Zr and Ti are depleted. The PFC samples are normalized according to chondrites (Sun et al., 1980) and plot above the standards of the chondrites (Fig. 6b). Despite the similar convex pattern between the samples, some differences in behavior between carbonates and serpentinites are noticeable. Ce and Nd are enriched in serpentinites and Th, Y and Sr in carbonates, while Sr is depleted in serpentinites.

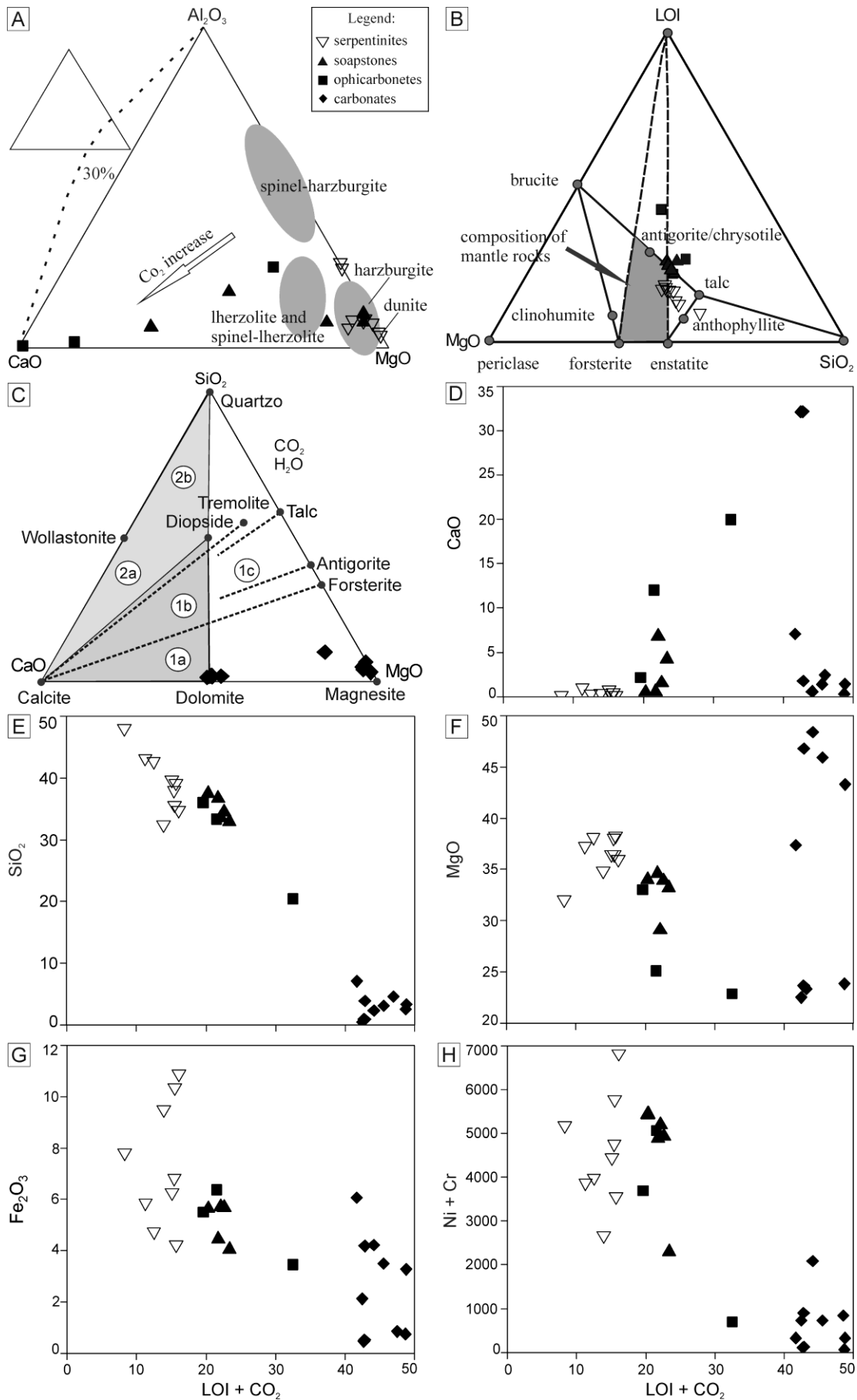




Figure 4: Whole-rock geochemical diagrams for major and trace elements. Ternary diagram ( $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ ), modified from Li et al. (2004) (A). Ternary diagram of the MSH system for classification of mineral composition of metamorphic rocks derived from harzburgites, modified from Li et al. (2004) and Bucher and Grapes (2011) (B).  $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$  diagram with classification fields for dolomitic to calcitic-dolomitic marbles (1A, 1B, 1C) and calcisilicatic marbles (2A and 2B) modified from Bucher and Frey (1994) (C). Cr versus Ni classification diagram, discrimination between mantle or gabbro derived cumulates (modified from Floyd et al., 2000) (D).  $\text{LOI}+\text{CO}_2$  versus: Ni+Cr (E),  $\text{SiO}_2$  (F), MgO (G),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  binary diagrams (H).

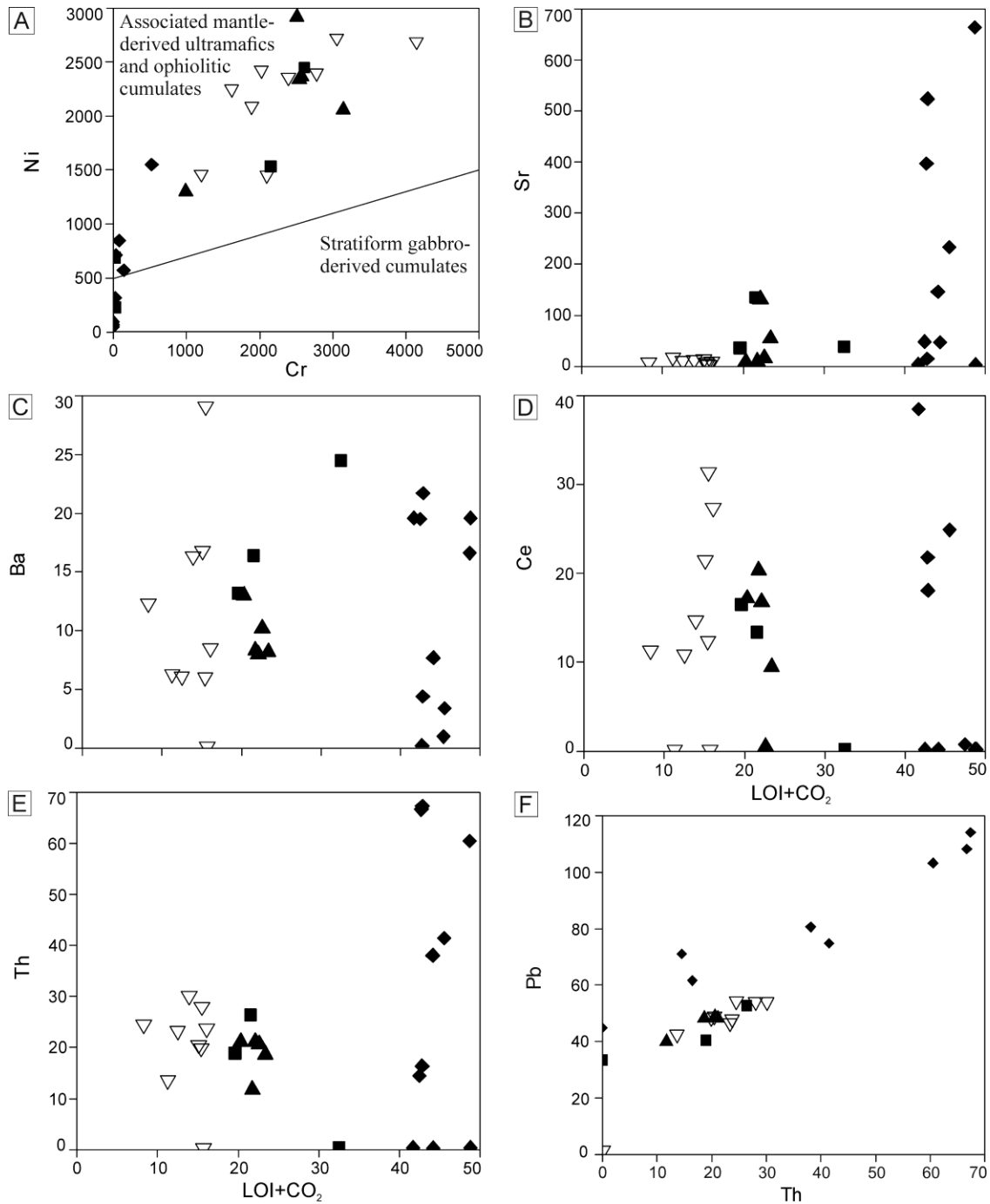


Figure 5:  $\text{LOI}+\text{CO}_2$  versus: CaO (A), Sr (B), Ba (C), Ce (D) e Th (E) binary diagrams. Th versus Pb (F) binary diagram.

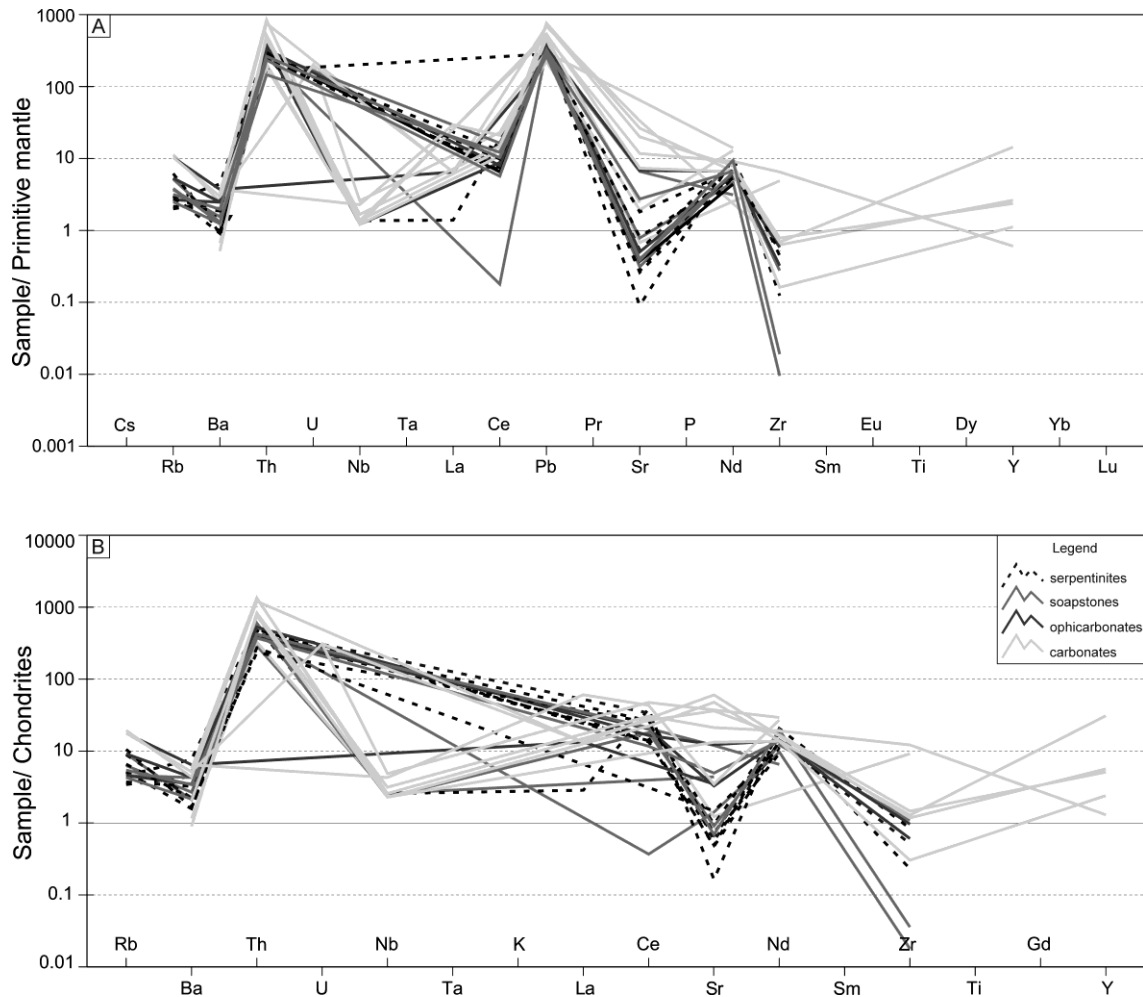


Figure 6: Spidergram normalized according to primitive mantle from Sun and Mc Donough (1995), composed by samples of serpentinites, soapstones, ophicarbonates and carbonates of the PFC (A). Spidegram of samples of the PFC, normalized according to chondrite from Sun et al. (1980) (B).

### 3.4. Mineral data

Chemically, serpentines have little compositional variation and are comprised of  $\text{SiO}_2$  (43%),  $\text{MgO}$  (38%) and  $\text{FeO}$  (3%) with values up to 6% (Supplementary, Table 4),  $\text{NiO}$  levels of 0.2% and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  of 0.3%. We use the  $\text{SiO}_2$  vs.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  binary diagram (Schwartz et al., 2013) for classification of serpentines (Fig. 7a), which are classified as antigorites, although chrysotile and lizardite have similar compositions.

Talc was analyzed in soapstone and serpentinite, with little compositional variation between the analyzed samples (Supplementary, Table 5). They have on average 62%  $\text{SiO}_2$ , 30%  $\text{MgO}$  and 1%  $\text{FeO}$ , with low levels of  $\text{NiO}$ , of 0.3%.

In the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  vs.  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  binary diagram (Deschamps et al., 2013), the trend of enrichment in  $\text{SiO}_2$  and depletion in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is represented (Fig. 7b).

The antigorite with higher levels of  $\text{MgO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is partly within the field of abyssal peridotites (Niu, 2004), with the serpentinites and soapstones of the PFC. All samples are below the “terrestrial array” trend, which represents the successive magmatic depletion of a primitive mantle.

The main carbonate is magnesite, composed of  $\text{CO}_2$  (53%),  $\text{MgO}$  (42%) and  $\text{FeO}$  (4%), with low levels of  $\text{CaO}$  (0.13%) (Supplementary, Table 6). On the  $\text{MgO}$  vs.  $\text{CaO}$  binary diagram (Deschamps et al., 2013) (Fig. 7d), the PFC samples plot below the values for the depleted mantle (Salters and Stracke, 2004), except some samples of carbonates and ophicarbonates, which may contain dolomite and tremolite. The amount of  $\text{CaO}$  in the serpentinites varies between 0.01 and 2%.

When plotting the serpentinites on a  $\text{FeO}$  vs.  $\text{MgO}$  binary diagram (Deschamps et al., 2013) (Fig. 7c), we observe that the samples are defined by the  $\text{MgO}$  values, with the  $\text{FeO}$  content more accentuated in the serpentinites. The antigorites and serpentinites are on the line of composition of the depleted mantle, showing a constant enrichment of  $\text{FeO}$  and  $\text{MgO}$ . The levels of  $\text{FeO}$  in serpentinitized peridotites depend on the relationship between the amount of serpentine and magnetite.



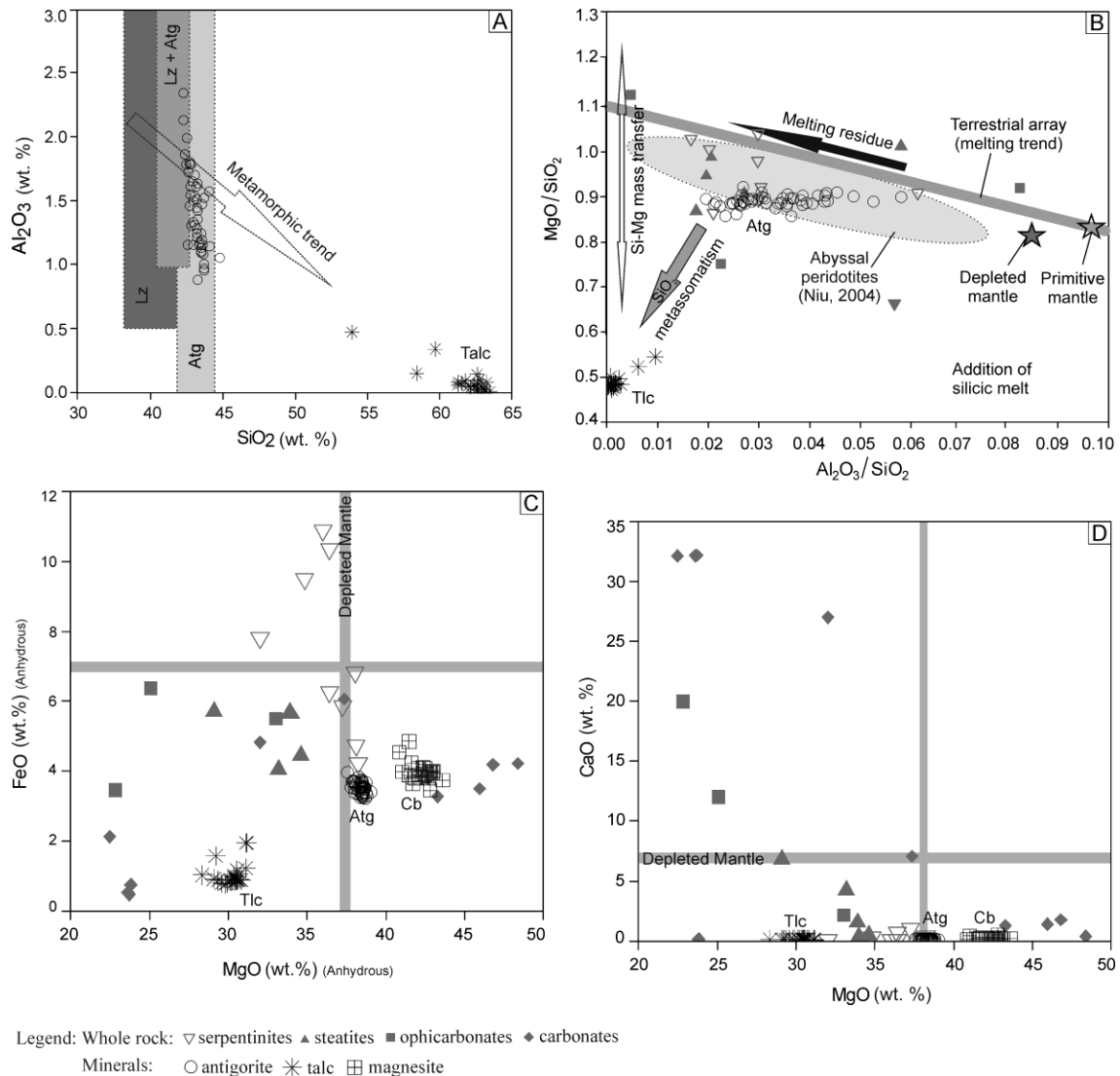


Figure 7: Binary diagrams. Serpentinite classification ( $\text{SiO}_2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ ), modified from Schwartz et al. (2013) (A). Whole rock analysis classification ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \times \text{MgO}/\text{SiO}_2$ ), where mineral chemistry analyses of the serpentinites and talc were plotted, modified from Deschamps et al. (2013), with classification fields for abyssal peridotites (Niu, 2004) and terrestrial array line (Jagoutz et al., 1979; Hart & Zindler, 1986) (B). Whole rock classification with mineral chemical analyses of antigorite, talc and magnesite,  $\text{MgO} \times \text{FeO}$  (C) and  $\text{MgO} \times \text{CaO}$  (D).

### 3.5. Stable isotope compositions

Carbon ( $\delta^{13}\text{C}$ ) and oxygen ( $\delta^{18}\text{O}$ ) stable isotopes (Supplementary Table 3) are susceptible to alteration and fractionation that depend on the environment and the mode of occurrence of these isotopes.

### 3.5.1. $\delta^{13}\text{C}$ in carbonates

The carbon isotope compositions ( $\delta^{13}\text{C}$  VPDB ‰) were determined specifically for magnesites, yielding negative  $\delta^{13}\text{C}$  values between -8.22 to -1.68 ‰. When compared to the ranges of natural  $\delta^{13}\text{C}$  values (Rollinson, 1993), the composition of our samples lie between the classification fields for magmatic rocks (mantle = -8 to -3‰), limestones (-12 to 4‰) and carbonatites (-10 to 4‰) (Fig. 8a). However, carbonates composed of dolomite can also be found in the field known for marls (-4 to 4‰). The total carbon content (%) versus  $\delta^{13}\text{C}$  values are shown in binary graph (Fig. 8d), where the PFC dolomite and magnesite samples fall in the shaded field corresponding to 212 data points of carbons from serpentinites of high and low temperature ocean floor and Apennine ophiolites (Alt et al., 2012a, 2012b; Delacour et al., 2008; Schwarzenbach, 2011). The dashed line represents the mixture between 10% carbon from seawater and 0.12% organic carbon.

### 3.5.2. $\delta^{18}\text{O}$ in carbonates

The oxygen isotope composition of the carbonates shows  $\delta^{18}\text{O}$  values between 8.88 and 11.29‰ (VSMOW), and between -20.50 and -17.90‰, when recalculated relative to the VPDB standard. According to the values of natural oxygen isotope reservoirs (Rollinson, 1993), the  $\delta^{18}\text{O}$  (VSMOW‰) of the PFC carbonates are located mainly within the field of metamorphic rocks and are also comparable to that of granitoids (Fig. 8b). In the  $\delta^{13}\text{C}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  classification diagram (Rollinson, 1993) (Fig. 8c), the carbonate samples plot close to the zero axis and between the values of  $\delta^{13}\text{C}$  (-10 to 10‰ VPDB) and  $\delta^{18}\text{O}$  (-25 to -10‰ VPDB). These intervals comprise the wide field of chondrites, as well as the restricted field of carbonatites and limestones. For comparisons of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  isotopes of PFC carbonates, we used the data presented by Pozzorini and Fröh-Green (1996) in Figure 8c.

### 3.5.3. $\delta^{18}\text{O}$ in silicates

The oxygen isotope compositions of the silicates were determined on serpentine and talc separates. The antigorites have  $\delta^{18}\text{O}$  values that range from 5.80 to 7.87‰ (VSMOW). In the talc,  $\delta^{18}\text{O}$  ranges from 8.82 to 9.27‰ (VSMOW). Comparing these values with the values of natural oxygen isotope reservoirs (Rollinson, 1993), the  $\delta^{18}\text{O}$  of the PFC antigorite and talc are located in the field of metamorphic and granitoid rocks (Fig. 8b).

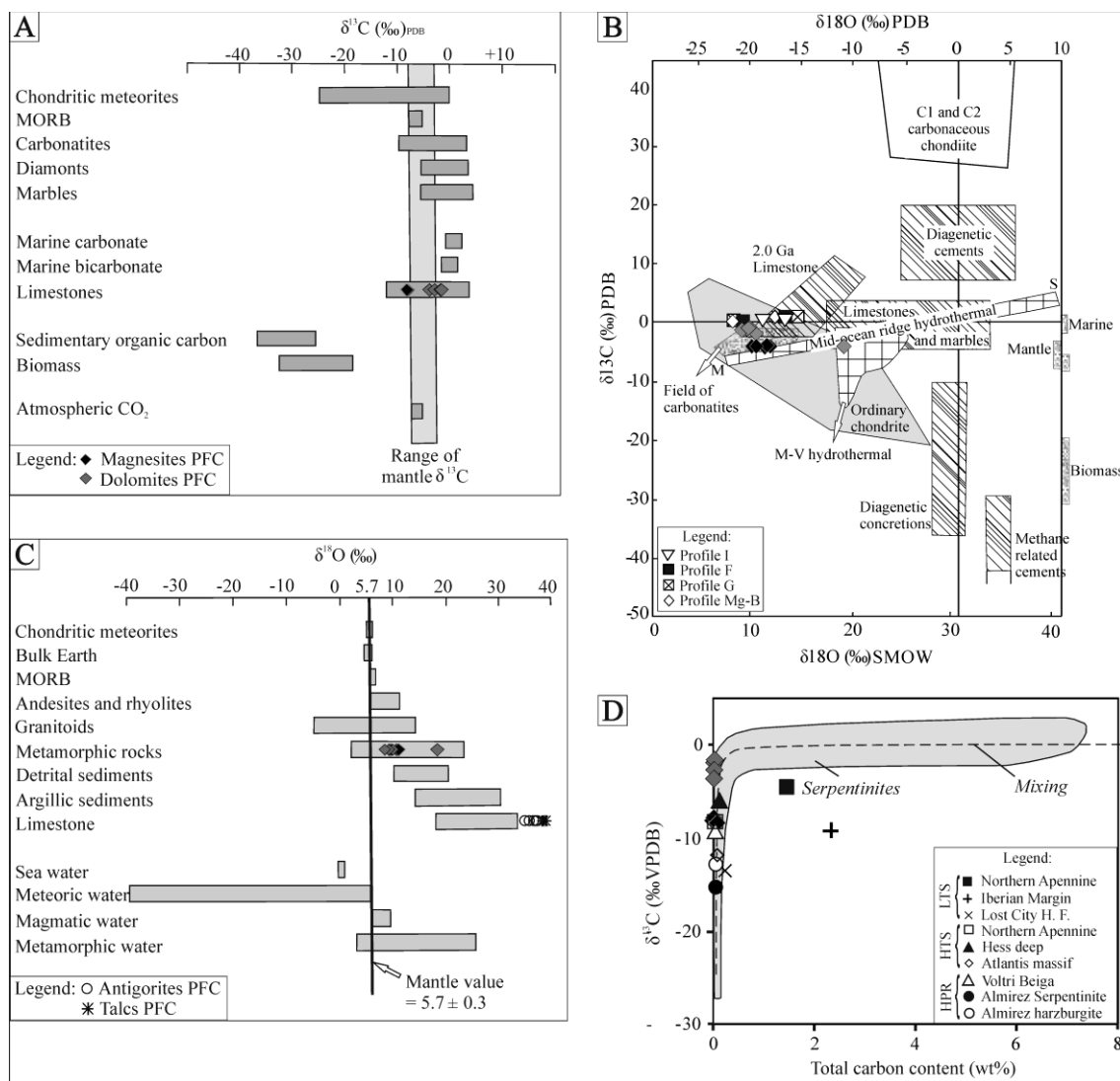
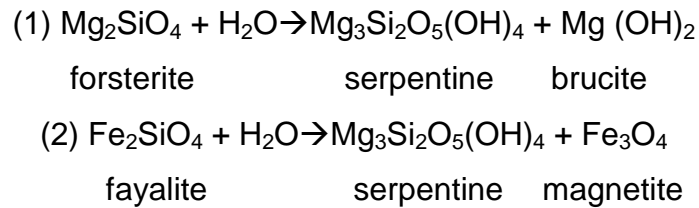


Figure 8: Classification of naturally occurring  $\delta^{13}\text{C}$ , modified from Rollinson (1993) (A). Classification of values of reservoirs of natural isotopes of oxygen, modified from Rollinson (1993) (B).  $\delta^{18}\text{O}$  versus  $\delta^{13}\text{C}$  classificatory binary graph of composition of carbonates from different environments, modified from Rollinson (1993) (C). Whole-rock  $\delta^{13}\text{C}$  (VPDB‰) versus total carbon content on serpentinites (wt%) binary graph.

## 4. Discussion

### 4.1. Metasomatic Processes

Antigorite is commonly formed from a protolith rich in magnesian olivine (reaction 1) (Fig. 9a), or from a protolith rich in iron olivine (reaction 2) (Bucher and Grapes, 2011), with the addition of water. This transformation occurs in the greenschist and lower amphibolite facies.

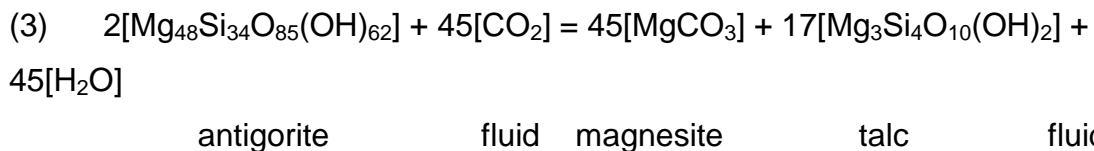


The PFC serpentinites are characterized by a mineral assemblage composed of antigorite and magnetite, formed during the lower amphibolite facies regional metamorphism event (M1). The infiltration of aqueous fluids in the ultramafic protolith (harzburgite-dunite) composed of more than 40% olivine and orthopyroxene allowed serpentinization. Olivine is likely to have a forsteritic composition and the pyroxene, ferric, and this formed antigorite and magnetite in M1. But we can also consider a more ferrous composition for olivine (fayalite) and a Mg contribution from the surrounding rocks. The formation of the antigorite serpentinites possibly occurred during the closure of the PFC ca. 700 - 680 Ma (Souza et al., submitted, 2020a), where continental collisions generated the fluids of the first serpentinization phase with crustal isotopic signatures.

The SiO<sub>2</sub> enrichment in antigorite can be related to the increase of metamorphic degree in a metasomatic system, because Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decreases and talc crystallization occur simultaneously. This process occurs in the PFC and was also verified by Paulick et al. (2006), Schwartz et al., (2013) and Deschamps et al. (2013). Low CaO levels may be related to serpentinization (Iyer et al., 2008), but CaO depletion in the protoliths should also be considered (Paulick et al., 2006). Another important factor is the simultaneous supply of CO<sub>2</sub> and CaO to the serpentinite during steatization and SiO<sub>2</sub> depletion. The metasomatism associated with serpentinization can induce a redistribution of

CaO (Mével and Stamoudi, 1996; Paulick et al., 2006) and carbonation to concentrate CaO in carbonates.

CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O fluids are completely miscible in medium to high metamorphic grade environments and therefore the mineral assemblage composed of antigorite and brucite is converted into antigorite and magnesite when the fluids become CO<sub>2</sub>-bearing (Frost and Frost, 2014). The increase in CO<sub>2</sub> in metaperidotites and serpentinites forms ophicarbonates and soapstones (Fig. 9a), at approximately 400°C. The formation of talc in low-grade metamorphism, in harzburgitic protoliths, occurs through SiO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> metasomatism. The formation of the PFC soapstones started from the interaction of the fluids of SiO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in the serpentinites, driven by the second metamorphic event (M2) in the area. The reaction (3), proposed by Spandler et al. (2008), represents the formation of soapstone:



Carbonates are common minerals in ultramafic rocks and are formed by the infiltration of external CO<sub>2</sub>. The serpentinites that contain considerable concentrations of carbonates are ophicarbonates and they are formed through the reactions of serpentinites with CO<sub>2</sub> of crustal origin (metasediments). Serpentinites are very efficient CO<sub>2</sub> reservoirs and are easily transformed into carbonaceous rocks. This is the process that occurred in the PFC during greenschist facies metasomatism (M2), which is related to the intrusion of the Caçapava granite 562 ± 8 Ma (Remus et al., 2000). We use the T°C vs. X<sub>CO2</sub> binary diagram (Bucher and Grapes, 2011) of stability of carbonate-bearing ultramafic rocks, in the CMS-HC system at 100 MPa (Fig. 9b). The ophicarbonates assemblages are highlighted in light gray and the invariant point 2, in dark gray, is located at 410°C and represents the PFC ultramafic paragenesis: antigorite + talc + magnesite + dolomite ± tremolite.

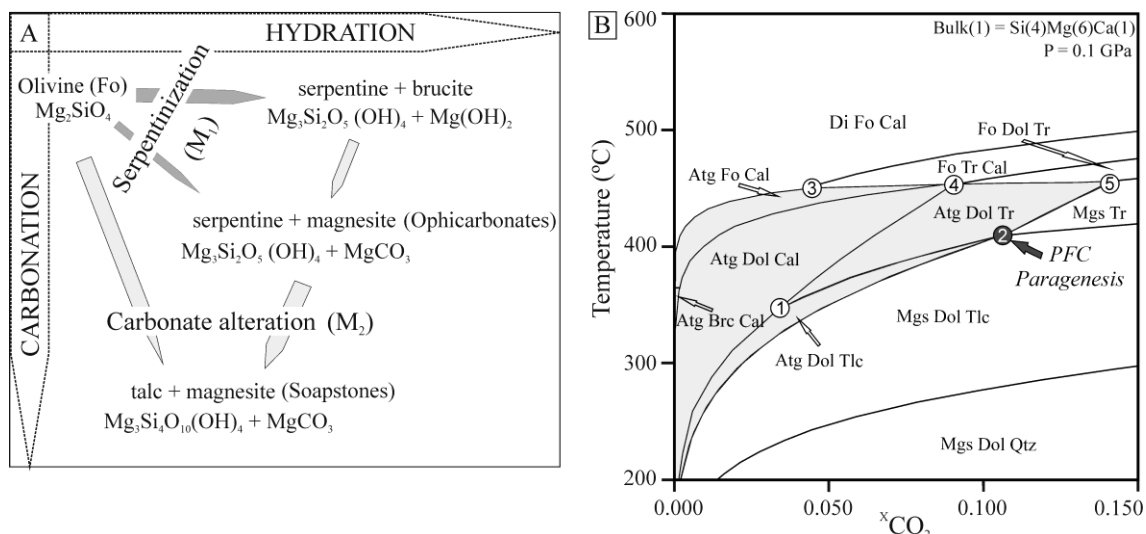


Figure 9: Illustration of reaction paths that lead to hydration/carbonation of peridotites and serpentinites, modified from Power et al. (2013) (A). Binary diagram ( $T^{\circ}C - X_{CO_2}$ ) of stability of carbonate-bearing ultramafic rocks, in the CMS-HC system at 100MPa; notice point 2, representing metamorphic paragenesis of the PFC ophicarbonate: Atg + Tlc + Mgs + Dol  $\pm$  Tr, at around 410 $^{\circ}C$ , modified from Bucher and Grapes (2011) (B).

## 4.2. Chemical composition

The chemical compositions of the PFC samples indicate magmatic depletion of a primitive mantle. Highly depleted compositions are characterized by low  $Al_2O_3/SiO_2$  values ( $<0.01$ ) (Jagoutz et al., 1979). Comparing the ratios  $MgO/SiO_2$  versus  $Al_2O_3/SiO_2$  and  $Al_2O_3$  versus CaO of serpentinites, with the data and classification presented by Lafay et al. (2013) we verified the chemical similarity of the PFC samples with peridotites from the oceanic mantle. According to the classification of Niu (2004) (Fig. 7b), the origin of the serpentinites could be related to abyssal peridotites. When comparing the more abundant elements  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $FeO$ ,  $CaO$  and  $Na_2O$  with the low levels of  $Al_2O_3$ , and based on the classification by Bodinier and Godard (2004), the samples also indicate origin from abyssal peridotites.

The REE and trace elements patterns (Fig. 6a) are similar to patterns of collisional serpentinites (Mancera et al., 2009) and of abyssal serpentinites and soapstones (Paulick et al., 2006), despite depletion in Ba, Sr and La. Comparatively, the PFC samples show more positive patterns than the REE patterns of forearc zone serpentinites. The forearc serpentinites are enriched in B, Sb, Pb, Li and U (Deschamps et al., 2013). Kodolányi et al. (2012),

characterize the serpentinites of mesoceanic chains as enriched by Cl, B, U, Sr, Sb, Pb and Li, and passive margin serpentinites with the highest levels of B and U. The behavior of the trace elements of the PFC serpentinites is similar to the serpentinites characterized by Kodolányi et al. (2012) as a forearc zone.

### 4.3. Isotope composition

The isotope composition recorded in the carbonates, antigorites and talc of the PFC is compared to global data from previous studies (Table 7). The values of  $\delta^{13}\text{C}$  -2 to -7‰, are consistent with magmatic sources (similar to the range of mantle or carbonatite values = -5 to -8‰) (Auclair et al., 1993). The concentrations of bulk rock carbon C (%) in the PFC samples (Fig. 8d) are lower than the values found by Alt et al. (2013) in a marine environment. According to Schwarzenbach (2011), samples with high concentrations of C% are dominated by marine carbonate, while samples with low concentrations of C% contain the highest proportions of organic carbon and the most negative  $\delta^{13}\text{C}$  values. The authors note that serpentinites of ophiolitic origins contain mixtures of marine carbonate and organic carbon.

For comparisons of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  isotopes of the PFC carbonates, we use data presented by Pozzorini and Früh-Green (1996) in ophicarbonates altered isotopically by metasomatism linked to regional and contact metamorphism, this samples are concentrated in the field of limestones and the PFC samples most restricted field of carbonatites. Studies carried out by O'Hanley (1996) on alterations of serpentinite carbonates showed intervals of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  very similar to PFC. Schandl and Wicks (1991) data were also used for comparison, due to the two distinct carbonation events recorded in the same location, one attributed to contact metamorphism and the other to regional metamorphism in greenschist facies.

The  $\delta^{18}\text{O}$  values found in the antigorites of the PFC are similar to those in subduction zone environments presented by Früh-Green et al. (2004). The  $\delta^{18}\text{O}$  values recorded by Sakai et al. (1990) in the serpentinites of the forearc zone in the Marianas Trench are also similar to those of the PFC. Früh-Green et al. (1990) showed the behavior of stable isotopes during the serpentinization

and carbonation processes in alpine ophiolites and obtained  $\delta^{18}\text{O}$  in serpentinites formed by hydrothermal alteration in contact with seawater. Goulart et al. (2013), obtained  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  isotopes in dolomitic marbles in the western part of the PFC, and related the origin of marine water in a restricted sea environment, during the Neoproterozoic.

Pozzorini and Früh-Green (1996) identified  $\delta^{18}\text{O}$  in antigorites of metasomatic ophicarbonates, which correlate to the  $\delta^{18}\text{O}$  of the PFC. Früh-Green et al. (2001) examined  $\delta^{18}\text{O}$  signatures of high-pressure serpentinites from a shear zone linked to subduction. Values lower than 5‰ were considered depleted and resulted from the interaction with high temperature fluids from sea water, and values higher than 5‰ were considered similar to those found in passive margins, resulting from the interaction with low temperatures at crustal levels or in zones of shallow subduction. Values higher than 5‰ and the passive margin in zones of shallow subduction tectonic environment are consistent with the proposed tectonic model for the PFC (Souza et. al., submitted, 2020a).

Table 7: C (%),  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  data from different lithologies, minerals and tectonic environments, used for comparison with the data obtained from the PFC. \*n.d. = No detection.

Lithology/ Minerals	$\delta^{13}\text{C}$ range (‰ VPDB)	$\delta^{18}\text{O}$ range (‰ VPDB)	C (%) range	Tectonic setting	Reference
Ophicalcites	n.d.	n.d.	0.006 to 7.2	Marine and organic	Alt et al. (2013)
Serpentinites	-16.4 to 2.2	n.d.	0.00 to 7.25	Ophiolites	Schwarzenbach et al. (2011)
Carbonates	-1 to -8	10 to 17	n.d.	Continental crust	O'Hanley, (1996)
Magnesite	-7.6 to - 7.9	11.7 to 12.5	n.d.	Contact metamorphism	Schandl and Wicks (1991)
Calcite	-3.9 to - 5.9	11.1 to 14.1	n.d.	Regional metamorphism	Schandl and Wicks (1991)
Dolomitic marbles	-0.26 to 2.44	-5.68	n.d.	Oceanic crust	Goulart et al. (2013)
Serpentinites	n.d.	6 to 12.4	n.d.	Forearc zone	Sakai et al. (1990)
Serpentinites	n.d.	5.9 to 13.4	n.d.	Alpine ophiolites	Früh-Green et al. (1990)
Ophicarbonates/ antigorite	n.d.	4.8 to 10.1	n.d.	Contact metamorphism	Pozzorini and Früh- Green (1996)
Serpentinites	n.d.	4.4 to 6.9	n.d.	Subduction zone	Früh-Green et al. (2001)



Lithology/ Minerals	$\delta^{13}\text{C}$ range (‰ VPDB)	$\delta^{18}\text{O}$ range (‰ VPDB)	C (%) range	Tectonic setting	Reference
Serpentines	n.d.	1.7 to 7.5 (VSMOW)	n.d.	Mid-ocean ridge	Früh-Green et al. (2004)
Serpentines	n.d.	3 to 12.4 (VSMOW)	n.d.	Vulcanic arc and subduction zone	Früh-Green et al. (2004)
Serpentines	n.d.	2.8 to 14.2 (VSMOW)	n.d.	Transitional zone between continental and oceanic crust	Früh-Green et al. (2004)

## 5. Conclusions

The serpentinization and carbonation processes heavily changed the ultramafic protolith, enriching the system in MgO, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. The studied antigorite serpentinites are derived from the serpentinization of a dunite-harzburgitic protolith of mantle origin. There are chemical similarities (enrichment in Th, U and Pb) between the PFC serpentinites with serpentinites from other parts of the world, considered collisional, abyssal and of forearc. However, it is not possible to discern the original tectonic environment of the ultramafic protolith with the data obtained in this work, due to the high degree of serpentinization and carbonation of the original rock. By correlating the major and trace elements obtained with data from other studies we identified similarities between the PFC samples and oceanic, abyssal, ophiolitic and orogenic mantle peridotites.

Recent work in the area has suggested a subduction zone environment for the formation of carbonatites in the PFC (Cerva-Alves, et al., 2017) and an arc environment for the generation of mafic and ophiolitic rocks (Bicalho et al., 2019). Based on the data discussed here and the proposed tectonic model for the area (Souza et al., submitted, 2020a) we can conclude that the serpentinites were possibly generated from oceanic peridotites that were incorporated into the continental crust in a suture zone close to the limits of the São Gabriel and Tijucas terrains in southern Brazil.

It is proposed that serpentinization occurred during tectonism at the time of the closure of the PFC basin (ca. 700-680 Ma), by means of continental collisions, which released fluids from the surrounding rocks, during M1. In response to the carbonation processes, serpentinites were transformed first into

ophicarbonates and progressively into soapstones, as a result of CO<sub>2</sub> metasomatism, setting up a scenario for sequestering carbon dioxide in a continental crust environment. Ophicarbonates and soapstones are formed through alteration of serpentinites, from the interaction of fluids with CO<sub>2</sub>, and this process probably occurred concurrently with the M2 event and the intrusion of the Caçapava granite (ca. 560 Ma). At this stage, an increase in MgO occurred through serpentinization, precipitated from the ultramafic protolith or from magnesian sources of surrounding rocks, as well as by carbonation and precipitation of carbonates. This results in an enrichment of MgO in ophicarbonates and carbonates, derived from antigorite, which combines with CO<sub>2</sub> and deposits magnesite. During the process there is also an enrichment in SiO<sub>2</sub> by residual metasomatism, where the residue of the antigorite generates talc, which is more siliceous. Later, the antigorite and magnesite of ophicarbonates react with CO<sub>2</sub> and form soapstones.

The  $\delta^{13}\text{C}$  isotope composition of the carbonates indicates a mixed origin, by the mixture of magmatic fluids from the adjacent granite with marbles from the regional metamorphic rocks of the PFC. The  $\delta^{18}\text{O}$  isotope composition of the carbonates substantiates an origin of the fluids from metamorphic and magmatic rocks. The  $\delta^{18}\text{O}$  values of antigorite and talc are consistent with this origin, as well as being similar to those found in passive margins, resulting from interaction at low temperatures, or in crustal levels, or in shallow subduction zones. The granite intrusion altered the surrounding metavolcanosedimentary rocks and mobilized the fluids, resulting in carbonation of the serpentinites at temperatures close to 400°C. This natural process of storing CO<sub>2</sub> in serpentinites during carbonation can be used in the future to search for potentially favorable locations for storing CO<sub>2</sub> generated by thermoelectric plants.

## **Acknowledgments**

Sincere thanks to the Brazilian agencies CNPQ and CAPES for funding during this research. To the Federal Technological Institute of Switzerland (ETH) and the Geosciences Institute of the Federal University of Rio Grande do Sul

(UFRGS) for the infrastructure, access to laboratories and for obtaining data to this research. And also recognizing the importance of the colleagues and technician staff for the accomplishment of this research from field stage, sample preparation, laboratory analysis, data interpretation and text review, in particular Andrea Galli; Denise Canarim; Gilberto Silveira; Susan Drago; Carolina Leandro; Gabriel Monaco, Victor Bicalho and Julia Gezatt.

## References

- Alt, J. C., Shanks, W. C. 1998. Sulfur in serpentinitized oceanic peridotites: serpentinitization processes and microbial sulfate reduction. *Journal of Geophysical Research*, 103, 9917–9929.
- Alt, J. C., Garrido, C. J., Shanks, W. C., Turchyn, A., Padrón-Navarta, J. A., Sánchez-Vizcaíno, V. L., Pugnaire, M. T. G., Marchesi, C. 2012a. Tracing the recycling of water, carbon, and sulfur during subduction metamorphism of seafloor serpentinites: a stable isotope study of the Almirez Massif, Spain. *Earth and Planetary Science Letters*, 327-328, 50-60.
- Alt, J. C., Shanks, W. C., Crispini, L., Gaggero, L., Schwarzenbach, E., Früh-Green, G., Bernasconi, S. 2012b. Uptake of carbon and sulfur during seafloor serpentinitization and the effects of subduction metamorphism in Ligurian serpentinites. *Chemical Geology*, 322–323, 268–277.
- Alt, J. C., Schwarzenbach, E. M., Früh-Green, G. L., Shanks III, W. C., Bernasconi S. M., Garrido, C. J., Crispini, L., Gaggero, L., Padrón-Navarta, J. A., Marchesi, C. 2013. The role of serpentinites in cycling of carbon and sulfur: Seafloor serpentinitization and subduction metamorphism. *Lithos*, 178, 40-54.
- Auclair, M., Gauthier, M. Trottier, J., Jébrak, M. Chartrand, F. 1993. Mineralogy, geochemistry, and paragenesis of the eastern metals serpentinite-associated Ni-Cu-Zn deposit, Québec Appalachians. *Econ. Geol.* 88, 123-138.
- Bitencourt, M.F., 1983. Geologia, petrologia e estrutura dos metamorfitos da região de Caçapava do Sul, RS. Master's thesis (unpublished), Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 161p.
- Bicalho, V. S., Remus, M.V.D., Dani, N. 2019. Geochemistry, metamorphic evolution and tectonic significance of metabasites from Caçapava do Sul, southern Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, 49, 2317-4889.

Bodinier, J. L., Godard, M. 2004. Orogenic, Ophiolitic, and Abyssal Peridotites. In: *Treatise on Geochemistry*. Holland, H. D. and Turekian, K. K. (Editors), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. 2: 103-170.

Bucher, K., Frey, M. 1994. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. Berlin-Germany, Springer-Verlag, 318p.

Bucher, K., Grapes, R. 2011. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 441p.

Cannat, M., Bideau, D., Bougault, H. 1992. Serpentinized peridotites and gabbros in the Mid-Atlantic Ridge axial valley at 15°37'N and 16°52'N. *Earth Planet. Sci. Lett.* 109, 87-106.

Cerva-Alves, T., Remus, M. V. D., Dani, N., Basei, M. A. S. 2017. Integrated field, mineralogical and geochemical characteristics of Caçapava do Sul alvikite and beforosite intrusions: A new Ediacaran carbonatite complex in southernmost Brazil. *Ore Geology Reviews*, 88, pp. 352-369.

Coleman, R. G. 1977. *Ophiolites: ancient oceanic lithosphere?*. Berlin, Springer-Verlag, 229 p.

Delacour, A., Früh-Green, G. L., Bernasconi, S. M., Schaeffer, P., Kelley, D. S., 2008. Carbon geochemistry of serpentinites in the Lost City Hydrothermal system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 3681-3702.

Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., Hattori, K., 2013. Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos.*, 178, pp. 96-127.

Evans, B. W. 1977. Metamorphism of alpine peridotites and serpentinites. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 5, pp. 397-448.

Evans, B. W., Trommsdorff, V., Richter, W. 1979. Petrology of an eclogite-metarodingite suite at Cima di Gagnone, Ticino, Switzerland. *Am. Mineral.* 64, pp. 15-31.

Evans, B. W., Hattori, K., Baronnet, A. 2013. Serpentinite: What, Why, Where?. *Elements*, 9, 98-106.

Floyd, P. A., Göncüoğlu, M. C., Winchester, J. A., Yaliniz, M. K. 2000. Geochemical character and tectonic environment of Neotethyan ophiolitic fragments and metabasites in the Central Anatolian Crystalline Complex, Turkey. In: Bozkurt E., Winchester J.A., Piper J.D.A. (eds.). *Tectonics and magmatism in Turkey and the surrounding area*. London, Geological Society of London, Special Publications, 173, 183-202.

Frost, B. R., Frost, C. D. 2014. *Essentials of Igneous and Metamorphic Petrology*. Cambridge University Press is part of the University of Cambridge, 331p.

Früh-Green, G. L., Weissert, H., Bernoulli, D. 1990. A multiple fluid history in Alpine ophiolites. *Geological Society of London Journal*, 147, 959-970.

Früh-Green, G. L., Plas, A., Lécuyer, C. 1996. Petrologic and stable isotope constraints on hydrothermal alteration and serpentinization of the EPR shallow mantle at Hess Deep (Site 895). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 147. Ocean Drilling Program, College Station TX, 255–291.

Früh-Green, G. L., Scambelluri, M., Vallis, F., 2001. O-H isotope ratios of high pressure ultramafic rocks: implications for fluid sources and mobility in the subducted hydrous mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141, 145-159.

Früh-Green, G. L., Connolly, J. A. D., Plas, A., Kelley, D. S., Grobéty, B. 2004. Serpentinization of oceanic peridotites: implications for geochemical cycles and biological activity. In: Wilcock, W. S. D., DeLong, E. F., Kelley, D. S., Baross, J. A., Cary, S. C. (Eds.): *The seafloor biosphere at mid-ocean ridges. Geophysical Monograph.*, 144. American Geophysical Union, Washington DC, 119-136.

Gaines, R. V., Skinner, H. C. W., Foord, E. E., Mason, B., Rosenzweig, A. 1997. *Dana's New Mineralogy: The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana. Wiley-Interscience*, 8 edition, 1872p.

Gillis, K. M., Mével, C., Allan, J., and the Leg 147 Scientific Party. 1993. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 147: College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 366 p.

Goulart, R. V., Remus, M. V. D., Reis, R. S. 2013. Composição isotópica de Sr, C e O e geoquímica de ETRs das rochas carbonáticas do Bloco São Gabriel, Rio Grande do Sul. *Pesquisas em Geociências*, 40 (1), 75-97.

Hansen, L. D., Dipple, G. M., Gordon T. M., Kellett, D. A. 2005. Carbonated serpentinite (listwanite) at Atlin, British Columbia: a geological analogue to carbon dioxide sequestration. *Canadian Mineralogist* 43, 225-239.

Harper, G. D. 1984. The Josephine ophiolite, north-wester California. *Geol. Soc. Am., Bull.* 95, 1009-1026.

Iyer, K., Austrheim, H., John, T., Jamtveit, B. 2008. Serpentinization of the oceanic lithosphere and some geochemical consequences: Constraints from the Leka Ophiolite Complex, Norway. *Chemical Geology*, 249, 66-90.

Jagoutz, E., Palme, H., Blum, H., Cendales, M., Dreibus, G., Spettel, B., Lorenz, V. Wänke, H. 1979. The abundances of major, minor and trace elements in the Earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. *Proceeding of 10th Lunar Planetary science Conference. Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement* 10, 2031-2051.

Kelemen, P. B., Matter, J., Streit, E. E., Rudge, J. F., Curry, W. B., Blusztajn, J. 2011. Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: Natural processes and recipes for enhanced, in situ CO<sub>2</sub> capture and storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 39, 545-576.

Kodolányi, J., Pettke, T., Spandler, C., Kamber, B. S., Gméling, K. 2012. Geochemistry of ocean floor and forearc serpentinites. Constraints on the ultramafic input to subduction zones. *Journal of Petrology*, 53, 235-270.

Lafay, R., Deschamps, F., Schwartz, S., Guillot, S., Godard, M., Debret, B., Nicollet, C. 2013. High-pressure serpentinites, a trap-and-release system controlled by metamorphic conditions: Example from the Piedmont zone of the western Alps. *Chemical Geology* 343, 38–54.

Li, X. P., Rahn, M., Bucher, K. 2004. Serpentinites of the Zermatt-Saas ophiolite complex and their texture evolution. *J. Metamorphic Geol.*, 22, 159-177.

Mancera, G. G., Gutiérrez, F. O., Proenza, J. A., Atudorei, V. 2009. Petrology and geochemistry of Tehuizingo serpentinites (Acatlán Complex, SW Mexico), 61, 419-435.

Mével, C., Stamoudi, C., 1996. Hydrothermal alteration of the upper mantle section at Hess Deep. In: Mével, C., Gillis, K., Allan, J. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 147, 293–309.

Naldrett, A. J. 1966. Talc-carbonate alteration of some serpentinized ultramafic rocks south of Timmins, Ontario. *Journal of Petrology*, 7, 489-499.

Niu, Y. 2004. Bulk-rock major and trace element compositions of abyssal peridotites: implications for mantle melting, melt extraction and post-melting processes beneath mid-ocean ridges. *Journal of Petrology*, 45, 2423–2458.

O'Hanley, D. S. 1996. *Serpentinites: Records of Tectonic and Petrological History*. Oxford University Press, 277 p.

Paulick H., Bach W., Godard M., De Hoog J.C.M., Suhr G., Harvey J. 2006. Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20'N, ODP Leg 209): implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments. *Chemical Geology*, 234, 179-210.

Pozzorini, D., Früh-Green, G. L. 1996. Stable isotope systematics of the Ventina Ophicarbonatite Zone, Bergell contact aureole. *Schweiz Mineral, Petrogra, Mitt.* 76, 549-564.

Power, I. M., Wilson, S. A., Gregory, M. D. 2013. Serpentinite Carbonation for CO<sub>2</sub> Sequestration. *Elements*, v. 9, 115-121.

Remus, M. V. D., McNaughton, N. J., Hartmann, L. A., Koppe, J. C., Fletcher, I. R., Groves, D. I., Pinto, V. M. 1999. Gold in the Neoproterozoic juvenile

Bossoroça volcanic arc of southernmost Brazil, isotopic constraints on timing and sources. *Journal of South American Earth Sciences*, 12, 349-366.

Rollinson, M. R. 1993. *Using geochemical data*. New York, Longman, 352p.

Sakai, R., Kusakabe, M., Noto, M., and Ishii, T. 1991. Origin of waters responsible for serpentinization of the Izu-Ogawawara-Mariana forearc seamounts in view of hydrogen and oxygen isotope ratios. *Earth Planet. Sci. Lett.* 100, 291-303.

Salters, V. J. M., Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5 (5).

Schandl, E. S., Wicks, F. J. 1991. Two stages of CO<sub>2</sub> metasomatism at the Munro mine, Munro township, Ontario: evidence from fluid-inclusion, stable isotope, and mineralogical studies. *Can. J. Earth Sci.*, 28, 721-728.

Schwartz, S., Guillot, S., Reynard, B., Lafay, R., Debret, B., Nicollet, C., Lanari, P., Auzende, A. L. 2013. Pressure–temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites. *Lithos* 178, 197-210.

Schwarzenbach, E. 2011. *Serpentinization, Fluids And Life: Comparing Carbon And Sulfur Cycles In Modern And Ancient Environments*, PhD Thesis, ETH Zurich, 194 p.

Souza, T. L., Remus, M. V. D., Früh-Green, G. L., Rouméjon, S., Dani, N., Guillong, M., Hoerlle, G. S. 2020a. Zircon age as a tool to limit old terranes in Southern Brazilian Shield. Submitted. in the *Journal of South American Earth Sciences*, April 2020.

Souza, T. L., Remus, M. V. D., Früh-Green, G. L., Dani, N., Rouméjon, S. 2020b. Spinel in ultramafics from southern Brazil and significance of in situ mineral chemistry and textural patterns from Caçapava region. Submitted in the *Brazilian Journal of Geology*, April, 2020.

Spandler, C., Hermann, J., Faure, K., Mavrogenes, J. A., Arculus, R. J. 2008. The importance of talc and chlorite “hybrid” rocks for volatile recycling through subduction zones; evidence from the high-pressure subduction mélange of New Caledonia. *Contrib. Mineral Petrology*, 155,. 181-198.

Sun, S. S. 1980. Lead isotopic study of Young volcanic rocks from mid-ocean ridges, ocean islands and island arcs: *Royal Society of London Philosophical Transactions*, ser. A: Mathematical and Physical Sciences, 297, 409-445.

Sun, S. S., McDonough, W. F. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*., 67, 1050-1056.

UFRGS, Universidade federal do Rio Grande do Sul, 1998. Proj. Caçapava do Sul: mapeamento geológico 1, 25.000 1998.

Supporting Information for:  
**Ophicarbonates and soapstones formed by Carbonation of Serpentinites:**  
**Case study of CO<sub>2</sub> Sequestration in Southern Brazil**

Table 1: Analytical data of major (wt%) and trace (ppm) elements from serpentinites, ophicarbonates and soapstones of the Passo Feio Complex.

Samples	Serpentinites									Ophicarbonates				Steatites			
	PF05	PF06	PF08	PF09	PF10	UM13	UM14B	UM15B	Anys	PF02	PF23C	PF23G	PF03	PF13	PF23B	PF23D	PF23F
SiO <sub>2</sub>	35.62	34.82	38.03	39.67	38.47	48.03	42.70	43.21	39.19	36.03	20.43	33.36	36.68	37.51	33.56	34.46	32.96
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.11	0.03	0.02	0.02	n.d.	0.05	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	1.05	0.78	1.22	2.38	2.75	1.30	0.92	1.18	2.96	0.10	0.76	0.73	1.03	0.60	0.72	1.93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.35	10.90	6.83	6.26	9.50	7.82	4.73	5.85	4.23	5.51	3.45	6.37	4.45	5.64	5.70	5.69	4.04
MnO	0.06	0.07	0.06	0.09	0.05	0.07	0.04	0.10	0.08	0.07	0.17	0.09	0.07	0.07	0.11	0.08	0.08
MgO	36.43	36.01	38.05	36.44	34.85	32.02	38.11	37.27	38.24	33.03	22.85	25.10	34.61	34.00	29.09	33.90	33.19
CaO	0.02	0.03	0.02	0.59	0.27	n.d.	0.19	0.91	0.29	2.14	19.99	12.03	0.43	0.29	6.83	1.54	4.23
Na <sub>2</sub> O	0.02	n.d.	0.01	0.01	0.03	0.01	n.d.	0.01	n.d.	0.01	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02
K <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.01	n.d.	0.01	0.01	0.01	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38	0.51	0.30	0.25	0.15	0.37	0.24	0.21	0.308	0.25	0.01	0.30	0.29	0.29	0.36	0.29	0.11
NiO	0.29	0.29	0.25	0.26	0.16	0.28	0.23	0.25	0.26	0.16	0.05	0.24	0.23	0.30	0.20	0.23	0.13
LOI	15.50	16.10	15.44	15.11	13.90	8.28	12.48	11.29	15.7	19.59	32.49	21.51	21.74	20.29	22.13	22.61	23.35
Total	99.29	99.80	99.80	99.92	99.89	99.68	100.07	100.06	99.37	99.82	99.59	99.83	99.28	99.46	98.63	99.54	100.07
Ba	29.1	8.5	6.0	16.8	16.3	12.3	6.1	6.3	n.d.	13.2	24.5	16.4	8.3	13	8	10.2	8.2
Ce	31.4	27.4	12.4	21.5	14.7	11.3	10.9	n.d.	n.d.	16.5	n.d.	13.4	20.4	17.2	16.8	0.3	9.5
Co	111.1	102.8	103.5	110.9	90	85.8	102.9	99.4	77.6	84	104	103.2	96.4	134.6	108.3	101.6	66.7
Cr	3056.8	4144.6	2401.1	2028.9	1209.4	2782.6	1897.5	1624	2107.2	2158.2	9.6	2619.2	2548.5	2514.8	3148	2575.5	1000.1
Cu	5.2	8.1	2.6	46.3	3.6	26.5	4.3	14.5	1.2	5.1	235.6	5.7	9.6	23.5	17.4	8.2	4.8
Ga	3.7	3.5	1.8	2.5	6.5	7.1	2.9	2.3	1.6	4.2	n.d.	4.6	3.2	3.0	4.5	3.4	3.0
Hf	2.8	5.9	1.1	1.8	4.8	2.8	2.5	3.6	n.d.	2.0	n.d.	2.1	2.7	0.4	2.6	5.8	5.1
La	0.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	n.d.	4.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nb	0.9	n.d.	n.d.	n.d.	0.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nd	12.3	8.1	6.8	11.4	7.3	10.7	5.5	6.6	n.d.	8.5	n.d.	8.3	8.0	11.8	3.9	5.8	8.3
Ni	2719.5	2685.2	2354.1	2420.8	1460.7	2395	2088.7	2248.7	1450	1533.6	690.8	2446	2339.6	2926.2	2058.6	2362.7	1299.7
Pb	54.1	47.8	48.4	48.9	54.1	54.4	46.6	42.5	1.0	40.4	33.5	52.8	39.9	48.1	48.3	48.8	48.3
Rb	1.6	3.1	1.8	1.2	1.6	1.3	n.d.	3.7	n.d.	1.6	6.2	3.2	2.3	1.9	3.2	2.2	1.5
Sc	4.7	4.2	4.7	6.2	15.3	8.8	7.0	6.7	6.0	12.2	3.4	7.6	7.6	8.7	7.5	5.8	9.0
Sr	1.8	6.2	5.2	10.6	10	5.4	7.4	16.2	n.d.	36	38.2	135.4	8.0	7.6	131.7	15.6	54.4
Th	28	23.7	19.9	20.5	30.1	24.5	23.3	13.6	0.01	18.9	n.d.	26.4	11.7	21.1	21.1	20.6	18.6
U	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
V	39.5	51.7	34.2	34.8	84.4	54.7	34.9	24.7	24	53.6	n.d.	36.1	19.5	34.2	39.5	33.7	31
W	3.5	3.5	3.3	2.6	5.6	3.3	0.6	1.2	n.d.	3.4	4.6	1.1	3.3	3.1	4.2	2.3	1.0
Y	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zr	4.7	2.9	n.d.	n.d.	6.1	1.3	n.d.	n.d.	n.d.	5.4	n.d.	3.4	n.d.	0.2	n.d.	0.1	n.d.



Samples	Serpentinites									Ophicarbonates				Steatites			
	PF05	PF06	PF08	PF09	PF10	UM13	UM14B	UM15B	Anys	PF02	PF23C	PF23G	PF03	PF13	PF23B	PF23D	PF23F
Zn	33	35.6	33.5	68.1	30.2	93.6	53	95.4	7.0	27.6	241.8	36.3	31.8	32.7	46.5	32.9	26.3

\*n.d. = No detection.

Table 2 Analytical data of major (wt%) and trace (ppm) elements from carbonate samples the Passo Feio Complex.

Samples	PF01	PF02	PF07	PF08	PF23E	PF23H	UM14	UM15	UM15B
SiO <sub>2</sub>	3.31	0.52	2.31	3.83	0.47	3.08	2.54	0.2	7.08
TiO <sub>2</sub>	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.27	0.46	4.21	4.18	0.52	3.49	0.75	2.12	5.76
MnO	0.44	0.25	0.59	0.54	0.29	0.47	0.2	0.44	0.54
MgO	43.3	23.71	48.39	46.81	23.63	45.94	23.82	22.49	35.8
CaO	1.27	32.21	0.31	1.75	32.17	1.4	0.08	32.16	6.91
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.07	0.08	0.07	0.05	0.09	0.02	0.05	0.01
K <sub>2</sub> O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	n.d.	0.01	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CO <sub>2</sub>	48.8	42.7	44.12	42.82	42.81	45.55	48.68	42.47	43.44
Total	100.46	99.93	100.04	100.03	99.95	100.04	76.13	99.96	99.88
Ba	24.5	n.d.	7.7	21.7	4.4	3.4	19.6	16.6	19.5
Ce	n.d.	<21.7	n.d.	<18.1	<21.8	<24.9	n.d.	n.d.7.2	n.d.
Co	104	9.0	93.6	23.5	122	33.2	28.9	7.4	101.3
Cr	9.6	5.1	536.1	n.d.	53.1	151.6	9.3	n.d.	17.2
Cu	235.6	7.6	55.4	6.6	62	26.5	716.8	10.9	262.8
F	n.d.	0.05	n.d.	n.d.	0.05	n.d.	n.d.	0.02	n.d.
Ga	n.d.	3.4	0.7	2.5	n.d.	3.2	n.d.	4.1	0.3
Hf	n.d.	13.6	0.7	12.0	2.2	6.1	n.d.	8.7	n.d.
La	4.2	16.7	n.d.	13.3	n.d.	10.4	12.8	22.4	8.0
Nb	n.d.	6.4	n.d.	4.1	n.d.	0.7	n.d.	3.8	n.d.
Nd	n.d.	<10.0	<8.2	11.4	9.6	9.5	n.d.	1.5	<17.5
Ni	690.8	46.9	1548.2	74.1	847.8	574	318.8	31.8	710.8
Pb	33.5	108.3	80.6	114.2	61.6	74.8	44.8	103.3	71.1
Rb	6.2	0.4	1.4	1.9	2.4	1.1	6.8	1.5	2.2
Sc	3.4	15.8	3.4	12.7	n.d.	8.8	1.6	12.5	2.0
Sr	38.2	397.5	145.9	524.6	13.5	233.2	n.d.	664.2	48.3
Th	n.d.	66.7	38.1	67.4	16.4	41.5	n.d.	60.5	14.5
U	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.0	n.d.	n.d.
V	n.d.	0.1	9.0	0.2	5.9	2.8	n.d.	n.d.	3.4
W	4.6	2.7	4.2	7.4	4.2	1.8	13.7	5.6	0.7
Y	n.d.	10.2	4.8	61.9	n.d.	2.6	n.d.	11.3	n.d.
Zn	241.8	10.4	90.5	13.9	61.6	41.2	447.4	6.0	249.2
Zr	n.d.	8.2	1.7	7.2	51.5	68.2	n.d.	6.6	n.d.

Table 3: Stable isotope compositions (O) of antigorites and talc from serpentinites and soapstones and (C - O) of carbonates from PFC.

Samples	Mineral	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}\text{‰}$	C (%)	C (ppm)
PF01	magnesite	-19.20	10.22	-8.08	0.00799	79.855
PF02	dolomite	-19.90	9.49	-1.89	0.01747	174.682
PF07	magnesite	-19.63	9.77	-8.10	0.01805	180.491
PF08	magnesite	-17.90	11.55	-8.14	0.01752	175.173
UM14	magnesite	-18.42	11.02	-8.22	0.00531	53.105
UM15	dolomite	-20.50	8.88	-2.80	0.01737	173.741
UM15B	dolomite	-19.16	10.26	-3.61	0.00682	68.236
PF23E	dolomite	-19.80	9.60	-1.68	0.01751	175.132
PF23H	magnesite	-18.16	11.29	-7.80	0.01242	124.227
PF 05	antigorite	-22.34	7.87	n.d.	n.d.	n.d.
PF 06	antigorite	-22.52	7.69	n.d.	n.d.	n.d.
PF 08	antigorite	-23.63	6.54	n.d.	n.d.	n.d.
PF 09	antigorite	-23.01	7.19	n.d.	n.d.	n.d.
PF 10	antigorite	-24.35	5.80	n.d.	n.d.	n.d.
PF03	talc	-21.37	8.88	n.d.	n.d.	n.d.
PF 23B	talc	-20.99	9.27	n.d.	n.d.	n.d.
PF 23F	talc	-21.00	9.26	n.d.	n.d.	n.d.
PF 23G	talc	-21.43	8.82	n.d.	n.d.	n.d.

Table 4: Representative electron microprobe analysis of the Passo Feio Complex antigorites (oxides) (continue).

<b>Sample Point</b>	UM14B 1	UM14B 4	UM14B 6	UM14B 7	UM14B 8	UM14B 10	UM14B 12	UM14B 13	UM14B 15	UM14B 16	UM14B 17	UM14B 19	UM14B 20	UM14B 22	UM14B 23	UM14B 24	UM14B 25	UM14B 28	UM14B 30	UM14B 31
<b>SiO<sub>2</sub></b>	43.66	44.32	43.07	43	43.05	43.74	43.64	43.07	42.94	41.43	42.8	42.73	42.93	42.82	43.26	43.04	43.23	42.43	44.23	42.79
<b>MgO</b>	38.53	38.72	37.83	38.04	37.53	38.69	38.65	38.22	37.83	36.59	37.93	37.59	37.87	38.16	38.14	37.86	38.89	37.85	39.25	38.21
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.93	0.53	1.47	1.39	1.4	0.48	0.81	1.59	1.44	2.47	1.52	1.67	1.51	1.67	1.2	1.61	1.23	2.09	0.61	1.36
<b>FeO</b>	3.18	3.04	3.32	3.7	3.65	2.68	3.35	3.49	3.83	4.07	3.45	3.66	3.58	3.63	3.52	3.62	3.36	4.1	3.05	3.55
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.04	0.03	0.27	0.15	0.11	0.02	0.05	0.27	0.22	0.33	0.82	0.51	0.3	0.12	0.04	0.17	0.13	0.08	n.d.	0.04
<b>NiO</b>	0.25	0.12	0.21	0.15	0.24	0.14	0.2	0.3	0.23	0.24	0.18	0.08	0.21	0.18	0.26	0.24	0.16	0.16	0.17	0.23
<b>MnO</b>	0.04	0.04	0.02	0.06	0.01	0.06	0.02	0.06	0.05	0.01	0.03	0.04	0.02	0.05	0.02	0.01	0.03	0.02	0.04	n.d.
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.03	0.02	0.01	0.02	n.d.	0.01	n.d.	0.03	0.02	0.01	0.01	n.d.	n.d.	0.03	0.04	n.d.	0.02	n.d.	0.02	0.03
<b>CaO</b>	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	0.01	n.d.
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	0.02	0.02	0.01	n.d.	0.01	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	0.01	n.d.	n.d.
<b>K<sub>2</sub>O</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.02	0.01	n.d.
<b>ZnO</b>	0.03	0.02	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	0.01	n.d.	0.01	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	n.d.	0.02	0.01	n.d.
<b>Total</b>	86.7	86.82	86.18	86.47	85.98	85.8	86.76	87.05	86.56	85.17	86.76	86.24	86.41	86.63	86.45	86.68	87	86.77	87.37	86.15

Table 4: Representative electron microprobe analysis of the Passo Feio Complex antigorites (oxides) (continue).

<b>Sample Point</b>	UM14B 35	UM14B 36	UM14B 37	UM14B 38	UM14B 41	UM14B 42	UM14B 43	UM14B 44	UM14B 46	UM14B 47	UM14B 49	UM14B 50	UM14B 51	UM14B 53	UM14B 55	UM14B 56	UM14B 57	UM14B 58	Anys 1	Anys 2	Anys 3	Anys 4
<b>SiO<sub>2</sub></b>	42.59	42.51	41.48	43.22	43.18	42.77	42.37	42.78	42.91	43.02	43.89	43.59	43.27	43.45	43.33	43.29	41.95	42.51	42.38	42.56	43.19	43.05
<b>MgO</b>	37.9	38.36	37.85	38.2	38.54	38.02	37.87	38.43	37.5	38.22	38.85	38.86	38.6	37.84	38.03	38.64	37.65	37.3	38.46	39.08	38.62	38.13
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.71	1.47	1.96	1.41	1.29	1.53	1.97	1.6	1.33	1.54	1.07	0.79	1.42	1.23	1.29	1.02	1.9	1.84	1.86	1.15	1.21	1.7
<b>FeO</b>	3.46	3.66	4.03	3.73	3.69	3.95	3.84	3.44	3.4	3.7	3.54	2.97	3.39	3.49	3.75	3.36	3.63	3.67	3.72	3.38	3.47	3.57
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.17	0.17	0.82	0.05	0.05	0.08	0.51	0.07	0.42	0.14	0.06	0.07	0.36	0.07	0.03	0.04	0.69	0.63	0.51	0.49	0.33	0.45
<b>NiO</b>	0.23	0.21	0.18	0.21	0.17	0.25	0.24	0.19	0.15	0.28	0.19	0.15	0.26	0.18	0.11	0.22	0.32	0.22	0.24	0.25	0.19	0.23
<b>MnO</b>	0.04	0.03	0.06	0.05	0.06	0.05	0.03	0.02	0.02	0.05	0.02	0.04	0.04	0.05	n.d.	0.03	0.01	0.06	0.03	0.04	0.05	0.05

Sample Point	UM14B 35	UM14B 36	UM14B 37	UM14B 38	UM14B 41	UM14B 42	UM14B 43	UM14B 44	UM14B 46	UM14B 47	UM14B 49	UM14B 50	UM14B 51	UM14B 53	UM14B 55	UM14B 56	UM14B 57	UM14B 58	Anys 1	Anys 2	Anys 3	Anys 4
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.01	n.d.	0.04	0.04	n.d.	n.d.	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	n.d.	0.03	0.02	n.d.	0.02	0.05
<b>CaO</b>	0.01	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	0.01	0.01	n.d.	0.01	0.02	n.d.	n.d.	0.02
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.02	0.02	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	0.02	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	0.03
<b>K<sub>2</sub>O</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>ZnO</b>	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	0.04	0.02	0.06	n.d.	0.01	n.d.	0.01	n.d.	0.04	n.d.	0.04	0.01	n.d.	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Total</b>	86.05	86.45	86.41	86.86	87.01	86.67	86.92	86.51	85.75	86.91	87.66	86.4	87.41	86.24	86.6	86.63	86.13	86.37	87.2	86.94	87.04	87.25

\*n.d. = No detection.

Table 4: Representative electron microprobe analysis of the Passo Feio Complex antigorites (oxides) (continue).

Sample Point	Anys 5	Anys 6	Anys 7	Anys 8	Anys 9	Anys 10	Anys 11	Anys 12	Anys 13	Anys 14	Anys 15	Anys 16	Anys 17	Anys 18	Anys 19	Anys 20	Anys 21	Anys 23	Anys 24	Anys 25	Anys 26	Anys 27	Anys 28	Anys 29	Anys 30	Anys 31	Anys 32	Anys 33
<b>SiO<sub>2</sub></b>	43.07	42.76	43.51	43.48	43.37	42.72	43.24	43.39	43.7	42.76	42.47	43.48	42.96	44.07	42.95	43.7	43.18	43.07	43.26	42.26	43.59	42.92	42.81	42.62	43.24	42.83	43.49	44.05
<b>MgO</b>	38.69	38.54	38.5	38.56	38.22	38.52	38.16	38.6	38.45	38.33	38.5	38.7	38.75	38.06	38.81	38.81	38.56	38.57	38.72	37.95	38.51	38.07	38.85	38.44	38.36	38.07	38.67	37.85
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.31	1.61	1.1	1.09	1.15	1.78	1.63	1.17	1.00	1.54	1.78	1.13	1.15	1.14	1.5	0.97	1.28	1.53	0.88	2.34	1.15	1.65	1.3	1.72	1.35	1.78	1.24	1.57
<b>FeO</b>	3.47	3.66	3.34	3.25	3.46	3.68	3.63	3.38	3.5	3.42	3.74	3.52	3.52	3.35	3.65	3.36	3.29	3.37	3.19	3.7	3.52	3.49	3.27	3.53	3.59	3.67	3.53	3.51
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.15	0.4	0.32	0.6	0.33	0.46	0.43	0.4	0.02	0.38	0.54	0.12	0.2	0.07	0.01	0.02	0.37	0.42	0.44	0.78	0.25	0.44	0.56	0.3	0.2	0.37	0.14	0.21
<b>NiO</b>	0.21	0.27	0.25	0.18	0.12	0.22	0.19	0.22	0.2	0.25	0.22	0.23	0.15	0.26	0.11	0.22	0.25	0.2	0.21	0.24	0.2	0.2	0.24	0.21	0.17	0.26	0.19	0.27
<b>MnO</b>	n.d.	0.06	0.03	0.04	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.08	0.07	0.03	0.03	0.05	0.03	0.07	0.06	0.07	0.01	0.04	0.03	0.04	0.01	0.03	0.05	0.06	0.04	0.07
<b>TiO<sub>2</sub></b>	n.d.	0.02	n.d.	0.01	0.01	0.03	n.d.	0.02	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.04	n.d.	0.05	0.03	0.01	0.06	0.04	n.d.	n.d.	0.08	n.d.
<b>CaO</b>	n.d.	0.01	0.01	0.01	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.01	0.02	0.01	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	0.01	n.d.	0.01	0.02	0.04	0.01	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.
<b>K<sub>2</sub>O</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>ZnO</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Total</b>	86.9	87.3	87.06	87.24	86.7	87.42	87.33	87.17	86.94	86.77	87.37	87.21	86.75	87	87.14	87.17	87	87.26	86.72	87.37	87.25	86.81	87.1	86.86	86.95	87.01	87.35	87.49

Table 4: Representative electron microprobe analysis of the Passo Feio Complex antigorites (oxides).

Sample Point	Anys 33	Anys 34	Anys 35	Anys 36	Anys 37	Anys 38	Anys 39	Anys 40	Anys 41	Anys 42	Anys 43	Anys 44	Anys 45	Anys 46	Anys 47	Anys 48	Anys 49	Anys 50	PF09 5
<b>SiO<sub>2</sub></b>	44.05	43.18	43.63	43.27	43.17	44.78	42.93	42.71	43.39	43.2	43.7	42.26	43.22	43.54	43.55	42.7	43.7	42.52	43.19
<b>MgO</b>	37.85	38.22	38.63	37.89	38.52	38.4	38.47	38.28	38.51	38.65	38.44	37.57	38.28	38.55	38.62	38.04	38.61	38.24	38.15
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.57	1.44	1.08	1.42	1.61	1.05	1.33	1.46	1.17	1.24	1.52	2.13	1.51	1.19	1.47	1.8	0.95	1.99	1.21
<b>FeO</b>	3.51	3.33	3.37	3.69	3.52	3.24	3.54	3.52	3.64	3.47	3.5	3.94	3.81	3.31	3.54	3.68	3.24	3.66	6.04
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.21	0.54	0.09	0.35	0.31	0.03	0.41	0.46	0.12	0.42	0.42	0.45	0.17	0.42	0.41	0.52	0.29	0.54	0.27
<b>NiO</b>	0.27	0.27	0.18	0.25	0.23	0.26	0.27	0.24	0.24	0.22	0.28	0.21	0.18	0.18	0.22	0.19	0.18	0.2	0.21
<b>MnO</b>	0.07	0.01	0.02	0.02	0.05	0.04	0.01	0.06	0.01	0.06	n.d.	0.08	0.03	0.06	0.01	0.06	0.06	0.01	0.05
<b>TiO<sub>2</sub></b>	n.d.	0.03	0.04	0.03	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	0.04	0.02	0.03	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	0.01	n.d.	0.04	0.02
<b>CaO</b>	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	0.01	n.d.	n.d.
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	n.d.	0.01	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	0.03	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.02
<b>K<sub>2</sub>O</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>ZnO</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.03
<b>Total</b>	87.49	87.03	87.05	86.9	87.4	87.8	86.98	86.74	87.15	87.27	87.86	86.62	87.16	87.25	87.8	86.95	87.04	87.2	89.18

Table 5: Representative electron microprobe analysis of the Passo Feio Complex talcs (oxides).

Sample Point	UM14B 2	UM14B 3	UM14B 5	UM14B 9	UM14B 11	UM14B 14	UM14B 18	UM14B 21	UM14B 26	UM14B 29	UM14B 32	UM14B 33	UM14B 34	UM14B 39	UM14B 40	UM14B 45	UM14B 48	UM14B 52	UM14B 54	UM14B 59	UM14B 60	PF03 38	PF03 56
<b>SiO<sub>2</sub></b>	61.78	63.27	62.64	62.41	62	62.78	62.56	61.3	62.12	63.03	62.91	63	63.51	62.67	61.51	59.7	53.91	63.21	58.41	63.12	61.27	62.6	62.13
<b>MgO</b>	30.13	30.82	30.22	30.36	29.8	30.57	30.43	29.35	29.93	30.47	30.69	30.45	30.57	30.35	29.61	31.11	29.21	30.63	28.34	30.52	29.1	31.12	31.17
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.09	0.08	0.02	0.06	0.05	0.1	0.02	0.08	n.d.	0.03	0.04	0.03	0.01	0.07	0.07	0.34	0.47	0.01	0.15	0.02	0.06	0.14	0.04
<b>FeO</b>	0.86	0.87	0.88	0.99	0.77	1.15	0.85	0.87	0.8	0.89	0.9	0.89	0.89	0.96	0.8	1.22	1.56	0.87	1.02	0.95	0.91	1.94	1.94
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	n.d.	n.d.	0.01	0.04	n.d.	0.02	n.d.	0.02	n.d.	0.02	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	0.2	n.d.	0.01	n.d.	0.01	0.09	0.1
<b>NiO</b>	0.26	0.28	0.27	0.34	0.24	0.33	0.25	0.17	0.18	0.27	0.3	0.28	0.26	0.28	0.26	0.31	0.3	0.28	0.31	0.29	0.34	0.41	0.27
<b>MnO</b>	n.d.	n.d.	0.01	0.05	n.d.	0.01	0.01	n.d.	0.01	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	0.02	0.01	n.d.	0.01

Sample Point	UM14B 2	UM14B 3	UM14B 5	UM14B 9	UM14B 11	UM14B 14	UM14B 18	UM14B 21	UM14B 26	UM14B 29	UM14B 32	UM14B 33	UM14B 34	UM14B 39	UM14B 40	UM14B 45	UM14B 48	UM14B 52	UM14B 54	UM14B 59	UM14B 60	PF03 38	PF03 56
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.02	0.02	0.02	0.01	n.d.	0.01	0.02	0.03	n.d.	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	n.d.	0.01	0.01	n.d.	0.03	0.01	0.02	0.06	0.01
<b>CaO</b>	0.02	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	0.01	0.02	0.01	n.d.	0.02	n.d.	0.01	0.03	0.01	0.04	0.03	0.04	0.01	0.01	0.02	n.d.	n.d.
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.04	0.03
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	0.01	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>ZnO</b>	0.01	0.03	0.02	0.03	0.01	0.1	0.01	n.d.	0.06	n.d.	n.d.	0.13	n.d.	0.12	n.d.	0.05	0.06	0.1	0.16	0.04	0.03	0.03	0.02
<b>Total</b>	93.19	95.34	94.1	94.3	92.9	95.07	94.2	91.74	93.14	94.73	94.87	94.79	95.22	94.48	92.21	92.82	85.78	95.18	88.47	94.97	91.78	96.43	95.72

Table 6: Representative electron microprobe analysis of the Passo Feio Complex magnesites (oxides) (continue).

Sample Point	UM14B 1	UM14B 2	UM14B 3	UM14B 4	UM14B 5	UM14B 6	UM14B 7	UM14B 8	UM14B 9	UM14B 10	UM14B 11	UM14B 12	UM14B 13	UM14B 14	UM14B 15	UM14B 16	UM14B 17	UM14B 18	UM14B 19	UM14B 20
<b>CO<sub>2</sub></b>	52.27	53.61	52.84	52.63	53.87	53.29	53.03	52.33	53.96	52.59	52.77	53.33	52.79	54.04	53.31	53.76	53.65	54	52.76	53.06
<b>MgO</b>	42.87	41.63	42.55	42.8	41.03	42.23	42.04	43	41.47	42.74	42.48	42.23	42.63	41.71	42.12	41.83	41.61	40.86	42.49	42.08
<b>FeO</b>	3.99	4.23	3.93	3.45	3.97	3.81	4.08	3.96	3.88	4.01	4.0	3.82	3.9	3.63	3.9	3.79	3.87	4.54	4.08	4.09
<b>CaO</b>	0.18	0.03	0.11	0.41	0.34	0.11	0.16	0.13	0.1	0.11	0.15	0.07	0.11	0.2	0.12	0.12	0.11	0.03	0.14	0.17
<b>MnO</b>	0.63	0.46	0.49	0.56	0.66	0.51	0.5	0.51	0.51	0.49	0.56	0.51	0.45	0.39	0.46	0.44	0.53	0.51	0.51	0.55
<b>SrO</b>	0.05	0.02	0.02	0.07	0.03	0.01	0.04	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>BaO</b>	0.02	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.04	0.16	0.04	n.d.	0.02	n.d.	0.01	0.06	0.01	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	0.02	0.01
<b>Total</b>	100	100	99.87	99.85	99.8	100	100	99.93	99.89	99.93	99.92	99.94	99.89	99.98	99.9	99.95	99.53	99.87	99.99	99.91

Table 6: Representative electron microprobe analysis of the Passo Feio Complex magnesites (oxides).

Sample Point	UM14B 21	UM14B 22	UM14B 23	UM14B 24	UM14B 25	UM14B 26	UM14B 27	UM14B 28	UM14B 29	UM14B 30
<b>CO<sub>2</sub></b>	53.22	52.98	52.99	53.01	52.98	52.73	52.29	52.72	52.52	51.97
<b>MgO</b>	42.26	42.67	41.47	42.47	42.39	42.36	43.04	42.76	42.79	43.61

<b>FeO</b>	3.83	3.79	4.85	3.87	4.11	4.11	4.0	3.79	3.98	3.74
<b>CaO</b>	0.09	0.02	0.04	0.12	0.07	0.21	0.08	0.09	0.19	0.12
<b>MnO</b>	0.54	0.44	0.59	0.49	0.42	0.49	0.45	0.52	0.48	0.46
<b>SrO</b>	0.02	n.d.	0.02	0.02	0.03	0.01	n.d.	0.02	n.d.	n.d.
<b>BaO</b>	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	0.08	n.d.	0.09	n.d.	0.03
<b>Total</b>	99.95	99.81	100	99.98	100	100	99.71	100	99.92	99.88

### **9.3. Spinel in ultramafics from southern Brazil and the significance of in situ mineral chemistry (REE) and textural patterns**

Artigo submetido para publicação em 04 de mai de 2020 na Revista Minerals.



---

**[Minerals] Manuscript ID: minerals-808365 - Submission Received**

1 mensagem

**Editorial Office** <minerals@mdpi.com>

4 de maio de 2020 00:01

Responder a: minerals@mdpi.com

Para: Thamy Lara Souza &lt;thamylarageo@gmail.com&gt;

Cc: Thamy Lara Souza &lt;thamylarageo@gmail.com&gt;, Marcus Vinicius Dorneles Remus &lt;marcus.remus@ufrgs.br&gt;, Norberto Dani &lt;norberto.dani@ufrgs.br&gt;, Gretchen Bernasconi Früh-Green &lt;frueh-green@erdw.ethz.ch&gt;, Stéphane Rouméjon &lt;stephane.roumejon@gmail.com&gt;

Dear Mr. Souza,

Thank you very much for uploading the following manuscript to the MDPI submission system. One of our editors will be in touch with you soon.

Journal name: Minerals

Manuscript ID: minerals-808365

Type of manuscript: Article

Title: Spinel in ultramafics from southern Brazil and the significance of in situ mineral chemistry (REE) and textural patterns

Authors: Thamy Lara Souza \*, Marcus Vinicius Dorneles Remus, Norberto Dani, Gretchen Bernasconi Früh-Green, Stéphane Rouméjon

Received: 4 May 2020

E-mails: [thamylarageo@gmail.com](mailto:thamylarageo@gmail.com), [marcus.remus@ufrgs.br](mailto:marcus.remus@ufrgs.br), [norberto.dani@ufrgs.br](mailto:norberto.dani@ufrgs.br), [frueh-green@erdw.ethz.ch](mailto:frueh-green@erdw.ethz.ch), [stephane.roumejon@gmail.com](mailto:stephane.roumejon@gmail.com)

Submitted to section: Mineral Geochemistry and Geochronology,

[https://www.mdpi.com/journal/minerals/sections/Mineral\\_Geochemistry\\_Geochronology](https://www.mdpi.com/journal/minerals/sections/Mineral_Geochemistry_Geochronology)

You can follow progress of your manuscript at the following link (login required):

[https://susy.mdpi.com/user/manuscripts/review\\_info/6f9daab1923b05a086b88c92cffcd5fb](https://susy.mdpi.com/user/manuscripts/review_info/6f9daab1923b05a086b88c92cffcd5fb)

The following points were confirmed during submission:

1. Minerals is an open access journal with publishing fees of 1600 CHF for an accepted paper (see <https://www.mdpi.com/about/apc/> for details). This manuscript, if accepted, will be published under an open access Creative Commons CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), and I agree to pay the Article Processing Charges as described on the journal webpage (<https://www.mdpi.com/journal/minerals/apc>). See <https://www.mdpi.com/about/openaccess> for more information about open access publishing.

Please note that you may be entitled to a discount if you have previously received a discount code or if your institute is participating in the MDPI Institutional Open Access Program (IOAP), for more information see <https://www.mdpi.com/about/ioap>. If you have been granted any other special discounts for your submission, please contact the Minerals editorial office.

2. I understand that:

a. If previously published material is reproduced in my manuscript, I will provide proof that I have obtained the necessary copyright permission. (Please refer to the Rights & Permissions website: <https://www.mdpi.com/authors/rights>).

## **Spinel in ultramafics from southern Brazil and the significance of in situ mineral chemistry (REE) and textural patterns**

**Thamy L. Souza<sup>1\*</sup>, Marcus, V. D. Remus<sup>1</sup>, Norberto Dani<sup>1</sup>, Gretchen B. Früh-Green<sup>2</sup>, Stéphane Rouméjon<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, 91501-970 RS, Brazil 1; thamylarageo@gmail.com; marcus.remus@ufrgs.br; norberto.dani@ufrgs.br;

<sup>2</sup> Institute of Geochemistry and Petrology, ETH Zurich, Clausiusstrasse 25, 8092 Zürich, Switzerland 2; frueh-green@erdw.ethz.ch;

<sup>3</sup> Institut de Physique Du Globe de Paris, IPGP - 1, rue Jussieu – 75238, cedex 05, Paris, France 3; stephane.roumejon@gmail.com;

### **Abstract**

Here we present geochemical and textural data that allows us to propose that the nucleus of spinel grains from serpentinites and soapstones of the Passo Feio Complex (PFC), in southern Brazil, retains a dunitic/harzburgitic protolith. Antigorite, carbonates, sulfides and spinels of the PFC have been analyzed by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, electron microprobe and laser ablation. The compositions of spinels are zoned, with rare chromium core, intermediate zones composed of Cr-magnetite and Ferrichromite, and magnetite rims. The intermediate zone is the result of metamorphism at lower amphibolite facies conditions (M1); the outer zone relates to an upper greenschist metamorphic event (M2). When compared to the primitive mantle, trace element and rare earth element (REE) compositions of the spinels show a convex pattern, whereas the compositions relative chondrite yield a rectilinear pattern. The antigorites are depleted in LREE, but have high Eu. The higher concentration of REE is observed in carbonates. The dataset, suggests that the ultramafic rocks of PFC were formed and serpentinized in an arc geotectonic setting. REE concentrations are higher than chondrites and those expected for serpentinites, suggests the interaction with carbonation, increased levels of Sr, Th, Pb and the precipitation of Ni and Cu sulfides.

Keywords: Cr-Spinels; Ferrichromite; Pentlandite; REE; Southern Brazilian Shield; Passo Feio Complex;

### **1. Introduction**

Spinel form three main groups of solid solution: spinel series ( $MgAl_2O_4$ ), magnetite ( $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ ) and chromite ( $FeCr_2O_4$ ). They crystallize from complex and variable processes, most of them in high temperature mantellic environment. Spinel are frequent accessory minerals in igneous and metamorphic rocks, but they also occur as detrital grains. Magnetites occur preferentially in igneous rocks and chromites in ultrabasic rocks, but both can be formed in metamorphic rocks (Bowles et al., 2011). Chromite is an important petrological indicator in peridotites, dunites

and serpentinites (Irvine, 1967; Dick and Bullen, 1984; Barnes and Roeder, 2001) because it is often the only igneous mineral preserved from the tectonic origin of serpentinites (Hattori and Guillot, 2007).

Spinel that are resistant to alterations are reliable petrogenetic indicators, capable of recording the magmatic history recorded by a spinel (Barnes and Roeder, 2001), for example, the partial melting of lherzolites, which generated basaltic and harzburgitic residual fusions (Hellebrand et al. 2001). However, magmatic spinels can rebalance with neighboring silicates during prolonged cooling and metamorphism (Kimball, 1990), producing sets of spinel-rich compositions that are unrelated to the original magmatic history (Mellini et al., 2005).

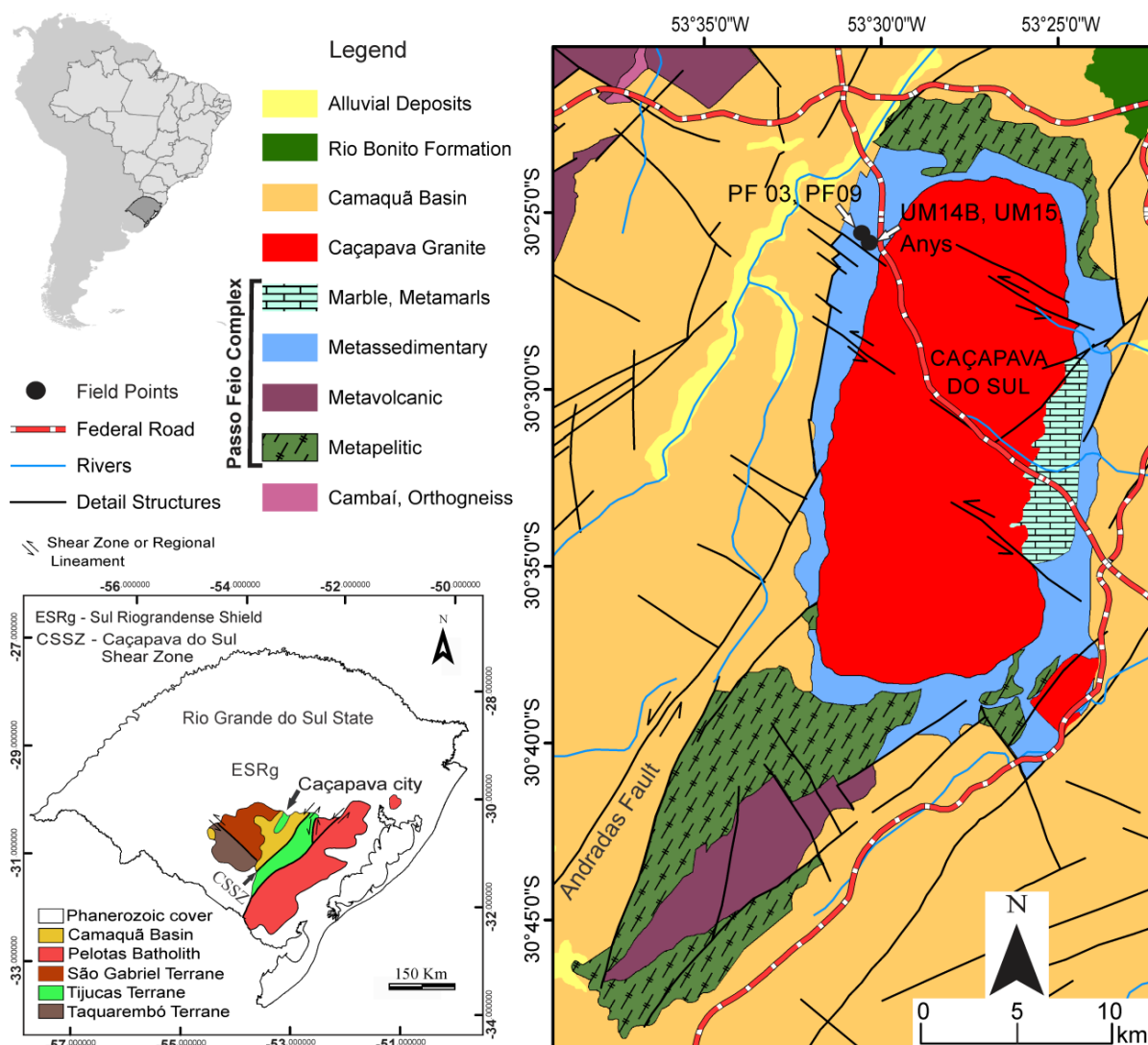
The relationship between the origin of ultramafic rocks and the chemical composition of spinels has been investigated in southern Brazil, mainly in the region of the crystalline shield (Hartmann et al., 2000; Marques et al., 2003; Hartmann and Chemale, 2003; Roman, 2013; Ramos et al., 2017; Werle, 2019). The focus of our investigation is the Passo Feio complex (PFC) located in the region of Caçapava do Sul in the Southern Brazilian Shield.

The Shield is an association of Paleoproterozoic and Neoproterozoic rocks result of the generation and deformation of the continental crust, during the Transamazonian (2.26-2.00 Ga) and Brasiliano (900-535 Ma) orogenic cycles. PFC is a supracrustal sequence of Paleoproterozoic metavolcanosedimentary rocks interspersed with lenses of ultramafic and carbonate rock units that were later intruded by basic bodies, carbonatites and by the Caçapava syn-tectonic granitogenesis. In the NW portion of the PFC, lenticular bodies of serpentinites, soapstones, ophicarbonates and carbonates interlayered with chloritites are exposed. According to Souza et al. (submitted, 2020a), tectonically there was a basin in Passo Feio, that was generated in a passive margin environment ca. 800 Ma. The closure of this basin occurred between 700-680 Ma, coeval to the regional lower amphibolite facies metamorphism (M1). Transcurrent shear zones and intrusions of dikes, sills and carbonatites occurred around 620-600 Ma, and the intrusion of the Caçapava granite at  $562 \pm 8$  Ma (Remus et al. 2000), contemporaneous to the greenschist facies contact metamorphism (M2) (Bittencourt, 1983).

Souza et al. (submitted, 2020b), identified the protolith of the PFC serpentinites and soapstones, classifying it as dunitic/harzburgitic, based on mineralogical and chemical data. They also attributed to the trace elements a behavior similar to forearc

zone serpentinites. The authors identified the origin of the metasomatic fluids responsible for serpentinization and carbonation, from the isotopic analyzes of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ . They also identified that the source of the carbonation fluids is related to the metamorphism of the surrounding rocks and the magmatism of the Caçapava granite, and that the serpentinization fluids are related to the regional metamorphism that occurred during the collisional process, in a passive margin or shallow subduction zone environment.

Despite the textural and chemical transformations that these metamorphic and deformational processes have caused in the mantellic spinel crystals, rare preserved nuclei have been found in the PFC spinels, which contribute to the evolutionary history of ultramafic rocks in southern Brazil.



## 2. Methodology

Samples containing minerals from the spinel group were macroscopically selected, subjected to lamination at the Sample Preparation Laboratory of the Petrology and Geochemistry Study Center, Institute of Geosciences of the Federal University of Rio Grande do Sul, Brazil (CPGq-IGEO -UFRGS). The polished sections were described under the LEICA DFC495 coupled camera microscope, under crossed polarizers and reflected light. The thin sections were carbon coating and subjected to in situ analysis by backscattered electrons and secondary electrons in the Scanning Electron Microscope, model JEOL 6610-LV of the CPGq-IGEO, where images and compositional spectra of spinels and sulfides were obtained. The thin sections were subjected to analysis at the Electronic Microprobe of the model Cameca SXFive of CPGq-IGEO, where the mineral chemistry of spinels and sulfides was obtained.

The trace and REE were analyzed on 4 slides, comprising spinels, antigorites and magnesites, and 37 trace elements and REE were quantified via laser ablation directly on the mineral and analyzed on the coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP -MS), model Thermo Scientific Element XR, from the Department of Earth Sciences, ETH, Zürich. The laser was calibrated with  $3.5 \text{ Jcm}^{-2}$  of energy density, 193 nm of wavelength and frequency of 5 Hz. The size of the ablation area was 43 mm and the analysis time was 40 s, with 60 ms for REE and 20 ms for the traces. The data were processed using the SILLS program for Matlab (Guillong et al., 2008).

## 3. Results

### 3.1. Petrography

Approximately 10% of the PFC serpentinites and soapstones are composed of minerals from the spinel group.

- Serpentinites (antigorite schists) are composed of antigorite, talc, magnesite and opaque minerals (Fig. 2B). The opaque minerals are macroscopically visible, with diameter up to 2 cm. Most of them are magnetic and have deformed cubic shape structure, as illustrated by the UM14B sample (Fig. 2A). Normally the chromite and magnetite grains are cubic and euhedral (octahedral). The chromites are



sometimes completely fractured (Fig. 2B) and altered to ferrichromite and magnetite. The magnetites even form tight folds (Fig. 2C). The opaque minerals are also spread throughout the matrix and occur as aggregates (Fig. 2D). They are characterized as magnetites oriented parallel to schistosity. The schistosity is spaced and the magnetite porphyroblasts are intertectonic and show augen textures and recrystallization tails (Fig. 2E).

- Soapstones (talc schists) are composed of talc and magnesite. The grains of opaque minerals vary from subhedral to anhedral, have elliptical and augen-shaped deformational textures, as well as microfractures (Fig. 2F). The grains are zoned, with preserved chromite cores. Under reflected light the compositional transition is visible, between the more chromium-rich nucleus (shades of gray) and the pseudomorphic rim of magnetite (whitish gray) (Fig. 2G, H and I).

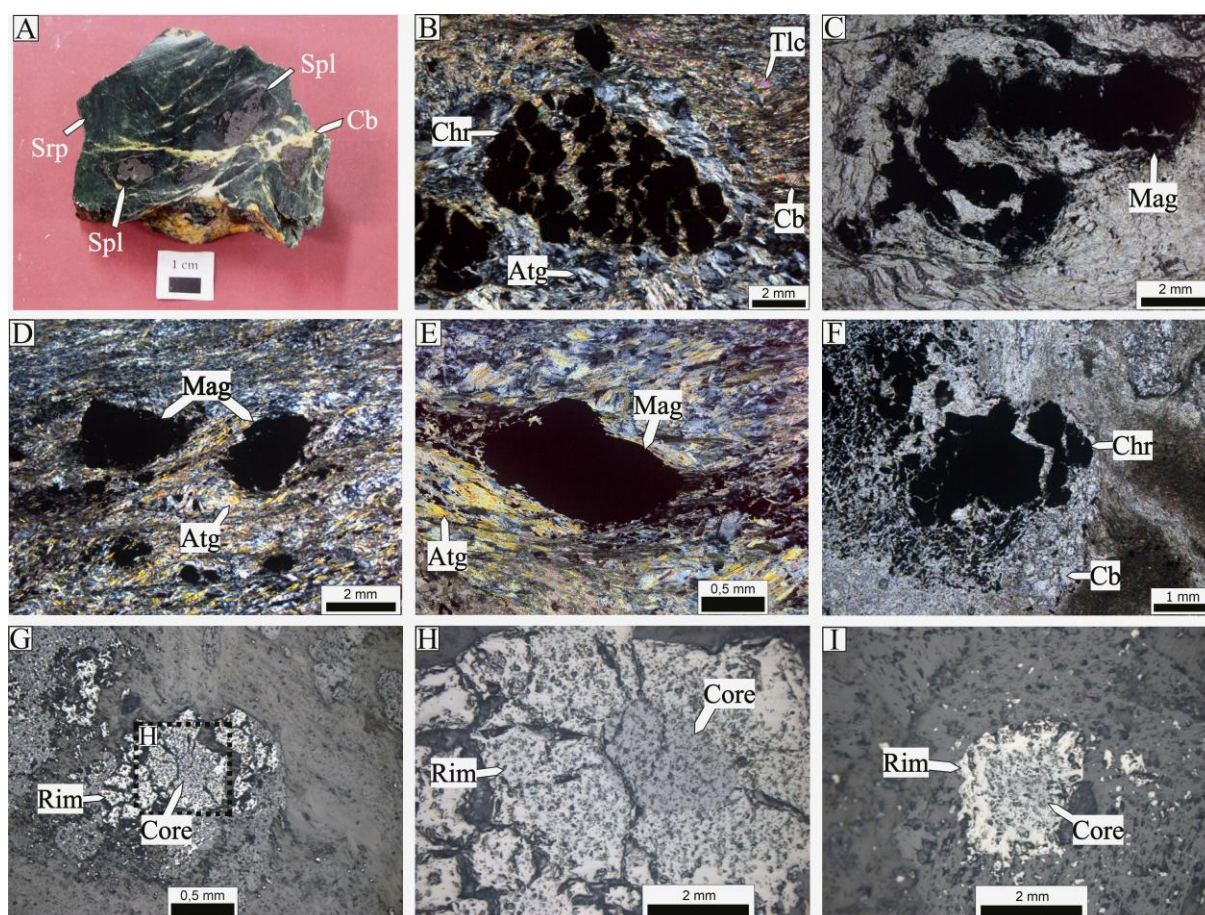


Figure 2: Photo of sample UM14B, with spinel minerals larger than 1.00 cm, with grain rotation, serpentine matrix, talc and carbonates in the form of veins (A). Photomicrography under crossed nicols, detail of magnetite oriented with schistosity-parallel alignment (B). Intertectonic porphyroblast, in augen texture with recrystallization tails (C). Chromite microfractures reacting with talc and magnesite in soapstone (D). Reflected light, detail of the compositional transition between the chromite core (gray tones) and the magnetite rim (whitish gray tones) (E), core detail and rim (F) and (G). Under uncrossed nicols, the serpentinites are composed by chromite completely fractured (H) and for folded magnetites (I).

### 3.2. Bulk Composition

According to the whole-rock chemical data presented by Souza et al. (submitted, 2020b), there is great compositional similarity between the PFC soapstones and serpentinites, although the soapstones contain higher loss on ignition. Serpentinites are mainly composed of  $\text{SiO}_2$  (32 - 45%) and  $\text{MgO}$  (32 to 38%).  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  has concentrations varying from 4 and 11%, depending on the amount of magnetite present in the rock.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents are <3% in serpentinites, ophicarbonates and soapstones. Cr content is higher in the serpentinites and soapstones, and very low in carbonates (Fig. 3A). Souza et al. (submitted, 2020b), suggest a harzburgitic/dunitic protolith for PFC serpentinites and soapstones. From minor and trace elements data, it was verified by the authors that the highest concentrations of Cu (715 ppm), Pb (110 ppm) and Zn (445 ppm) occur in carbonates. From the  $\text{LOI}+\text{CO}_2$  versus  $\text{Co}+\text{Cu}+\text{Pb}+\text{Zn}$  binary diagram (Fig. 3B), we see a significant increase of metals in carbonates.

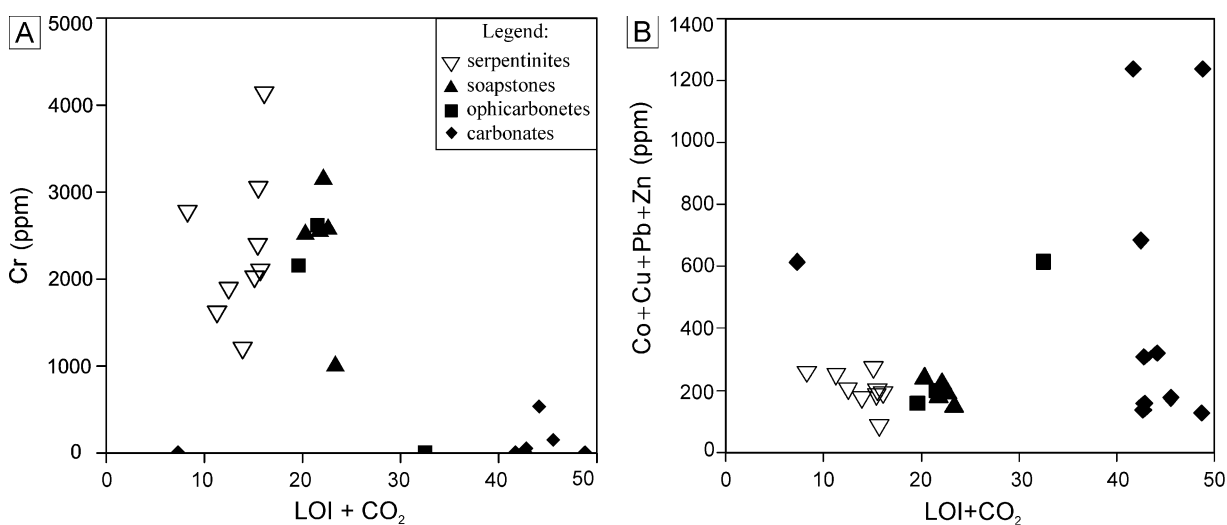


Figure 3:  $\text{LOI} + \text{CO}_2$  versus Cr (ppm) binary diagrams (A).  $\text{LOI} + \text{CO}_2$  versus Co + Cu + Pb + Zn (ppm) (B). Source: modified from Souza et al. (submitted, 2020b).

### 3.3. Scanning Electron Microscope

Compositional (Supplementary, Table 1) and textural spectra from BSE images were obtained from the spinel of the serpentinites (Anys, UM14B) and soapstone, identifying the zoning between core and rim. They were also obtained from the soapstone sulfides (PF03) (Supplementary, Table 2), using the secondary electron method directly on a thin section, using a scanning electron microscope (SEM).

The transition between nucleus and rim of the spinels was identified through the increasing Fe and decreasing Cr, from the nucleus to the rim. The chromites analyzed are composed of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (45 to 36%), FeO (24 to 64%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25 to 21%), with low levels of MgO and NiO. Ferrichromites are composed of higher amounts of FeO (83 to 70%) and lower amounts of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16 to 22%). The magnetites are composed mainly of FeO (88 to 94%), with little Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 to 5%). This variation between spinels is observed texturally in the images in BSE (Fig. 3A, B, C and D) and compositionally via electronic microprobe. In BSE images, microfracturing is also visible (Fig. 3E), as well as magnetite deformation and augen texture.

The sulfides analyzed in the soapstone were identified as euhedral grains (Fig. 3F) and pyrite aggregates, composed of SO<sub>3</sub> (65 - 67%) and FeO (32 - 34%). Subhedral grains and aggregates of pentlandite (Fig. 3G), composed of SO<sub>3</sub> (52 - 60%), NiO (34 - 40%), FeO (2 - 8%) and Co (1 - 4%). Anhydrous grains of vaesite (Fig. 3G), composed of SO<sub>3</sub> (52 - 54%) and NiO (46 - 47%). Anhydrous chalcopyrite grains (Fig. 3H), composed of SO<sub>3</sub> (50 - 53%), FeO (25 - 27%) and Cu (20-21%).



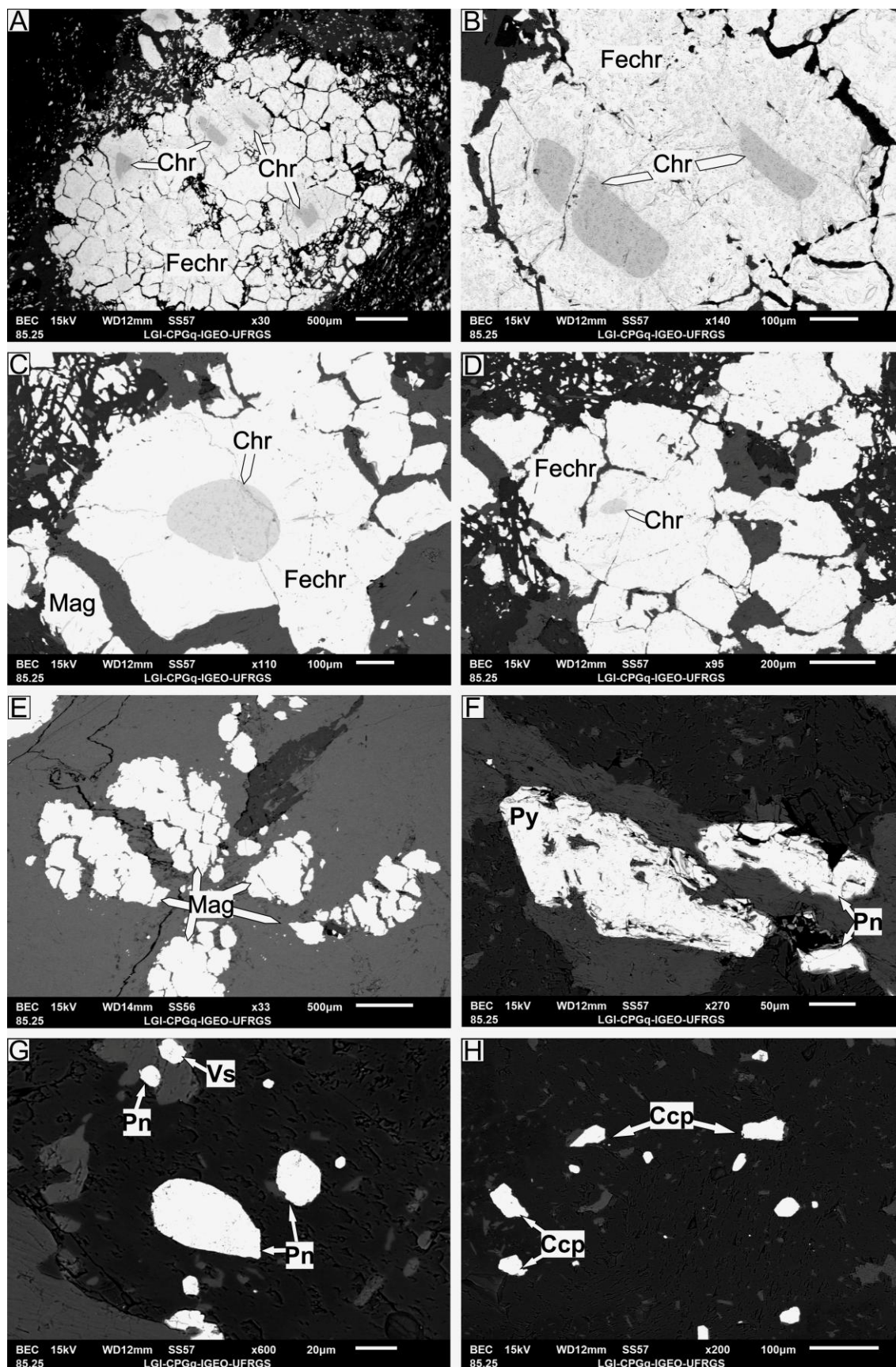


Figure 4: BSE scanning electron microscope images. Detail of the spinel compositional zonation. Preserved chromite core and ferrichromite rim (A), detail of chromite cores, ferrichromite rims (B), (D) and magnetite (C). Detail of microfracturing formed by chromite replacing magnetite during serpentinization and steatization (E). Detail of sulfites in Soapstone. Euhedral pyrite grain (Py) and

subhedral pentlandite (Pn) grain (F). Anhedral grain aggregate of pentlandite and vaesite (Vs) occurrence (G). Pyrite aggregate and occurrence of chalcopyrite (Ccp) (H).

### 3.4. Electron Microprobe

- From the chemical analysis of opaque minerals in serpentinites and soapstones, we confirmed the highest occurrence (70%) of magnetites, migrating to ferrichromite (20%) and in smaller proportions (10%) the preserved chromite nuclei. In the electron microprobe, the chromite nuclei were identified only in the Anys sample of the serpentinite as can be seen on table 6 (Supplementary). Although they were identified by petrography and SEM in the soapstone (sample PF03).
- Chromites: composed of contents between 28 to 33%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 31 to 36%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 29 to 30% FeO and 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MnO.
- Ferrichromites: composed of concentrations between 18 and 22%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 45 and 70%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and 27 to 30% FeO. They were identified in both serpentinite and soapstone. In the soapstone there are levels of up to 2% NiO (Supplementary, Table 5).
- Magnetites: composed of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (56 - 66%) and FeO (29% - 32%). They contain 3 to 10%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and up to 1% NiO (Supplementary, Table 3). They occur both in serpentinites (UM14B, PF09, Anys) and in soapstones.

The change of magnetite to ferrichromite forms a transitional composition through the gradual increase of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (11 - 16%), composed of 51 to 56%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and 29 to 30% FeO (Supplementary, Table 4). They occur in both soapstone and serpentinite. The compositional migration between the rims and the nucleus is observed in the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  versus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  binary diagram (Fig. 5A). The nuclei with the highest concentrations of Cr are located at the opposite end of the most ferrous rims and the intermediate compositions in the center of the diagram. For compositional classification a triangular diagram was used, from the multicompositional prism, modified from Deer et al. (1992), on the "C" side of the compositional extremes between hercynite ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ), chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) and magnetite ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ) (Fig. 5B). In the Al versus Cr versus  $\text{Fe}^{3+}$  triangular diagram, the PFC spinels are characterized by the rims of the serpentinites and soapstone in magnetites, the soapstone nuclei in Cr-magnetite and the nuclei of the serpentinite (Anys) in ferri-chromite (Fig. 5C).

The Mg# *versus* Cr# binary diagram, which represents the formulas  $Mg/(Mg+Fe)$  and  $Cr/(Cr+Al)$ , respectively (Figure 5d), modified from Irvine (1967), is used to verify the ultramafic origin of the source rock and the metamorphic grade that affected the primary igneous spinels, with metamorphic facies determined by Evans and Frost (1975). The PFC spinels are mainly located in the field of metamorphic spinels, both core and rims, and vary between the upper greenschist and lower amphibolite metamorphic facies. The spinel fields of the southern Brazilian Shield were used in the diagram (Figure 5d) for comparisons of origins and are specified in colors in the figure caption.

To further distinguish the metamorphic spinels, we plotted the analyses on  $Fe^{3+}/(Cr+Al+Fe^{3+})$  versus  $Fe^{2+}/(Mg+Fe^{2+})$  (Figure 6a) and  $Cr/(Cr+Al)$  versus  $Fe^{2+}/(Mg+Fe^{2+})$  binary diagrams (Figure 5b), using the metamorphic fields of Barnes and Roeder (2001). The core and rim analyses are concentrated in the field of greenschist metamorphic facies, with a few analyses of spinel cores in serpentinite (Anys) migrating to amphibolite facies (Figure 6a).

If we consider that the PFC spinels may contain some original information from the ultramafic rock, we plot the analyses on the binary tectonic classification diagrams for minerals in the spinel group. Due to the low concentrations of Al in whole-rock and in the PFC spinels, the analyses are concentrated close to the zero axis of the two classification diagrams. In the  $Al_2O_3$  versus  $Cr_2O_3$  (wt.%) binary diagram, modified from Franz and Wirth (2000) and Seo et al. (2013), mainly the nuclei analyzed in serpentinite and soapstone are located within the field of spinel formed in an arc environment (Fig. 6C). While in the  $Al_2O_3$  versus  $TiO_2$  (wt.%) binary diagram, modified from Kamenetsky et al. (2001) and Himmelberg and Loney (1995), the spinels are located in the classificatory field of island arc (Fig. 6D).

The sulfides were analyzed in soapstone (PF03) (Supplementary, Table 7) and serpentinite (PF09) (Supplementary, Table 8). They are compositionally classified as pentlandite, because they contain S (37%), Ni (42%), Fe (19%) and Co (1%) (Fig. 5E). Vaesite was identified in the soapstone, composed by Ni (63%), S (36%) and Fe (2%). In the serpentinite, pyrite composed of S (53%) and Fe (44%) is more common, with low concentrations of Ni (1.4%) and Co (1.1%). Pyrite also occurs in soapstone, in lower concentration. Chalcopyrite was identified, to a lesser extent, in serpentinite and soapstone, and is composed of S (35%), Cu (33%) and Fe (29%).

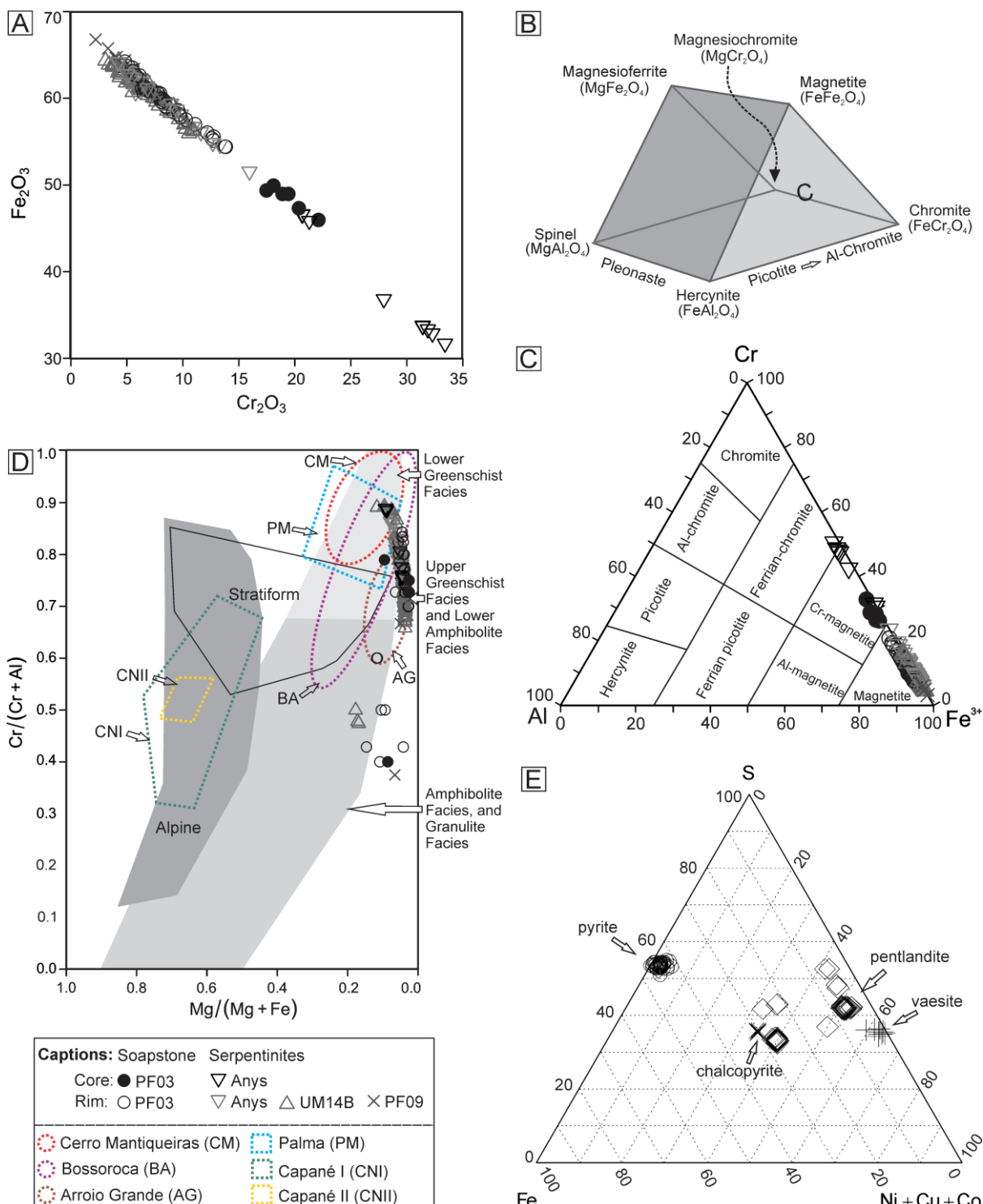


Figure 5:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  versus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  binary diagram (A). Multicompositional spinel group mineral prism: spinel-hercynite-chromite-magnesiumchromite-magnesiumferrite-magnetite (B), modified from Deer et al. (1992). The letter "C" indicates one of the faces of the prism and represents the triangle classification diagram (Cr versus  $\text{Fe}^{3+}$  versus Al) (C), modified from Barnes and Roeder (2001).  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$  versus  $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$  binary diagram (D), modified from Irvine (1967), with metamorphic facies from Evans and Frost (1975). Sulfide classification triangular diagram (Fe versus S versus  $\text{Ni}+\text{Cu}+\text{Co}$ ) (E).

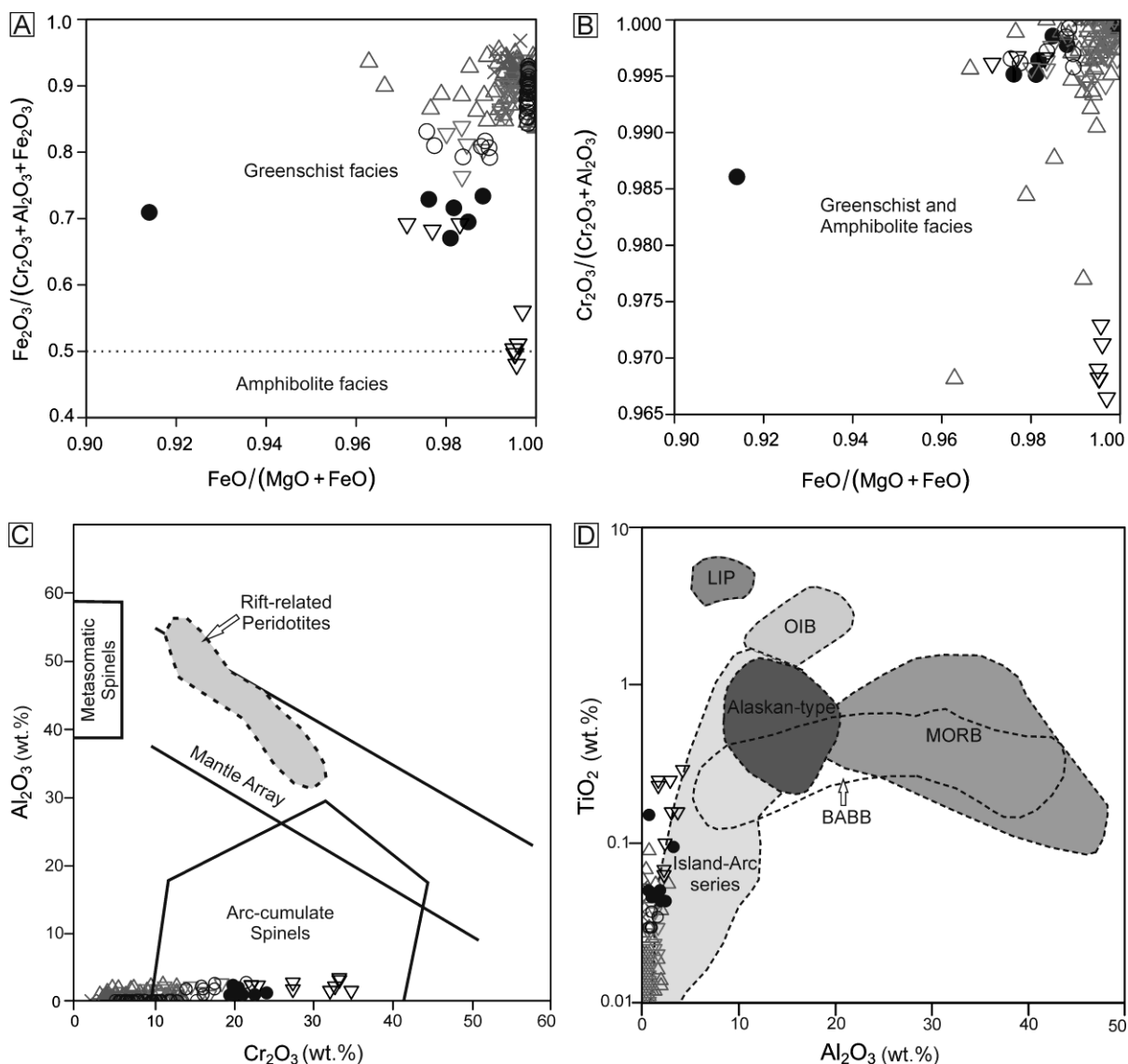


Figure 6: Bivariate plots. Trivalent ion,  $\text{Fe}^{3+}/(\text{Cr} + \text{Al} + \text{Fe}^{3+})$  versus  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$  and  $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$  versus  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$  plots for metamorphic spinels, magnetite and ferrichromite rims (A) and (B).

Modified from Barnes and Roeder (2001).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  versus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (wt.%) plot, from Franz and Wirth (2000), modified from Seo, Oh, Choi, and Rajesh (2013), showing lower Al and proximity to arc cumulate setting (C).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  versus  $\text{TiO}_2$  (wt.%) plot. Fields of LIP (large igneous province basalts), OIB (ocean-island basalts), MORB (mid-ocean ridge basalts), ARC, BABB (back-arc basin basalt) and MOR (mid-ocean ridge), modified from Kamenetsky et al. (2001) and Himmelberg and Loney (1995) (D).

### 3.5. Trace and rare earth elements in situ

A group of 37 trace elements and REE were analyzed in situ in the chromite, ferrichromite and magnetite nuclei in the serpentinites (Anys and UM14B) and in the soapstone (PF03) (Supplementary, Table 9). The antigorites (Supplementary, Table 10 and 11) and PFC carbonates (Supplementary, Table 12) were also analyzed, and are used for comparisons.

### 3.5.1. Spinels

The analysis of REE and trace elements of the chromite nuclei are different from ferrichromites and magnetites considering the high concentration of Cr in ppm (Supplementary, Table 7). Chromite nuclei were identified in both serpentinites (Anys, UM14B) and soapstone (PF03), as well were magnetites and intermediate compositions. The REE and trace elements pattern of the nuclei analyses are similar to that of the rims. Spidergrams are used to normalize the elements, plotted on the binary diagrams from left to right in order of increasing compatibility. Comparing the pattern of the trace elements and REE of the spinel nuclei with the Primordial Mantle (Wood et al., 1979), we found that most elements are incompatible (Fig. 7A). There is a slight enrichment in LREE (Ce, Nd and Sm) and negative anomaly in HREE (Y). The enrichment in the transition metal Ti, and the negative anomaly of Zr are noteworthy. Positive U anomaly and negative Sr anomaly occur in most nuclei.

The trace elements and REE, when compared to the primitive mantle (McDonough, 1995) (Fig. 7B), present more accentuated positive anomalies of U, Pb, Ti, and negative anomalies of Zr and Ce. The pattern of the trace elements and REE, when compared to chondrite (Sun, 1980) is straight and presents enrichment in U and Ti (Fig. 7C). The REE and trace elements analyzed on the ferrous rims show a more convex pattern when compared to the primitive mantle (McDonough, 1995) (Fig. 8A) and a rectilinear pattern when compared to the chondrite (Sun, 1980) (Fig. 8B). The pattern is completely straight when compared to REE/chondrites (Boynnton, 1984). The spinel rims also present positive U and Pb anomalies and negative Zr, Sr and Y anomalies, except for the reduction in Ce. Slight enrichment occurs in Nd and Sm.

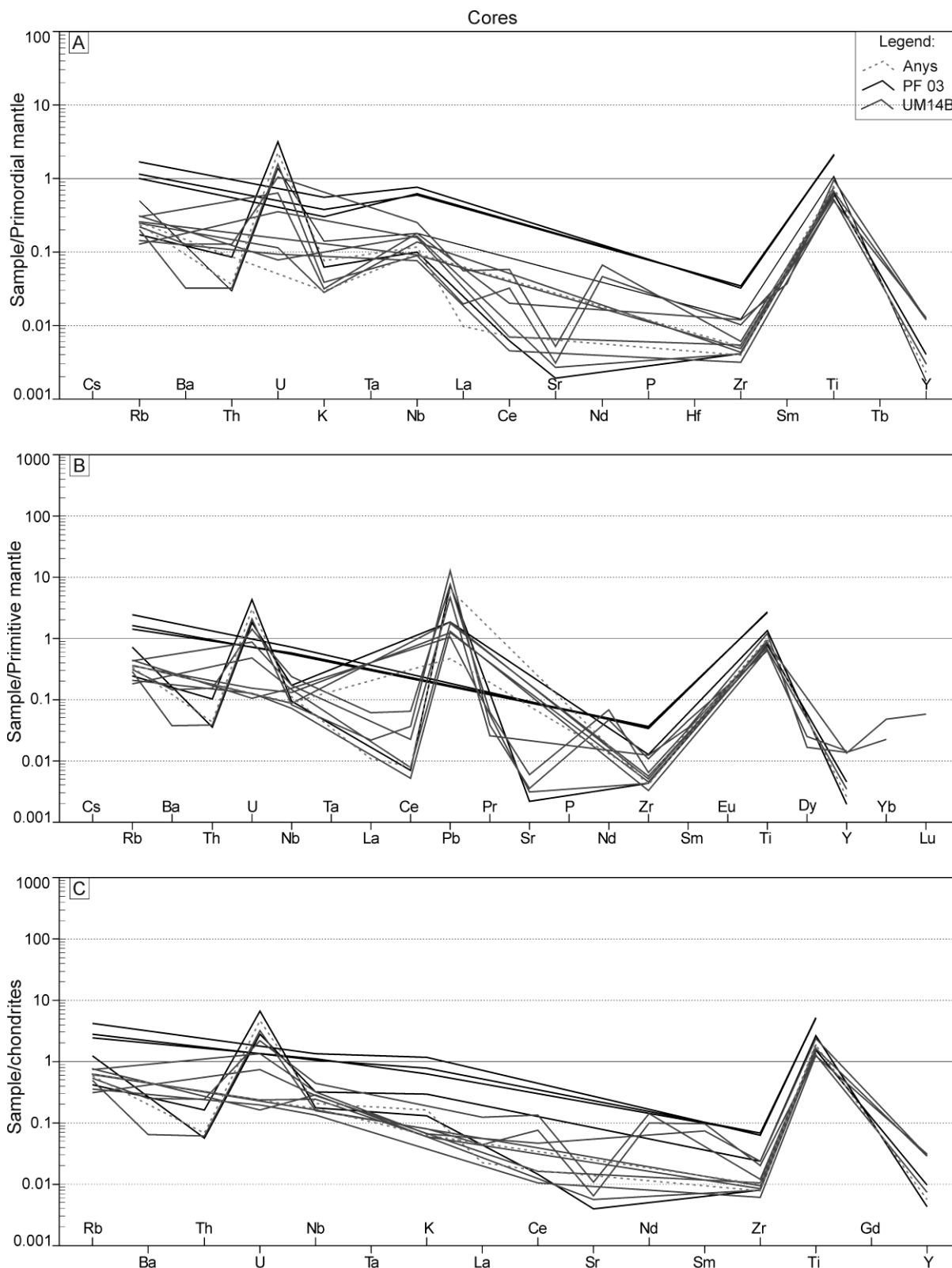


Figure 7: Spinel nuclei analysis spidergrams, normalized according to primitive mantle from Wood et al. (1979) (A), according to primitive mantle from Sun and Mc Donough (1995) (B) and according to chondrite of Sun (1980) (C).



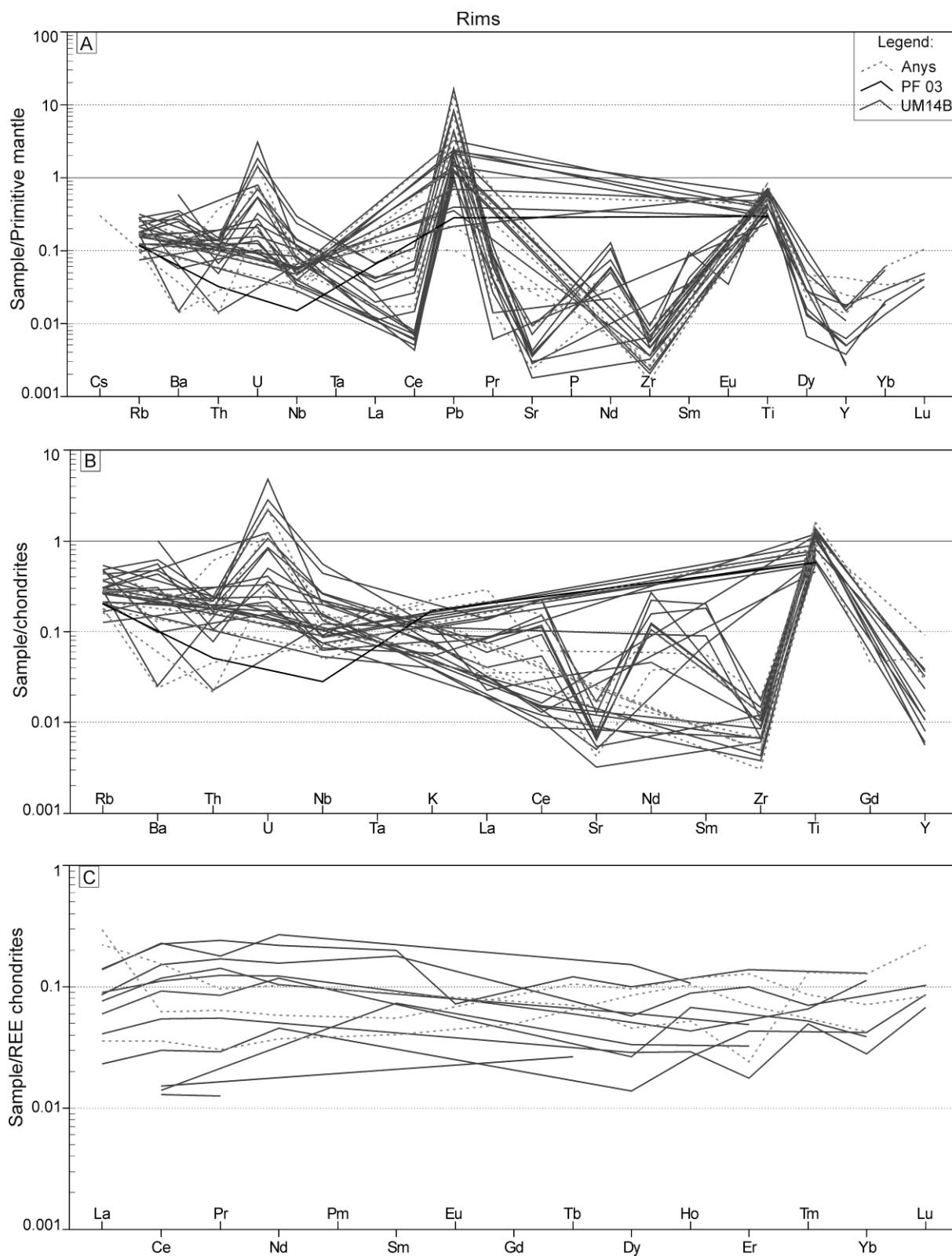


Figure 8: Spinel rim analysis spidergrams, normalized according to primitive mantle from Sun and Mc Donough (1995) (A), according to chondrite from Sun (1980) (B) and according to REE/chondrite from Boynton (1984) (C).



### **3.5.2. Silicates**

The REE patterns of PFC antigorites are compared to chondrites (Boynton, 1984) in the form of Spidergrams. The REE pattern of antigorites is depleted in LREE in the UM14 sample (Fig. 9A), whereas in the Anys sample, the LREEs present intermediate flat patterns in relation to the chondrite (Fig. 9B). In both samples analyzed, enrichment in HREE occurs, with variations in the patterns between positive and negative anomalies. Positive anomalies of Eu, Tb, Ho, Tm and Lu and negative of Gd, Dy, Er and Yb were identified.

### **3.5.3. Carbonates**

The REE analyzed in magnesites and secondarily in dolomites present flat patterns, with enrichment in Eu. In the soapstone (Sample-PF03) (Fig. 9C), the concentrations are higher than 100 ppm, and the patterns vary from straight to enriched in Ce, Sm, Eu, Tb, and depleted in Nd, Gd, and Tm. The carbonates analyzed in serpentinites show flat patterns with intermediate enrichment in Eu (Sample, Anys) and patterns with positive slope from LREE to HREE (Sample, UM14B) (Fig. 9D).

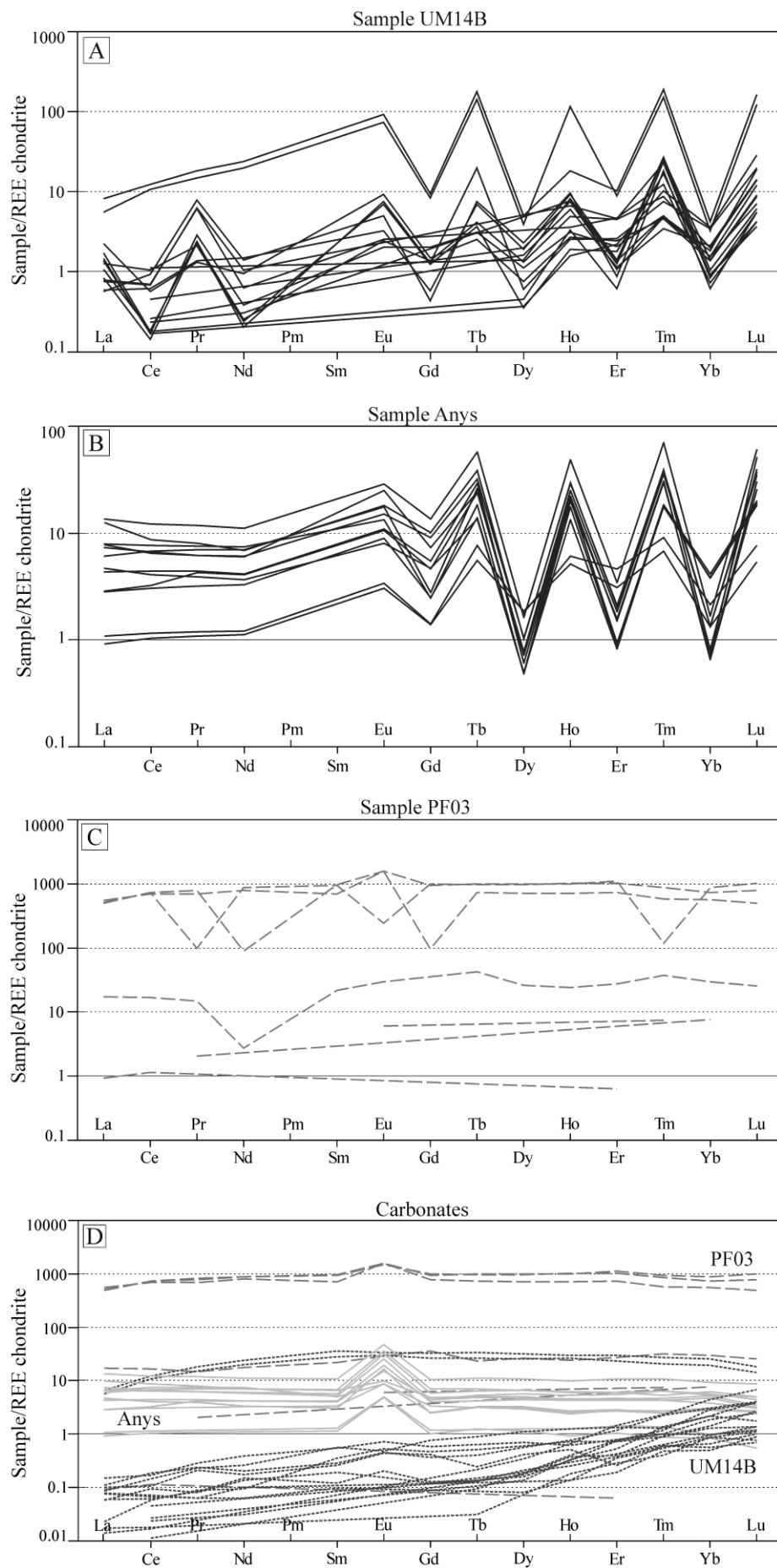


Figure 9: REE concentrations (ppm) from LA ICP-MS done directly on antigorite and carbonate thin sections. Spidergrams normalized according to REE/Chondrite from Boynton (1984), REE patterns of the antigorites from the serpentinite UM14B (A), and ANYS (B). REE pattern of the carbonates from the soapstone PF03 (C). Comparison of the REE patterns of the carbonates from the serpentinites and soapstone (D).

## 4. Discussion

### 4.1. Textural aspects of the spinel

The evident migration from a more chromic nucleus, to a metamorphic recrystallization rim with variable compositions, between ferrichromiferous to magnetitic, was also reported by Candia et al. (1997), who identified a continuous decrease in the  $MgAl_2O_4$  component and an enrichment in  $Fe_3O_4$ . According to Barnes and Roeder (2001), the Cr# of the primary magnetite is different from the magnetite modified by metamorphism. Cr# is low in primary magnetite, due to the  $Cr < 100$  ppm in mafic magma. Magnetite and chromite tend to lose Al and Cr during metamorphism and react with silicates and metamorphic fluids to form chlorite and amphibole. The low content of Al in the chromite a result of the formation of ferrichromite during metamorphism.

The deformation of spinels with the serpentinite and soapstone matrix during PFC metamorphism forms microfractures that represent the expansion of spinel during oxidation. The tight bending observed in the magnetite of the serpentinite is a rheological result of the interaction between the less competent antigorite and the more competent magnetite. Although the intensity of the deformation is not the main controller of chemical transformations, the alteration of the chromium spinels at the rims is frequent when metasomatic processes occur in ultramafic rocks (Bowles et al., 2011). We observed that this alteration takes the shape of a progressive enrichment in zones, from Fe-rich rim towards an unchanged or lightly altered, core of Cr. Barnes and Roeder (2001) considered that metamorphism in spinel occurs more commonly in amphibolite facies than in greenschist facies. PFC spinels are preferably located in the greenschist facies.

Barnes and Roeder (2001) considered that the compositions of chromites modified during serpentinization, with an increase in the levels of  $Fe^{3+}$  and  $Fe^{2+}$  and a decrease in  $Al^{3+}$  and  $Mg^{2+}$ , have little change in the levels of  $Cr_2O_3$ . Thus ferrichromite, spinel rich in Fe and Cr (Spangenberg, 1943) is formed. Ferrichromite

was considered by Candia et al. (1997) a submicroscopic aggregate of oxidized phases with variable chemical composition between chromite and magnetite. The process responsible for the formation of ferrichromite is the diffusion solid-state diffusion of Mg, Al and Cr, from the oxidized phase to the surrounding silicate phases, and from Fe to the interior of the oxidized phase, a process is linked to serpentinization. The formation of ferrichromite by serpentinization was observed by several authors (Beeson and Jackson, 1969; Ashley, 1975; Paraskevopoulos and Economou, 1980; Takla and Noweir, 1980). Some authors (Bliss and MacLean, 1975; Takla, 1982; Jan et al., 1985, Michailidis, 1995), observed that low temperature serpentinization rarely forms ferrichromite, and they believe the need for a higher temperature regional metamorphism.

In the PFC, the transformation of chromite into Cr-magnetite, ferrichromite and magnetite probably occurred during M1 (lower amphibolite facies). Compositions were also affected during M2 (greenschist facies), corroborating the metamorphic facies presented by Bitencourt (1983). The rare mantle record makes it difficult to define the exact compositional and tectonic fields for the classification of the ultramafic protolith, although the protolith was classified as dunitic/harzburgitic by Souza et al. (submitted, 2020b). With the mineral detailing of the spinel, we can consider an arc environment for the formation of the ultramafic rocks of the PFC.

#### **4.2. Trace elements and REE of the spinels**

From the analyses performed directly on the spinel cores and rims, on the antigorites and on the carbonates, it is possible to compare the distribution and behavior of the trace elements and REE in these compositions. The variation of trace elements and REE patterns and between spinel, silicate and carbonate minerals is low, showing the effects of metamorphic processes in the original compositions. It is notable that both antigorites and carbonates are enriched in Eu and Tb and depleted in Gd, with the other positive and negative anomalies being characteristic of the chemical composition of each mineral group.

According to Kodolányi et al. (2012), the serpentinites of mesoceanic ridges and forearc zones present REE patterns with LREE enrichment and positive Eu anomalies. We can consider LREE enrichment and positive Eu anomalies generated

by serpentinization. The acidic fluids of hydrothermal systems increase LREE/HREE and Eu anomalies (Schmidt et al., 2007) and the stability of complexes with alkaline carbonates increases from La to Lu (Herrmann, 1978). Acid fluids affect REE patterns in serpentinites, as their protoliths are depleted in REE. Therefore, acid solutions evolve to alkaline compositions by interaction with ultramafic rocks, at low temperatures (<400°C), and the increase in pH causes a decrease in the solubility of REE, providing a mechanism for the enrichment of LREE and Eu during serpentinization (Michard, 1989). On the other hand, negative anomalies of Eu and Ce may indicate hydrothermal interactions, weathering and serpentinization by ocean waters (Paulick et al., 2006; De Hoog et al. 2009).

We can consider that concentrations that are much higher than the standards of chondrites and the standards expected for serpentinites, suggest interaction with external sources of fluids and overlapping of values caused by carbonation. Carbonation also increases the levels of Sr, Th and Pb. The crystallization of sulfides in soapstones probably occurred due the contribution of metallic elements through the magmatic fluids from the Caçapava Granite in the enclosing metavolcanosedimentary rocks. The alteration of the serpentinite during M2 made possible for some transition metals, such as Ni, to migrate from the serpentines and deposit in the form of pentlandite and vaesite in the soapstones. The highest levels of metals (Cu, Pb and Zn) in carbonates are also associated with the crystallization of sulfides.

The trace elements and REE patterns analyzed in serpentinites from the total rock method by Souza et al. (submitted, 2020b) have similar behavior to the in situ analyses of the spinels presented here and this factor highlights the metamorphic effects on the original chemical composition of the PFC ultramafic rocks.

#### **4.3. Spinel of the southern Brazilian Shield**

Previous studies on spinels in ultramafic rocks serpentinized in the southern Brazilian Shield (Table 13) suggest ophiolitic origins in subduction environments for these lithologies. Marques et al. (2003) (CNI) and Roman (2013) (CNII) identified zoned chromite core with magnetite rims in serpentinites and suggested an alpine origin for the preserved core of the spinels of the Capané Antiform. Hartmann et al.

(2000) identified chromites and Cr-magnetites with weak zoning of the grains in serpentinites of the Palma Group (PM) which registered upper greenschist facies and lower amphibolite metamorphisms, suggesting the transformation of the spinels from mantle to metamorphic origin. Hartmann and Chemale (2003) identified medium/high amphibolite facies metamorphism in harzburgite Cr-spinels and serpentinites of the Cerro das Mantiqueiras ophiolite (CM). Ramos et al. (2017) identified mantle chromites in serpentinites and talc schists in the Arroio Grande ophiolite (AG), characterizing an origin of oceanic crust in a suprasubduction zone. Werle (2019) identified chromites, Ferrichromites, Cr-magnetites and magnetites in serpentinites of the Bossoroca ophiolite (BA) and suggested a metamorphic origin for both core and spinel rims. The author proposed that the core were formed under amphibolite facies, during the obduction of the ophiolite in an island arc environment and the rims with ferric compositions were recrystallized under greenschist facies conditions, associated to the effects of granitoid intrusions.

In figure 5d, observing the colored fields referring to the spinel analyzed by the previous works (Table 1), there is a trend from the core to the rim with the increase in Cr and the decrease in Mg. This increase is visible from the Capané field to the Palma and Cerro Mantiqueiras fields. The Bossoroca field also presents this characteristic from the core to the rim. In contrast, in the PFC this trend is not observed, just like in the Arroio Grande.

We observe that the chemical characteristics of the spinels of the Bossoroca, Palma and Cerro Mantiqueiras ophiolites are similar, as well as the metamorphic origin. However, the spinels of the Arroio Grande and Capané ophiolites are distinct and yield preserved mantle compositions. The chemical behavior of the PFC spinels is similar in terms of composition and metamorphic grade to those identified in Palma, although we consider some preserved chromite core. In this way, we interpret that the PFC and Palma ultramafic rocks are related to a similar arc environment.

Table 13: Synthesis of data from spinels of ultramafic rocks and serpentinites of the southern Brazilian Shield.

Geologic Unit	Grain Morphology	Composition	Lithology	Tectonic Setting	Reference
Capané Antiform/ Tijucas Terrane	Zoned	Chromite	Serpentinite	Subduction zone	Marques et al. (2003) (CNI); Roman (2013) (CNII)
Arroio Grande Ophiolite/ Pelotas Batholith	Not zoned	Chromite	Serpentine-talc schist	Supra subduction zone	Ramos et al. (2017) (AG)
Cerro Mantiqueiras Ophiolite/ São Gabriel Terrane	Zoned	Ferrichromite Cr-magnetite	Harzburgite/ serpentinite	Metamorphism middle/upper amphibolite facies	Hartmann and Chemale (2003) (CM)
Palma Group/ São Gabriel Terrane	Zoned	Chromite Cr-magnetite	Serpentinite	Metamorphism upper greenschist/lower amphibolite facies	Hartmann et al. (2000) (PM)
Bossoroca Ophiolite/ São Gabriel Terrane	Zoned	Chromite Ferrichromite Cr-magnetite magnetite	Serpentinite	Metamorphism amphibolite/ greenschist facies	Werle (2019) (BA)

## 5. Conclusion

The spinels identified in the PFC have some factors that confirm the hypothesis of a preserved mantellic origin. The concentric texture of the spinel grains shows us three distinct zones, subdivided into: zone (1) or core of mantle composition; zone (2) or intermediate related to the M1 regional metamorphism; zone (3) or outer rim related to M2 contact metamorphism. Another observed parameter is that the non-zoned grains present homogeneous compositions and with Cr/Al, Cr/Fe and Cr/Mg ratios similar to the values of the rims of magnetites and Ferrichromites.

The low concentrations of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the spinels of the PFC can be attributed to the low content of Al in the source rock. The serpentinites and soapstones of the area are composed of <3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in whole rock. This factor may be related to metasomatic events in the area. However, we observed that the concentrations of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in other spinels of the shield are very variable and are not restricted to metamorphic events, and therefore may be a factor of origin.

In situ analyses of trace elements and REE show similar patterns between spinel cores and rims, as well as similarities with the serpentine minerals analyzed. However, the higher concentration of REE (ppm) in carbonates is notable. Therefore, serpentinization fluids affected REE patterns in peridotites, which are commonly depleted in REE. Likewise, carbonation alters the REE patterns in serpentinites. Carbonation influenced the increase of REE in soapstones when compared to serpentinites, as well as concentrated deposits of Ni and Cu sulfides, forming vaesite, pentlandite, pyrite and chalcopyrite. These fluids probably originated from metasomatism during M2 and the intrusion of the Caçapava granite into the PFC.

We consider that the physical-chemical conditions of the fluid are an important controlling factor for the transformation of minerals in the spinel group. Considering that the PFC spinels were affected by serpentinization and carbonation, and that igneous records were obliterated, they are rare. The identification of a nucleus composed of higher levels of Cr, but with very low levels of Al, indicates a remnant of an ultramafic rock, probably a harzburgite/dunite formed in a volcanic arc environment. The whole-rock chemical composition is consistent with the proposed protolith and geotectonic environment, and thus supports such interpretations for the PFC in the region of Caçapava. As well as the chemical similarity with the spinels of the Palma Group (Hartmann et al., 2000).

### **Acknowledgments**

We sincerely thank the Brazilian agencies CNPQ and CAPES for funding during this research. We thank the Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH) and the Geosciences Institute of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) for the infrastructure, access to laboratories and for obtaining data to this research. We also recognize the importance of the colleagues and technician staff for the accomplishment of this research, from field stage (Carolina Leandro), sample preparation (Denise Canarim, Gabriel Monaco), laboratory analysis (Marcel Guillong, Susan Drago) and text review (Julia Gezatt).



## References

- Ashley, P. M. 1975. Opaque mineral assemblage formed during serpentinization in the Coolac ultramafic belt, New South Wales. *Jour. Geol. Soc. Austrália*, 22, 91-102.
- Barnes, S. J. and Roeder, P. L. 2001 The range of spinel composition in terrestrial mafic and ultramafic rocks. *Journal Petrology*, 42, 2279–2302.
- Beeson, M. H., Jackson, E. D. 1969. Chemical composition of altered chromites from the Stillwater Complex, Montana. *Am. Min.*, 54, 1084-1100.
- Bitencourt, M.F., 1983. Geologia, petrologia e estrutura dos metamorfitos da região de Caçapava do Sul, RS. Master's thesis (unpublished), Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 161p.
- Bliss, N. W., MacLean, W. H. 1975. The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 39, 973-990.
- Bowles, J. F. W., Vaughan, D. J., Howie, R. A., Zussman, J. 2011. Non-Silicates: Oxides, Hydroxides and Sulphides in Rock-Forming Minerals, Eds: Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J., 920p.
- Boynton, W. V. 1984. Geochemistry of Rare Earth Elements: Meteorite Studies. In: Henderson, P., Ed., *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier New York, 63-114.
- Candia, M. A. F., Gaspar, J. C. Gergely, E. and Szabó, A. J. 1997. Ferricromita: Revisão e implicações petrogenéticas. *Revista Brasileira de Geociências*, 27 (4), 349-354.
- Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Second Edition. Pearson Prentice Hall, Harlow, UK, 696.
- De Hoog, J.C.M., Janač, M., Vrabec, M., Froitzheim, N. 2009. Serpentinised peridotites from an ultrahigh-pressure terrane in the Pohorje Mts. (Eastern Alps, Slovenia): geochemical constraints on petrogenesis and tectonic setting. *Lithos* 109, 209-222.
- Dick, H. J. B. and Bullen, T. 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86, 54-76.
- Evans B. W., Frost B. R. 1975. Chrome-spinel in progressive metamorphism - a preliminary analysis. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 39, 959-972.
- Franz, L., Wirth, R. 2000. Spinel inclusions in olivine of peridotite xenoliths from TUBAF seamount (Bismarck Archipelago/Papua New Guinea): evidence for the thermal and tectonic evolution of the oceanic lithosphere. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 140 (3), 283-295.
- Guillong, M., Meier, D. L., Allan, M. M., Heinrich, C. A., Yardley, B. W. D. 2008. A Matlab-based program for the reduction of laser ablation ICP-MS data of

homogeneous materials and inclusions. Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 40, 328–333.

Hartmann, L. A., Vasconcellos M. A., Bitencourt, M. F., Castro, J., Fabião, J., Monteiro, A., Pires, K. 2000. Structural and Compositional Evolution of Cr-Spinels and Hornblends, Palma Group, Rio Grande do Sul, Brazil. *Pesquisas em Geociências*, 27 (1), pp. 15-27.

Hartmann, L. A., Chemale Jr., F. 2003. Mid amphibolite facies metamorphism of harzburgites in the Neoproterozoic Cerro Mantiqueiras Ophiolite, southernmost Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 75 (1), pp. 109-128.

Hattori, K., H. and Guillot, S. 2007. Geochemical character of serpentinites associated with high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: recycling of elements in subduction zones. *Geochemistry Geophysics and Geosystems*, 8.

Hellebrand E., Snow, E., Dick, H. J. B., Hofmann, A. W. 2001. Coupled major and trace elements as indicators of the extent of melting in mid-ocean-ridge peridotites. *Nature*, 410, 677–681.

Herrmann, A. G. 1978. Yttrium and lanthanides. In: Wedepohl, K. W. (Ed.), *Handbook of Geochemistry*, II-5. Springer-Verlag, Berlin, 57-71.

Himmelberg, G. R. and Loney, R. A. 1995. Characteristics and petrogenesis of Alaskan-type ultramafic-mafic intrusions, southeastern Alaska: U.S. Geological Survey Professional Paper, 1564, 47.

Irvine, T. N. 1967. Chromian spinel as a petrogenetic indicator, part 2. Petrologic applications: *Canadian Journal of Earth Sciences*, 4, 71-103.

Jan, M. Q., Windley, B. F., Khan, A. A. 1985. The Waziristan ophiolite, Pakistan: General geology and chemistry of chromite and associated phases. *Econ. Geol.*, 80, 294-306.

Kamenetsky, V.S., Crawford, A. J., Meffre, S. 2001. Factors controlling chemistry of magmatic spinel: an empirical study of associated olivine, Cr-spinel and melt inclusions from primitive rocks. *Journal of Petrology*, 42 (4), 655-671.

Kimball, K. L. 1990. Effects of hydrothermal alteration on the composition of chromian spinels. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 105, 337–346.

Kodolányi, J., Pettke, T., Spandler, C., Kamber, B. S., Gméling, K. 2012. Geochemistry of ocean floor and forearc serpentinites. Constraints on the ultramafic input to subduction zones. *Journal of Petrology*, 53, 235-270.

Marques, J. C., Roisenberg, A., Hardy Jost, H., Frantz, J. C., Teixeira, R. S. 2003. Geologia e geoquímica das rochas metaltramáficas da antiforme Capané, suíte metamórfica porongos, RS. *Revista Brasileira de Geociências*, 33(1):83-94.

McDonough, W. F. and Sun, S. S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223-254.

Mellini, M., Rumori, C. and Viti, C. 2005. Hydrothermally reset magmatic spinels in retrograde serpentinites: formation of "ferritchromit" rims and chlorite aureoles. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149, 266-275.

Michard, A. 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 745-750.

Michailidis, K. M. 1995. Compositional variation of zoned chromian spinels in serpentinites from the Kilkis Area, Northern Greece. *Chem. Erde - Geochem.*, 55:81-96.

Paulick H., Bach W., Godard, M., De Hoog, J. C. M., Suhr G., Harvey J. 2006. Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20'N, ODP Leg 209): implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments. *Chemical Geology*, 234, 179-210.

Pober, E., Faupl, P. 1988. The chemistry of detrital chromium spinels and its implications for the geodynamic evolution of the Eastern Alps. *Geol. Rundsch.* 77, 641-670.

Ramos, R. C., Koester, E., Porcher, C. C. 2017. Chemistry of chromites from Arroio Grande Ophiolite (Dom Feliciano Belt, Brazil) and their possible connection with the Nama Group (Namibia). *Journal of South American Earth Sciences*, 80, 192-206.

Roman, D. M. P. 2013. Caracterização e significado dos minerais opacos nas sequências máfico-ultramáficas do Bloco São Gabriel, RS. Trabalho de conclusão de graduação, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 65p.

Remus, M. V. D., Hartmann, L. A., McNaughton, N. J., Groves, D. I., Fletcher, I. R. 2000. The link between hydrothermal epigenetic copper mineralization and the Caçapava Granite of the Brasiliano Cycle in southern Brazil. *J. South Am. Earth Sci.* 13, pp. 191-216.

Schmidt, K., Koschinsky, A., Garbe-Schönberg, D., Carvalho (de), L. M., Seifert, R., 2007. Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: temporal and spatial investigation. *Chemical Geology*, 242, 1-21.

Seo, J., Oh, C. W., Choi, S. G., Rajesh, V. J. 2013. Two ultramafic rock types in the Hongseong area, South Korea: Tectonic significance for northeast Asia. *Lithos*, 175-176, pp. 30-39.

Souza, T. L., Remus, M. V. D., Früh-Green, G. L., Rouméjon, S., Dani, N., Guillong, M., Hoerlle, G. S. 2020a. Zircon age as a tool to limit old terranes in Southern Brazilian Shield. Submitted in *Journal South American Earth Science*, March, 2020.

Souza, T. L., Remus, M. V. D., Früh-Green, G. L., Dani, N., Rouméjon, S., Putlitz, B. 2020b. Ophicarbonates and soapstones formed by Carbonation of Serpentinites: Case study of CO<sub>2</sub> Sequestration in the Southern Brazilian Shield. Submitted in Lithos, April, 2020.

Spangenberg, K. 1943. Die Chromitlagerstätte von Tampadel in Zobten. Z. Prakt. Geology, 51, 13-35.

Sun, S. S. 1980. Chemical composition and origin of Earth's primitive mantle. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 179-192.

Takla, M. A. 1982. Chromites from the Bergen Ares ultramafics. Njb. Miner. Abi., 144, 56-72.

Takla, M. A., Noweir, A. M. 1980. Mineralogy and mineral chemistry of the ultramafic mass of El-Rubshi, Eastern Desert, Egypt. Njb. Miner. Abh., 140, 17-28.

UFRGS, Universidade federal do Rio Grande do Sul, 1998. Proj. Caçapava do Sul: Mapeamento Geológico, E: 1, 25.000.

Werle, M. 2019. Evolução mineralógica e isotópica da porção sul do Ofiolito Bossoroça, Terreno São Gabriel. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS-BR.

Wood, Da., Joron, J. L., Treuji, M. 1979. A reappraisal of the use of trace elements to classify and discriminate between magma series erupted in different tectonic settings. Earth Planet. Sci Lett., 45, 326-336.

## Supporting Information for:

**Spinel in ultramafics from southern Brazil and the significance of in situ mineral chemistry (REE) and textural patterns**

Table 1: Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM/EDS) analysis. Samples: PF 03 – soapstone; UM14B – serpentinite.

Sample Spectrum Mineral	PF03 19 Chr	PF03 22 Mag	PF03 23 FeChr	PF03 26 Mag	PF03 27 Mag	PF03 28 Chr	PF03 29 Mag	PF03 31 FeChr	PF03 32 FeChr	PF03 33 Chr	PF03 34 Mag	PF03 40 Chr	PF03 41 FeChr	PF03 44 Chr	PF03 45 Chr	PF03 46 Chr	PF03 48 Chr	PF03 49 Chr	PF03 50 Chr	UM14B 43 Mag	UM14B 54 FeChr	UM14B 62 Mag	
<b>FeO</b>	61.37	88.79	79.04	90.96	94.06	23.44	84.57	75.43	69.60	23.48	90.19	25.09	83.31	22.87	24.06	24.78	55.26	63.81	89.02	88.18	75.88	89.09	
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	36.15	10.54	18.41	8.83	5.85	41.49	14.62	20.66	27.93	44.16	8.08	42.71	15.98	44.10	45.38	45.19	39.71	31.75	7.32	10.90	22.45	10.02	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	25.60	b.d.l.	1.87	b.d.l.	22.92	b.d.l.	22.47	b.d.l.	23.19	21.64	21.16	1.04	b.d.l.	1.47	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	
<b>MgO</b>	1.54	b.d.l.	1.26	b.d.l.	b.d.l.	6.39	b.d.l.	0.87	1.08	6.92	b.d.l.	6.97	b.d.l.	7.57	6.55	6.40	2.48	1.92	b.d.l.	b.d.l.	0.86	b.d.l.	
<b>ZnO</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	2.53	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	2.52	b.d.l.	2.75	b.d.l.	2.26	2.36	2.47	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	
<b>NiO</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.55	0.92	b.d.l.	0.89

\*b.d.l. = Below Detectable Level (environment)

Table 2: Secondary electron (SE) analysis by Scanning Electron Microscopy (SEM) of the sulfites in soapstone from the Passo Feio Complex (continue).

Sample Spectrum mineral	PF03 6 pyrite	PF03 10 pyrite	PF03 11 pentlandite	PF03 12 pyrite	PF03 13 pyrite	PF03 14 pentlandite	PF03 47 chalcopyrite	PF03 60 pentlandite	PF03 61 pentlandite	PF03 62 pentlandite	PF03 63 pentlandite	PF03 64 pyrite	PF03 65 pentlandite	PF03 67 vaesite	PF03 68 chalcopyrite	PF03 69 pentlandite	PF03 70 pentlandite	PF03 71 pentlandite
<b>SO<sub>3</sub></b>	66.07	66.69	54.7	66.36	66.82	56.67	49.5	57.68	57.09	57.42	58.22	65.8	57.82	52.95	53	58.38	53.08	58.5
<b>FeO</b>	33.93	33.26	6.73	33.44	32.93	5.05	27.16	5	5.02	5.13	6.05	33.96	5.21	0	25.69	5.87	0.94	5.94
<b>NiO</b>	b.d.l.	b.d.l.	36.84	b.d.l.	b.d.l.	34.98	b.d.l.	35.74	36.11	35.97	35.49	b.d.l.	35.35	46.56	b.d.l.	35.44	45.83	35.33
<b>Co</b>	b.d.l.	b.d.l.	1.29	b.d.l.	b.d.l.	1.3	b.d.l.	1.51	1.41	1.39	b.d.l.	b.d.l.	1.43	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Cu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	19.97	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	20.85	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.

Table 2: Secondary electron (SE) analysis by Scanning Electron Microscopy (SEM) of the sulfites in soapstone from the Passo Feio Complex.

Sample Spectrum mineral	PF03 72	PF03 73	PF03 75	PF03 79	PF03 89	PF03 90	PF03 91	PF03 92	PF03 93	PF03 94	PF03 97	PF03 98	PF03 99	PF03 100	PF03 105	PF03 107
	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	vaesite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	vaesite	pentlandite
<b>SO<sub>3</sub></b>	59.45	59.07	55.92	57.69	56.08	52.79	58.45	52.77	52.1	57.47	59.03	56.84	58.41	53.28	57.07	54.22
<b>FeO</b>	6.11	5.57	0.71	5.1	2.94	b.d.l.	6.76	1.59	1.75	5.06	5.49	5.71	6.11	b.d.l.	5.14	6.02
<b>NiO</b>	34.18	35.15	43.15	35.38	40.8	46.62	30.63	45.74	45.69	35.88	35.39	36.01	35.43	46.22	36.05	36.24
<b>Co</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.53	b.d.l.	b.d.l.	3.87	b.d.l.	b.d.l.	1.37	b.d.l.	1.35	b.d.l.	b.d.l.	1.41	1.52
<b>Cu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.

Table 3: Electronic microprobe magnetite data (continue).

Sample Point	UM14B 1	UM14B 2	UM14B 3	UM14B 4	UM14B 5	UM14B 6	UM14B 7	UM14B 10	UM14B 13	UM14B 14	UM14B 15	UM14B 16	UM14B 17	UM14B 18	UM14B 24	UM14B 25	UM14B 26	UM14B 27	UM14B 28	UM14B 29	UM14B 30
<b>FeO</b>	30.45	30.37	30.24	30.06	29.97	30.22	30.02	29.79	29.75	29.85	29.58	29.29	29.99	30.07	29.95	30.09	30.18	30.10	30.05	30.05	30.31
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	63.72	63.62	63.04	61.07	59.15	62.95	63.94	59.97	60.62	58.28	59.12	61.83	60.04	57.06	57.16	64.34	63.89	63.62	56.48	60.10	61.33
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.75	4.12	4.43	6.08	7.86	4.23	3.73	7.77	7.59	9.32	9.19	6.87	7.75	10.23	10.28	3.09	3.40	3.79	10.27	7.33	6.26
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.03	0.02	0.01	0.01	0.06	0.02	0.02	0.12	0.06	0.08	0.07	0.02	0.03	0.09	0.12	0.05	0.03	0.02	0.08	0.06	0.03
<b>NiO</b>	0.81	0.82	0.71	0.85	0.77	0.84	0.76	0.82	0.87	0.79	0.75	0.89	0.79	0.78	0.83	1.10	1.10	0.99	0.90	0.95	1.02
<b>MnO</b>	0.02	0.01	0.02	0.07	0.18	b.d.l.	b.d.l.	0.19	0.16	0.23	0.23	0.08	0.22	0.24	0.27	b.d.l.	0.03	0.04	0.29	0.15	0.08
<b>CoO</b>	0.07	0.06	0.07	0.08	0.12	0.04	0.07	0.12	0.13	0.04	0.07	0.07	0.13	0.10	0.09	0.10	0.05	0.06	0.09	0.09	0.06
<b>CuO</b>	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.04	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02	b.d.l.	0.03	0.02	0.01	0.04	0.05	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01
<b>ZnO</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.16	0.02	b.d.l.	0.04	0.09	0.07	0.22	0.03	0.20	0.07	0.06	b.d.l.	0.09	0.04	0.16	0.13	b.d.l.
<b>MgO</b>	0.02	0.13	0.26	0.14	0.19	0.11	0.33	0.50	0.64	0.40	0.71	1.02	0.35	0.21	0.33	0.25	0.14	0.20	0.06	0.28	0.16
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.04	b.d.l.	0.03	0.04	0.01	0.02	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.03	0.04	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.02	0.01	b.d.l.	0.03	0.01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.01	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.05	0.01	0.02	b.d.l.	0.12	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.03	0.05	0.02	0.06
<b>Total</b>	98.03	99.18	98.84	98.42	98.56	98.44	98.90	99.30	99.94	99.01	99.72	100.13	99.35	98.80	99.07	99.05	98.85	98.90	98.43	99.06	99.31

Table 3: Electronic microprobe magnetite data (continue).

Sample Point	UM14B 31	UM14B 32	UM14B 33	UM14B 34	UM14B 35	UM14B 36	UM14B 37	UM14B 38	UM14B 39	UM14B 40	UM14B 41	UM14B 42	UM14B 43	UM14B 44	UM14B 45	UM14B 47	UM14B 48	UM14B 49	UM14B 52	UM14B 53	UM14B 54
<b>FeO</b>	30.06	29.02	30.42	30.36	30.09	30.13	30.31	30.18	30.10	30.02	30.18	30.44	30.02	30.08	30.31	30.19	30.55	30.40	30.51	30.25	30.06
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	63.22	64.37	63.76	62.15	57.58	58.56	62.43	61.13	62.74	61.17	62.30	60.71	62.01	58.32	55.96	63.04	61.71	60.09	59.61	56.97	56.25
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4.83	4.26	3.92	5.31	9.66	8.61	4.36	6.09	4.44	5.99	5.15	5.52	5.41	8.92	10.56	4.56	5.70	7.39	7.63	10.12	10.98
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.04	0.01	0.14	0.02	0.09	0.08	0.25	0.03	0.05	0.02	0.05	0.52	0.03	0.06	0.23	0.01	0.04	0.04	0.07	0.07	0.13
<b>NiO</b>	0.94	0.93	0.88	0.89	0.87	0.87	0.86	0.96	0.96	0.90	0.93	0.87	0.89	0.98	0.94	0.85	0.95	0.99	1.08	0.93	0.96
<b>MnO</b>	0.05	0.07	0.08	0.02	0.23	0.22	0.08	0.08	0.06	0.10	0.09	0.09	0.12	0.23	0.32	0.03	0.08	0.20	0.14	0.30	0.30
<b>CoO</b>	0.07	0.09	0.03	0.07	0.11	0.11	0.08	0.10	0.08	0.05	0.09	0.11	0.11	0.13	0.13	0.08	0.08	0.07	0.12	0.11	0.10
<b>CuO</b>	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.03	0.02	b.d.l.	0.01	0.02	0.02	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.06	b.d.l.	0.04	0.01
<b>ZnO</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.25	0.12	0.08	0.02	0.09	0.02	b.d.l.	0.02	b.d.l.	0.13	0.07	b.d.l.	b.d.l.	0.10	b.d.l.	b.d.l.	0.21
<b>MgO</b>	0.45	1.12	0.21	0.10	0.22	0.18	0.12	0.16	0.13	0.18	0.15	0.22	0.21	0.25	0.03	0.17	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.03	b.d.l.	0.03	0.02	0.03	0.04	b.d.l.	0.04	0.01	0.01	0.01	0.02	b.d.l.	0.02	0.04	0.01	0.04	b.d.l.	0.03	b.d.l.	b.d.l.
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.06	0.14	0.02	b.d.l.	0.01	0.03	0.01	0.02	b.d.l.	0.04	0.01	0.02	b.d.l.	0.21	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Total</b>	99.74	100	99.49	98.96	98.89	98.83	98.51	98.78	98.61	98.48	98.95	98.52	98.81	99.20	98.53	99.07	99.16	99.19	99.12	98.76	99.02

Table 3: Electronic microprobe magnetite data (continue).

Sample Point	UM14B 55	UM14B 65	UM14B 66	UM14B 67	UM14B 68	UM14B 74	UM14B 75	UM14B 78	UM14B 79	UM14B 80	UM14B 82	UM14B 84	PF09 1	PF09 2	PF09 3	PF09 4	PF09 6	PF09 7	PF09 8	PF03 2	PF03 3	PF03 4	PF03 7
<b>FeO</b>	30.54	30.62	30.39	30.52	30.44	30.52	30.53	30.43	30.33	30.13	30.31	30.39	31.18	31.04	30.94	30.91	31.24	30.99	31.16	31.24	31.42	31.03	31.46
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	60.01	60.38	60.94	60.80	63.61	63.22	63.69	62.13	61.63	61.82	56.33	56.20	63.40	64.68	65.76	64.76	66.77	63.37	64.37	60.53	64.15	57.52	63.54
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.50	6.90	6.23	6.77	3.80	4.32	3.84	5.15	5.61	4.92	10.81	10.92	5.65	4.00	3.32	4.09	2.21	5.45	4.84	8.20	5.19	10.72	5.85
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.08	0.05	0.06	0.05	0.03	0.04	0.03	0.05	0.02	0.06	0.09	0.12	0.17	0.22	0.19	0.17	0.16	0.22	0.21	0.09	0.06	0.11	0.06
<b>NiO</b>	0.96	1.02	1.03	1.09	0.91	0.82	0.79	0.85	0.79	0.82	0.80	0.75	0.37	0.27	0.30	0.35	0.21	0.35	0.27	0.77	0.69	0.75	0.68
<b>MnO</b>	0.16	0.14	0.09	0.13	0.06	0.04	b.d.l.	0.08	0.09	0.12	0.31	0.30	0.06	0.05	0.06	0.12	0.01	0.06	0.06	0.06	0.01	0.12	0.03
<b>CoO</b>	0.08	0.05	0.07	0.09	0.11	0.08	0.06	0.08	0.07	0.09	0.07	0.12	b.d.l.	0.03	0.03	0.03	0.02	0.08	0.05	0.08	0.02	0.10	0.01
<b>CuO</b>	0.01	0.02	0.08	0.01	b.d.l.	0.03	b.d.l.	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.04	b.d.l.	0.05	b.d.l.	0.07	b.d.l.	b.d.l.	0.04	b.d.l.	0.07	b.d.l.
<b>ZnO</b>	0.10	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.03	0.12	b.d.l.	0.03	0.22	0.17	0.06	b.d.l.	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.10	0.04
<b>MgO</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.16	0.20	0.28	0.20	0.11	0.29	0.23	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.01	0.10	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.03	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Total</b>	99.37	99.27	98.82	99.46	98.98	99.05	98.95	98.78	98.55	97.97	98.72	98.82	101	100.52	100.89	100.64	100.77	100.85	101.2	100.99	101.55	100.36	101.65

Table 3: Electronic microprobe magnetite data (continue).

Sample Point	PF03 8	PF03 10	PF03 11	PF03 12	PF03 18	PF03 19	PF03 20	PF03 21	PF03 22	PF03 23	PF03 24	PF03 25	PF03 31	PF03 33	PF03 36	PF03 37	PF03 39	PF03 40	PF03 41	PF03 42	PF03 44	PF03 45	PF03 50	PF03 51	PF03 53	PF03 54	PF03 55
<b>FeO</b>	31.25	31.05	30.94	30.92	31.38	30.93	30.73	31.19	31.41	31.22	30.93	31.22	31.26	31.04	31.21	30.85	31.03	31.64	31.07	31.23	31.30	31.20	31.31	31.19	31.53	31.29	30.92
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	60.54	57.87	63.67	59.68	61.16	59.06	60.55	60.51	62.60	58.65	59.57	62.59	59.31	58.18	60.91	58.94	61.34	63.15	60.76	60.96	63.67	59.92	62.20	59.71	63.05	59.79	58.41
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	8.36	10.12	4.88	8.44	6.93	8.84	6.92	8.10	6.54	9.98	8.49	6.21	9.16	10.11	7.21	8.90	6.97	5.32	7.80	7.56	5.54	8.63	6.50	8.72	5.31	8.31	9.53
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.09	0.15	0.03	0.11	0.32	0.11	0.13	0.10	0.10	0.12	0.09	0.05	0.13	0.11	0.24	0.10	0.08	0.02	0.08	0.11	0.02	0.11	0.16	0.11	0.17	0.20	0.09
<b>NiO</b>	0.64	0.68	0.70	0.76	0.85	0.72	0.84	0.70	0.74	0.73	0.81	0.73	0.70	0.72	0.72	0.89	0.76	0.72	0.78	0.62	0.67	0.71	0.74	0.65	0.74	0.24	0.21
<b>MnO</b>	0.11	0.07	0.07	0.15	0.02	0.10	0.02	0.05	0.06	0.11	0.10	0.04	0.06	0.12	0.09	0.06	0.06	0.02	0.10	0.07	0.06	0.09	0.09	0.05	b.d.l.	0.06	0.08
<b>CoO</b>	0.06	0.01	b.d.l.	0.01	0.08	0.09	b.d.l.	0.07	0.04	0.04	0.05	0.08	0.01	0.11	0.01	0.03	0.03	b.d.l.	0.03	0.05	0.04	0.04	0.04	0.07	0.03	0.06	0.02
<b>CuO</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.04	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.11	b.d.l.	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.10	0.18	0.03
<b>ZnO</b>	0.11	0.14	0.08	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.08	b.d.l.	0.08	0.12	b.d.l.	b.d.l.	0.03	b.d.l.	0.04	0.07	0.01	0.02	0.03	b.d.l.	0.20	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.01
<b>MgO</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>SiO<sub>2</sub></b>	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.01	0.01	0.03	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.02	0.03	0.03	b.d.l.	0.02	b.d.l.	0.02	0.29	b.d.l.	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.14	0.04	0.02
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Total</b>	101.06	99.97	100.3	100.1	100.8	99.89	99.21	100.7	101.5	100.9	100.1	101	100.7	100.4	100.4	99.77	100.3	101.2	100.6	100.6	101.3	100.7	101.7	100.5	101	99.94	99.29

Table 3: Electronic microprobe magnetite data (continue).

Sample Point	PF03 57	PF03 58	PF03 59	Anys 5	Anys 6	Anys 7	Anys 10	Anys 11	Anys 12	Anys 13	Anys 14	Anys 15	Anys 16	Anys 17	Anys 18	Anys 19	Anys 20	Anys 21	Anys 22	Anys 23	Anys 25	Anys 26	Anys 27	Anys 28	Anys 29
<b>FeO</b>	30.97	31.13	31.13	30.59	30.88	30.62	30.77	30.76	30.65	30.71	31.58	30.36	30.77	30.56	30.45	30.83	30.68	30.80	30.57	30.90	30.43	30.62	30.38	29.79	30.38
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	61.17	62.98	61.08	60.90	62.09	61.84	62.16	60.62	62.72	62.39	60.68	61.17	62.86	59.38	6b.d.l.	63.17	63.13	63.35	62.80	62.41	61.28	61.79	61.39	56.71	60.35
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.69	5.93	7.16	7.31	6.43	6.03	6.12	7.25	5.24	5.73	5.78	6.85	5.43	8.96	7.91	5.18	5.21	4.94	5.02	5.94	6.55	6.22	6.80	10.89	7.57
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.14	0.02	0.10	0.10	0.01	0.04	0.06	0.10	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.04	0.03	0.05	0.08	0.03	0.06	b.d.l.	b.d.l.	0.14	0.06	0.10	0.04	0.17	0.09
<b>NiO</b>	1.18	0.51	0.93	0.97	0.86	0.96	0.91	0.91	0.91	0.89	0.89	0.98	0.81	0.98	0.86	0.82	0.85	0.86	0.90	1.04	0.93	1.02	1.03	0.90	0.90
<b>MnO</b>	0.02	0.05	b.d.l.	0.15	0.09	0.07	0.07	0.12	0.06	0.03	0.11	0.14	0.02	0.20	0.16	0.02	0.10	0.03	0.03	0.04	0.09	0.11	0.14	0.33	0.24
<b>CoO</b>	0.04	0.01	0.06	0.06	0.07	0.04	0.08	0.04	0.06	0.05	0.08	0.08	0.08	0.09	0.04	0.04	0.03	0.01	0.06	0.08	0.08	0.10	0.02	0.10	0.09
<b>CuO</b>	0.03	b.d.l.	0.01	0.02	0.01	0.01	b.d.l.	0.02	0.04	0.03	0.01	b.d.l.	0.02	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.01	0.04	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>ZnO</b>	0.10	0.14	0.07	0.06	b.d.l.	0.07	0.06	0.20	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.06	b.d.l.	0.01	0.07	b.d.l.	b.d.l.	0.05	b.d.l.	0.04	b.d.l.	0.05	0.01	0.13	0.03
<b>MgO</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.23	0.07	0.08	0.13	0.13	0.03	0.04	0.02	0.19	0.08	0.19	0.18	0.10	0.11	0.08	0.09	0.16	0.18	0.11	0.22	0.50	0.18
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.02	b.d.l.	0.03	0.04	b.d.l.	0.03	0.04	0.01	0.02	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.02	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	0.03	0.04	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.04	0.01	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.04	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.04	b.d.l.
<b>Total</b>	100.2	100.6	100.5	100.4	100.5	99.73	100.4	99.86	99.71	99.86	99.19	99.82	100.1	100.4	99.73	100.3	100.2	100.2	99.55	100.7	99.56	100.1	100	99.44	99.86



Table 3: Electronic microprobe magnetite data.

<b>SamplePoint</b>	Anys 30	Anys 31	Anys 34	Anys 35	Anys 36	Anys 37	Anys 39	Anys 40	Anys 41	Anys 42	Anys 43	Anys 44	Anys 47	Anys 49	Anys 50
<b>FeO</b>	30.37	30.58	30.75	30.74	30.40	30.39	30.54	30.87	30.65	30.63	30.84	30.46	30.45	30.75	30.78
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	61.77	61.85	64.12	64.18	58.69	58.85	60.60	63.17	63.36	62.42	63.09	61.09	58.14	62.71	62.29
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.01	6.34	4.19	4.25	9.45	9.14	7.35	5.17	4.83	5.44	5.35	6.74	9.82	5.05	5.92
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.11	0.09	0.06	0.04	0.03	0.07	0.05	0.03	0.09	0.20	0.04
<b>NiO</b>	0.87	0.98	0.93	0.82	0.79	0.89	0.94	0.87	0.84	0.83	0.83	0.91	0.88	0.78	0.88
<b>MnO</b>	0.06	0.07	0.03	0.07	0.27	0.25	0.15	0.06	0.08	0.03	0.06	0.11	0.25	0.06	0.06
<b>CoO</b>	0.07	0.08	0.03	0.03	0.09	0.13	0.07	0.03	0.02	0.07	0.05	0.03	0.09	0.08	0.06
<b>CuO</b>	b.d.l.	0.02	0.01	b.d.l.	0.04	0.01	0.01	0.02	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.02	0.02
<b>ZnO</b>	b.d.l.	0.05	b.d.l.	0.02	0.20	0.14	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.09	0.11	0.04	0.15	0.02	0.07
<b>MgO</b>	0.15	0.11	0.08	0.10	0.24	0.24	0.12	0.06	0.04	0.11	0.09	0.13	0.21	0.09	0.09
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.01	0.02	0.02	0.01	b.d.l.	0.04	0.02	0.04	b.d.l.	0.03	0.02	0.03	0.04	b.d.l.	0.04
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.01	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.04	0.05	0.01	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	0.03	b.d.l.	0.02
<b>Total</b>	99.34	100.10	100.17	100.21	100.08	100.09	99.86	100.32	99.88	99.64	100.33	99.54	99.99	99.73	100.18

Table 4: Electronic microprobe intermediate composition data of magnetite and ferrichromite.

<b>SamplePoint</b>	PF03 5	PF03 6	PF03 13	PF03 26	PF03 29	PF03 35	PF03 49	Anys 1	Anys 4	Anys 9	Anys 24
<b>FeO</b>	30.65	30.55	29.95	30.62	30.10	30.51	30.81	30.07	30.17	29.91	29.55
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	54.47	55.10	56.96	56.02	55.40	55.56	54.33	54.86	54.64	51.56	56.09
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14.21	13.15	11.55	12.58	12.98	13.14	14.22	12.68	13.32	15.95	11.61
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.17	0.14	0.14	0.14	0.15	0.14	0.16	0.18	0.13	0.24	0.14
<b>NiO</b>	0.62	0.64	0.73	0.67	0.82	0.68	0.63	0.88	0.76	0.85	0.90
<b>MnO</b>	0.16	0.24	0.17	0.24	0.16	0.16	0.21	0.37	0.42	0.51	0.38
<b>CoO</b>	0.07	0.10	0.05	0.11	0.07	0.08	0.06	0.10	0.09	0.11	0.10
<b>CuO</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.03	b.d.l.	0.03	b.d.l.	0.04	b.d.l.
<b>ZnO</b>	0.20	0.05	0.13	0.17	0.07	0.16	0.28	0.22	0.11	0.37	0.16
<b>MgO</b>	0.47	0.29	0.71	0.32	0.66	0.34	0.29	0.47	0.36	0.50	0.60
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.04	0.01	0.01	0.01	0.03	b.d.l.	0.02	0.04	0.01	0.04	b.d.l.

<b>SamplePoint</b>	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	Anys	Anys	Anys	Anys
	5	6	13	26	29	35	49	1	4	9	24
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.04	0.04	0.04	b.d.l.	0.05	0.02	0.06	0.03	0.02	0.07	0.05
<b>Total</b>	100.9	100.26	99.84	100.66	100.42	100.54	100.79	99.52	99.97	99.74	99.42

Table 5: Electronic microprobe ferrichromite data.

<b>SamplePoint</b>	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	Anys	Anys	Anys
	1	16	17	30	52	43	8	32	38
<b>FeO</b>	30.13	30.38	30.39	30.28	30.20	27.07	29.67	29.12	29.63
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	49.91	48.95	47.30	49.35	45.95	48.97	45.87	46.58	46.64
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.49	19.36	20.76	17.93	22.50	19.81	21.29	20.66	20.69
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.19	0.21	0.21	0.20	0.19	0.13	0.25	0.30	0.24
<b>NiO</b>	0.66	0.58	0.70	0.57	0.69	2.16	0.69	0.67	0.59
<b>MnO</b>	0.22	0.30	0.39	0.22	0.34	0.28	0.76	0.68	0.73
<b>CoO</b>	0.03	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.14	0.15	0.13
<b>CuO</b>	b.d.l.	0.06	b.d.l.	0.11	b.d.l.	b.d.l.	0.02	b.d.l.	0.01
<b>ZnO</b>	0.20	0.24	0.26	0.27	0.22	0.24	0.50	0.44	0.44
<b>MgO</b>	0.70	0.53	0.43	0.33	0.55	2.51	0.70	0.86	0.51
<b>SiO<sub>2</sub></b>	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.09	0.07	0.03	0.04	0.11	0.28	0.07	0.08	0.07
<b>Total</b>	100.42	100.73	100.31	98.97	100.41	101.25	98.96	99.12	99.24

Table 6: Electronic micropobe chromite data.

<b>Sample Point</b>	Anys	Anys	Anys	Anys	Anys	Anys	Anys	Anys
	2	45	46	48	33	2	45	46
<b>FeO</b>	29.93	29.26	29.98	30.04	30.03	29.93	29.96	30.03
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	36.83	32.87	33.78	31.71	33.35	36.83	32.87	33.72

<b>Sample Point</b>	Anys 2	Anys 45	Anys 46	Anys 48	Anys 33	Anys 2	Anys 45	Anys 46
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	27.95	32.29	31.42	33.41	31.88	27.95	32.29	31.42
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.34	0.28	0.34	0.33	0.36	0.34	0.28	0.34
<b>NiO</b>	0.58	0.41	0.44	0.41	0.43	0.58	0.41	0.44
<b>MnO</b>	0.97	1.08	1.11	1.12	1.13	0.97	1.08	1.11
<b>CoO</b>	0.17	0.17	0.16	0.20	0.17	0.17	0.17	0.16
<b>CuO</b>	b.d.l.	b.d.l.	0.06	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.06
<b>ZnO</b>	0.68	0.86	0.75	0.80	0.79	0.68	0.86	0.75
<b>MgO</b>	0.09	0.14	0.12	0.13	0.15	0.09	0.14	0.12
<b>SiO<sub>2</sub></b>	b.d.l.	0.02	0.03	0.04	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.03
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.97	1.06	0.93	0.93	1.02	0.97	1.06	0.93
<b>Total</b>	97.83	98.29	98.27	98.32	98.36	97.83	98.26	98.30

Table 7: Representative electron microprobe analysis of sulfides of the PF03 soapstone sample (wt%) (continue).

<b>Mineral Point</b>	pentlandite 1	pentlandite 2	pentlandite 3	pentlandite 5	pentlandite 6	pentlandite 7	pentlandite 9	pentlandite 10	pentlandite 11	pentlandite 12	pentlandite 13	pentlandite 14	pentlandite 15	pentlandite 16	pentlandite 21	pentlandite 23
<b>S</b>	42.44	41.93	41.79	42.07	42.47	42.47	42.48	41.7	42.33	42.04	42.08	42.03	42.25	41.93	37.36	42.2
<b>Ni</b>	49.92	49.62	49.91	49.34	50.45	49.85	48.9	49.99	49.7	49.88	50.89	49.61	49.38	49.42	49.51	38.94
<b>Fe</b>	6.38	6.57	6.47	6.37	7.28	6.93	5.64	6.43	6.01	6.31	6.87	7.00	5.88	7.07	13.22	4.73
<b>Co</b>	2.08	2.03	2.07	2.14	0.99	1.51	3.14	1.88	1.68	2.1	0.78	2.1	2.69	1.95	0.84	2.73
<b>Cu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Cr</b>	0.01	0.01	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.01	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Mn</b>	b.d.l.	0.01	0.01	0.01	0.02	0.06	0.02	0.01	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	b.d.l.	0.05	b.d.l.
<b>Zn</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01
<b>Sn</b>	b.d.l.	0.04	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.01	0.05	0.04	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
<b>Total</b>	100.85	100.2	100.25	99.95	101.2	100.82	100.2	100.03	99.75	100.38	100.66	100.78	100.23	100.4	101	88.63

Table 7: Representative electron microprobe analysis of sulfides of the PF03 soapstone sample (wt%) (continue).

Mineral Point	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite	pentlandite
	24	31	32	42	45	46	47	48	50	51	53	57	58	61	65	69
<b>S</b>	42.2	42.49	42.31	42.82	42.08	42.4	42.38	42.78	42.18	42.79	42.6	42.06	41.36	42.07	42.31	41.94
<b>Ni</b>	31.45	32.3	49.29	50.62	37.7	49.6	49.88	50.08	49.09	49.95	49.41	47.84	46.83	48.91	48.55	48.26
<b>Fe</b>	3.91	4.81	6.81	7.12	4.66	7.23	6.33	6.74	6.58	6.73	6.8	4.73	5.66	6.89	5.53	5.31
<b>Co</b>	2.57	1.11	0.77	0.61	2.51	1.18	2.32	1.74	2.26	1.73	1.71	4.74	3.06	2.45	4.23	4.87
<b>Cu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Cr</b>	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.01	0.01	0.01	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.04	0.04
<b>Mn</b>	0.02	0.02	0.06	0.01	0.07	0.08	0.01	0.05	0.07	0.07	0.05	0.01	b.d.l.	0.03	b.d.l.	0.01
<b>Zn</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.05	b.d.l.	0.01	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01
<b>Sn</b>	b.d.l.	0.04	0.02	0.01	0.03	0.04	b.d.l.	b.d.l.	0.02	b.d.l.	0.06	b.d.l.	0.03	b.d.l.	0.02	0.05
<b>Total</b>	80.17	80.77	99.26	101.22	87.05	100.54	100.94	101.39	100.21	101.32	100.64	99.41	96.95	100.37	100.68	100.5

Table 7: Representative electron microprobe analysis of sulfides of the PF03 soapstone sample (wt%).

Mineral Point	pentlandite	pyrite	pyrite	pyrite	pyrite	pyrite	pyrite	chalcopyrite	chalcopyrite	chalcopyrite	chalcopyrite	vaesite	vaesite	vaesite	vaesite	vaesite	vaesite	vaesite	vaesite	vaesite
	70	17	35	36	60	63	3	4	64	66	37	8	22	43	49	52	59	62	67	68
<b>S</b>	42.4	52.48	53.32	54.9	51.75	52.62	52.9	35.14	35.41	34.87	34.65	35.4	35.35	35.7	36.79	36.58	34.94	36.02	35.76	36.76
<b>Ni</b>	48.48	0.76	0.11	0.4	0.47	0.73	1.33	0.13	0.02	0.20	0.05	64.74	63.44	63.8	63.01	61.8	63.44	63.54	64.94	60.17
<b>Fe</b>	4.89	44.97	45.37	45.64	44.33	45.46	44.97	29.6	29.24	29.36	29.35	0.66	2.14	0.73	1.29	2.63	2.51	1.8	1.45	4.66
<b>Co</b>	4.49	0.97	0.3	0.19	1.59	0.05	0.69	0.01	0.02	0.07	0.01	0.01	0.27	b.d.l.	b.d.l.	0.04	0.44	0.3	0.01	0.27
<b>Cu</b>	b.d.l.	0.01	0.01	0.02	0.09	0.01	0.01	33.55	33.35	33.42	33.51	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.04	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Cr</b>	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.04	0.01	b.d.l.	0.06	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.03	0.02
<b>Mn</b>	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.02	0.02	0.03	b.d.l.	0.01	0.02	b.d.l.	0.01	0.03	0.09	0.11	0.12	0.12	0.05	0.07	0.02	0.03
<b>Zn</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Sn</b>	0.05	0.02	0.06	0.01	0.1	b.d.l.	0.02	b.d.l.	0.03	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.04	b.d.l.	0.03
<b>Total</b>	100.32	99.21	99.19	101.19	98.36	98.92	99.98	98.46	98.08	97.97	97.59	100.85	101.3	100.35	101.24	101.19	101.44	101.78	102.21	101.94

Table 8: Representative electron microprobe analysis of sulfides of the PF09 serpentinite sample (wt%) (continue).

<b>Mineral Point</b>	pentlandite 1	pentlandite 2	pentlandite 4	pentlandite 6	pentlandite 7	pentlandite 8	pentlandite 11	pentlandite 12	pentlandite 14	pentlandite 16	pentlandite 17	pentlandite 22	pentlandite 23	pentlandite 27	pentlandite 29	pentlandite 31
<b>S</b>	33.55	33.66	33.55	33.54	33.12	33.15	33.41	33.29	33.58	33.58	33.75	33.21	33.69	33.37	33.48	33.63
<b>Ni</b>	39.77	39.71	40.2	40.22	39.86	39.99	40.23	39.86	40.19	40.16	39.88	39.62	39.5	40.38	40.07	39.97
<b>Fe</b>	27.05	26.78	27.29	27.15	26.77	26.83	27.17	26.9	27.21	27.04	27.53	26.96	26.78	27.3	27.24	27.55
<b>Co</b>	0.14	0.15	0.12	0.14	0.13	0.14	0.17	0.14	0.15	0.17	0.17	0.16	0.14	0.17	0.17	0.14
<b>Cu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Cr</b>	b.d.l.	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	0.01	b.d.l.	0.03
<b>Mn</b>	0.01	0.01	0.03	0.02	b.d.l.	0.02	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.02	b.d.l.	0.02	0.03	b.d.l.	0.01	0.01
<b>Zn</b>	b.d.l.	0.01	0.01	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02
<b>Sn</b>	0.02	0.02	0.04	b.d.l.	0.04	b.d.l.	0.10	0.03	0.04	0.03	0.05	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.06	0.04
<b>Total</b>	100.55	100.36	101.25	101.12	99.94	100.14	101.1	100.23	101.18	101	101.38	99.99	100.17	101.22	101.03	101.39

Table 8: Representative electron microprobe analysis of sulfides of the PF09 serpentinite sample (wt%) (continue).

<b>Mineral Point</b>	pentlandite 32	pentlandite 35	pentlandite 38	pentlandite 40	pentlandite 45	pentlandite 46	pentlandite 48	pentlandite 51	pentlandite 52	pentlandite 53	pentlandite 55	pentlandite 57	pentlandite 58	pentlandite 59	pentlandite 60	pentlandite 61
<b>S</b>	52.55	33.47	33.08	33.67	33.04	33.59	33.41	33.33	31.92	33.32	34.03	33.68	33.22	43.09	33.37	33.37
<b>Ni</b>	0.49	39.77	40.1	40.06	39.64	39.89	39.85	40.02	36.56	39.75	39.87	39.15	39.85	31.35	39.8	40.16
<b>Fe</b>	44.47	26.99	27.4	27.27	26.91	27.01	26.96	26.91	26.31	26.6	26.9	26.28	26.98	22.1	26.83	26.99
<b>Co</b>	1.68	0.16	0.21	0.17	0.18	0.22	0.15	0.14	0.12	0.19	0.16	0.14	0.14	3.74	0.17	0.19
<b>Cu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.07	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Cr</b>	0.02	b.d.l.	0.01	0.01	0.02	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	b.d.l.
<b>Mn</b>	0.02	0.05	0.03	b.d.l.	0.03	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	b.d.l.	0.01	b.d.l.
<b>Zn</b>	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	b.d.l.	0.03	0.02	0.01	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Sn</b>	0.02	0.05	0.02	0.01	b.d.l.	0.07	0.02	0.02	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.01	b.d.l.	0.04	b.d.l.
<b>Total</b>	99.26	100.5	100.84	101.2	99.83	100.83	100.45	100.45	95	99.96	101	99.32	100.23	100.3	100.23	100.71

Table 8: Representative electron microprobe analysis of sulfides of the PF09 serpentinite sample (wt%) (continue).

<b>Mineral Point</b>	pentlandite 62	pentlandite 65	pentlandite 67	pentlandite 68	pentlandite 71	pentlandite 72	pentlandite 75	pentlandite 76	pentlandite 77	pentlandite 78	pentlandite 79	pentlandite 80	pentlandite 81	pentlandite 84	pentlandite 90	pentlandite 91
<b>S</b>	33.75	33.59	33.42	33.65	33.36	33.5	33.34	34.09	33.01	33.89	33.34	43.47	33.37	32.79	33.42	33.46
<b>Ni</b>	40.27	39.91	39.34	39.64	39.85	39.71	39.56	38.98	39.64	39.64	39.67	31.26	39.91	40.36	40.31	40.26
<b>Fe</b>	27.18	26.98	26.39	26.85	26.59	27.13	27.06	26.65	26.6	27.08	26.65	21.79	27	27.38	27.32	27.35
<b>Co</b>	0.23	0.17	0.15	0.18	0.18	0.17	0.19	0.14	0.15	0.17	0.16	3.92	0.16	0.15	0.2	0.19
<b>Cu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Cr</b>	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.01	0.02	b.d.l.	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01
<b>Mn</b>	b.d.l.	0.04	0.02	b.d.l.	0.01	0.02	0.01	b.d.l.	0.01	0.01	0.02	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02
<b>Zn</b>	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.02	0.02	0.02	b.d.l.	0.02	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Sn</b>	b.d.l.	0.01	0.05	0.06	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.05	0.03	b.d.l.	0.08	0.04	b.d.l.	0.06
<b>Total</b>	101.44	100.7	99.38	100.39	100.03	100.57	100.21	99.93	99.47	100.86	99.91	100.47	100.54	100.72	101.26	101.35

Table 8: Representative electron microprobe analysis of sulfides of the PF09 serpentinite sample (wt%) (continue).

<b>Mineral Point</b>	pentlandite 94	pentlandite 95	pentlandite 97	pyrite 3	pyrite 5	pyrite 9	pyrite 10	pyrite 15	pyrite 18	pyrite 19	pyrite 20	pyrite 21	pyrite 24	pyrite 25	pyrite 26	pyrite 28	pyrite 30	pyrite 33	pyrite 34	pyrite 36	pyrite 37	pyrite 41	pyrite 42
<b>S</b>	33.36	40.96	33.46	52.9	52.6	52.71	48.9	53.44	54.53	53.85	54.25	55.29	54.2	52.94	54.66	55.31	54.04	54.45	51.83	54.61	54.9	54.91	55.09
<b>Ni</b>	39.93	31.14	40.2	1.33	1.06	0.88	3.29	1.98	0.66	1.26	0.52	0.38	0.67	0.96	1.12	1.95	0.64	2.61	2.86	1.00	1.02	1.86	1.91
<b>Fe</b>	27.29	25.34	27.19	44.97	44.5	43.87	43.65	44.42	44.22	44.75	44.4	44.36	44.03	44.3	44.68	44.49	44.34	43.54	42.27	43.12	43.19	43.61	43.67
<b>Co</b>	0.20	0.32	0.17	0.69	1.24	1.9	0.35	0.58	1.86	0.90	1.74	1.56	1.78	1.62	1.00	0.03	1.77	0.49	1.57	2.06	2.06	0.92	0.92
<b>Cu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.03	0.02	b.d.l.	0.02	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.
<b>Cr</b>	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.04	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.01	0.02	0.01	b.d.l.	0.02	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	0.02	b.d.l.	0.01	0.01	0.01
<b>Mn</b>	b.d.l.	0.01	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.03	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	b.d.l.	0.02	0.01	0.02	b.d.l.	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	b.d.l.	b.d.l.
<b>Zn</b>	0.02	b.d.l.	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.02	b.d.l.	0.01	0.03
<b>Sn</b>	b.d.l.	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.04	0.02	0.03	0.02	0.04	0.07	0.06	0.04	0.01	0.03	0.05	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.03	0.05
<b>Total</b>	100.8	97.78	101.08	99.98	99.44	99.43	96.29	100.48	101.35	100.82	100.95	101.68	100.79	99.91	101.55	101.81	100.86	101.17	98.58	100.85	101.23	101.36	101.69

Table 8: Representative electron microprobe analysis of sulfides of the PF09 serpentinite sample (wt%) (continue).

<b>Mineral Point</b>	pyrite 44	pyrite 47	pyrite 49	pyrite 50	pyrite 63	pyrite 64	pyrite 66	pyrite 69	pyrite 70	pyrite 73	pyrite 74	pyrite 82	pyrite 83	pyrite 85	pyrite 86	pyrite 87	pyrite 88	pyrite 89	pyrite 92	pyrite 93	pyrite 96
<b>S</b>	52.51	55.57	53.21	54.7	55.74	52.67	53.17	55.3	52.91	53.67	54.77	54.66	54.4	53.96	54.73	54.69	53.26	54.17	53.66	54.88	55.51
<b>Ni</b>	3.31	1.03	0.81	0.47	1.31	1.05	1.21	1.37	3.1	0.71	0.81	2.15	0.97	0.61	2.92	2.9	4.16	1.86	0.20	0.60	1.38
<b>Fe</b>	43.35	42.61	44.14	44.23	41.94	43.46	44.03	43.43	41.37	43.87	43.95	44.19	44.3	45.16	43.63	43.78	42.32	44.13	46.47	45.36	44.25
<b>Co</b>	0.28	2.11	1.64	1.75	2.87	1.6	1.43	1.67	2.16	1.59	1.69	0.28	1.36	0.65	0.17	0.17	0.14	0.84	0.03	0.01	0.81
<b>Cu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.02	0.02	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	b.d.l.	0.01	b.d.l.
<b>Cr</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.02	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.01	0.01	0.02	0.01
<b>Mn</b>	0.02	0.04	0.01	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.01	b.d.l.	0.01	0.03	0.01
<b>Zn</b>	0.01	b.d.l.	0.02	0.03	b.d.l.	0.01	0.03	0.03	b.d.l.	0.03	0.03	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Sn</b>	0.03	0.04	0.08	0.06	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.04	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.04	0.05	b.d.l.	b.d.l.
<b>Total</b>	99.52	101.41	99.92	101.29	101.93	98.82	99.9	101.81	99.55	99.93	101.27	101.28	101.06	100.42	101.49	101.61	99.91	101.05	100.44	100.93	101.97

Table 8: Representative electron microprobe analysis of sulfides of the PF09 serpentinite sample (wt%) (wt%).

<b>Mineral Point</b>	chalcopyrite 13	chalcopyrite 39	chalcopyrite 54	chalcopyrite 98	chalcopyrite 99	chalcopyrite 100
<b>S</b>	34.84	35.29	34.2	35.48	34.22	35.17
<b>Ni</b>	0.54	0.06	0.10	0.22	0.07	0.11
<b>Fe</b>	29.55	29.73	28.93	29.88	29.51	29.82
<b>Co</b>	0.02	0.01	0.01	0.03	b.d.l.	0.02
<b>Cu</b>	32.91	33.07	32.56	33.3	33.07	33.22
<b>Cr</b>	0.02	b.d.l.	0.02	b.d.l.	0.01	b.d.l.
<b>Mn</b>	b.d.l.	0.05	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Zn</b>	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Sn</b>	b.d.l.	0.02	0.02	0.05	b.d.l.	0.02
<b>Total</b>	97.87	98.25	95.88	98.96	96.87	98.36





Sample Poits	ANYS 51	ANYS 52	ANYS 53	ANYS 57	ANYS 58	ANYS 59	ANYS 60	ANYS 61	ANYS 62	ANYS 63	ANYS 64	ANYS 65	PF03 103	PF03 104	PF03 105	PF03 106	PF03 111	PF03 107	UM14B 148	UM14B 149
<b>Sn</b>	2.01	1.71	1.87	2.19	1.76	2.09	2.03	1.67	1.79	1.72	1.78	402.00	10.63	9.22	11.43	1.63	2.41	1.74	1.36	1.80
<b>Sb</b>	1.72	0.23	0.05	0.42	0.07	0.55	0.05	0.15	2.83	0.03	b.d.l.	9.63	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.03	0.14	0.35	0.07	0.12
<b>Cs</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Ba</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.48	b.d.l.	0.09	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>La</b>	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.07	b.d.l.	b.d.l.	0.09	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Ce</b>	0.03	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.13	b.d.l.	b.d.l.	0.05	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01
<b>Pr</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Nd</b>	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.06	b.d.l.	b.d.l.	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Sm</b>	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Eu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Gd</b>	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Tb</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Dy</b>	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Ho</b>	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Er</b>	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Tm</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.24	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Yb</b>	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.03	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Lu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Hf</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Ta</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Pb</b>	0.63	0.22	0.11	0.94	0.48	2.05	0.07	0.09	1.13	0.03	0.02	19.92	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.04	0.28	1.12	0.16	0.18
<b>Th</b>	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.03	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.
<b>U</b>	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.06	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.04	0.09	b.d.l.	b.d.l.





Table 9: REE analyses by laser ablation (ICP-MS) of opaque minerals (ppm) from the Passo Feio Complex serpentinites (Anys, UM14B) and soapstone (PF03).

<b>Sample</b>	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B
<b>Poits</b>	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183
<b>Li</b>	2.84	2.38	6.18	5.87	2.98	2.60	3.95	3.87	4.00	3.11	2.83
<b>B</b>	b.d.l.	b.d.l.	3.18	b.d.l.	3.00	b.d.l.	2.47	3.42	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Na</b>	1.88	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	4.84	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.99	7.73
<b>Mg</b>	2482	6732	4435	2529	1658	3271	6124	8067	3691	2229	2433
<b>Al</b>	117	207	406	138	80.86	184	220	481	215	192	63.47
<b>Si</b>	4700	5958	4640	3811	3500	5448	3917	5876	4486	4507	6463
<b>K</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	6.53	b.d.l.	13.38	b.d.l.	7.98	7.08	9.67	8.95
<b>Ca</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Sc</b>	0.58	0.53	0.70	0.57	0.43	0.35	0.73	0.84	0.61	0.75	0.54
<b>Ti</b>	626	1020	1154	733	565	842	1042	1465	926	761	501
<b>V</b>	665	792	804	628	581	712	753	905	770	721	590
<b>Cr</b>	82972	135649	163460	83603	64048	97875	141792	210564	123752	103458	57330
<b>Mn</b>	2334	3750	6132	2510	1573	2625	4109	6947	3966	3306	1069
<b>Fe</b>	474161	474161	474161	474161	474161	474161	474161	474161	474161	474161	474161
<b>Ni</b>	8606	8758	7752	8419	9083	10541	9094	8709	9919	9525	9975
<b>Cu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.27	0.26	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Zn</b>	1532	2987	5021	1510	744	2069	3011	5465	3002	2263	1074
<b>As</b>	0.71	0.85	0.36	b.d.l.	0.18	1.00	0.36	1.05	b.d.l.	0.85	1.64
<b>Rb</b>	0.16	0.19	0.27	0.19	b.d.l.	0.17	0.22	0.26	0.21	0.17	b.d.l.
<b>Sr</b>	0.08	0.12	0.06	b.d.l.	b.d.l.	0.14	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.07	0.19
<b>Y</b>	0.05	0.06	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.06	b.d.l.	0.06	b.d.l.	0.06	0.08
<b>Zr</b>	0.07	0.07	0.05	b.d.l.	b.d.l.	0.05	0.05	0.13	0.05	0.11	0.10
<b>Nb</b>	0.09	0.16	0.10	0.04	0.04	0.20	0.06	0.11	0.09	0.05	0.07
<b>Mo</b>	0.04	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.04	0.05	b.d.l.	0.07	b.d.l.
<b>Pd</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.03	b.d.l.
<b>Sn</b>	2.19	2.03	2.25	1.89	1.88	2.13	2.37	2.60	2.30	2.39	1.81

<b>Sample</b>	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B
<b>Poits</b>	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183
<b>Sb</b>	0.69	0.72	0.12	b.d.l.	0.08	0.72	0.16	0.69	0.16	0.99	1.33
<b>Cs</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Ba</b>	0.97	0.96	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	2.34	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.24	3.82
<b>La</b>	0.02	0.04	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.04	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.03
<b>Ce</b>	0.09	0.11	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.18	b.d.l.	0.04	b.d.l.	0.06	0.12
<b>Pr</b>	0.02	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.01	0.02
<b>Nd</b>	0.06	0.09	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.16	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.06	0.09
<b>Sm</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.02	0.03
<b>Eu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Gd</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Tb</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Dy</b>	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.05	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.02	0.02
<b>Ho</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01
<b>Er</b>	0.01	0.02	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	b.d.l.	0.02
<b>Tm</b>	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Yb</b>	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Lu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Hf</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Ta</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Pb</b>	1.25	1.15	0.16	0.03	0.10	1.25	0.28	0.70	0.18	1.90	2.48
<b>Th</b>	0.01	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01
<b>U</b>	0.01	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.04	b.d.l.	0.02	b.d.l.	0.04	0.06



<b>Sample Poits</b>	ANYS 33	ANYS 34	ANYS 35	ANYS 36	ANYS 37	ANYS 38	ANYS 39	ANYS 40	ANYS 41	ANYS 42	ANYS 43	ANYS 44	ANYS 45	ANYS 46	ANYS 47	ANYS 48	ANYS 49	ANYS 50
<b>Tb</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Dy</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.9	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Ho</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.1	b.d.l.1	b.d.l.1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.2	b.d.l.1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.2	b.d.l.
<b>Er</b>	b.d.l.4	b.d.l.	b.d.l.4	b.d.l.	b.d.l.5	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.3	b.d.l.	0.013	b.d.l.
<b>Tm</b>	b.d.l.1	b.d.l.1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.2	b.d.l.1
<b>Yb</b>	b.d.l.	0.013	b.d.l.4	b.d.l.5	b.d.l.9	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.4	b.d.l.6	b.d.l.	b.d.l.7	b.d.l.	b.d.l.9	b.d.l.4	b.d.l.	b.d.l.4	0.014	b.d.l.
<b>Lu</b>	b.d.l.2	b.d.l.1	b.d.l.2	b.d.l.	b.d.l.2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.1	b.d.l.1	b.d.l.1	b.d.l.1	b.d.l.	b.d.l.2	b.d.l.2	b.d.l.1	b.d.l.	b.d.l.2	b.d.l.1
<b>Hf</b>	b.d.l.	b.d.l.8	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.8	b.d.l.	0.012	b.d.l.3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.7	b.d.l.
<b>Ta</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.4	b.d.l.3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Pb</b>	0.034	0.025	0.042	0.038	0.017	0.037	0.042	0.263	0.039	0.047	0.020	0.050	0.040	0.081	0.012	0.206	0.053	0.012
<b>Th</b>	b.d.l.1	b.d.l.	b.d.l.1	b.d.l.	b.d.l.1	b.d.l.1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.1	b.d.l.1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.7	b.d.l.2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.3	b.d.l.3
<b>U</b>	b.d.l.3	b.d.l.4	b.d.l.2	b.d.l.4	b.d.l.4	b.d.l.2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.9	b.d.l.	0.018	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.1	b.d.l.9	b.d.l.

Table 11: REE Analysis by Laser ablation ICP-MS in antigorites (ppm) from Passo Feio Complex Serpentinites (UM14B).

<b>Sample Poits</b>	UM14B 112	UM14B 113	UM14B 114	UM14B 115	UM14B 116	UM14B 117	UM14B 118	UM14B 119	UM14B 120	UM14B 121	UM14B 123	UM14B 124	UM14B 125	UM14B 126	UM14B 127	UM14B 122
<b>Li</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Sc</b>	5.87	5.04	6.28	5.76	7.01	5.51	6.29	5.80	6.22	6.58	6.37	6.26	4.87	5.29	5.45	6.44
<b>Ti</b>	46.67	54.48	47.62	47.57	60.83	42.53	54.59	52.45	45.99	49.55	47.66	41.30	39.30	30.93	34.54	51.11
<b>V</b>	26.07	30.10	24.93	22.85	29.38	15.39	25.61	22.86	23.21	23.96	24.42	20.69	17.79	15.99	19.97	27.68
<b>Cr</b>	2337	2573	2738	297	1294	217	313	388	1122	809	543	1275	331	163	478	762
<b>Ni</b>	1718	1876	1590	1778	1858	1297	1686	1385	1528	1611	1523	1472	1485	1253	1777	1662
<b>Cu</b>	0.35	0.63	0.65	0.38	0.47	0.59	0.48	1.85	0.74	0.88	0.88	1.56	13.25	0.48	0.27	0.67
<b>Zn</b>	40.56	38.09	42.18	41.72	41.58	42.16	39.15	37.45	38.18	40.38	40.61	42.40	41.97	43.66	36.24	43.74
<b>As</b>	8.88	10.45	9.10	10.09	11.35	9.41	12.24	10.53	6.25	8.71	9.56	8.10	13.01	5.81	9.97	13.59
<b>Rb</b>	b.d.l.	0.065	b.d.l.	b.d.l.	0.029	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.048	0.032	b.d.l.	0.039	b.d.l.	b.d.l.	0.034	0.032

<b>Sample Poits</b>	UM14B 112	UM14B 113	UM14B 114	UM14B 115	UM14B 116	UM14B 117	UM14B 118	UM14B 119	UM14B 120	UM14B 121	UM14B 123	UM14B 124	UM14B 125	UM14B 126	UM14B 127	UM14B 122
<b>Sr</b>	0.041	0.068	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.034	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.070	b.d.l.	b.d.l.	0.036	0.059
<b>Y</b>	0.034	0.102	0.029	0.049	0.059	0.023	0.081	0.061	0.029	0.038	0.044	0.047	0.044	0.026	0.041	0.060
<b>Zr</b>	0.068	0.110	0.043	0.036	0.033	b.d.l.	0.064	0.075	b.d.l.	0.098	0.025	b.d.l.	0.079	b.d.l.	0.051	0.065
<b>Nb</b>	b.d.l.7	0.019	b.d.l.	0.014	0.013	b.d.l.8	0.018	0.011	b.d.l.4	b.d.l.	0.015	b.d.l.9	0.013	b.d.l.	0.011	0.014
<b>Sn</b>	2.58	2.55	2.51	2.42	2.70	2.61	2.38	2.36	2.38	2.30	2.41	2.48	2.17	2.54	2.55	2.63
<b>Sb</b>	0.259	0.479	0.241	0.629	0.573	0.317	0.621	0.728	0.194	0.341	0.576	0.249	0.825	0.233	0.427	0.716
<b>Cs</b>	0.012	0.016	b.d.l.	0.013	0.021	b.d.l.8	b.d.l.9	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.014	0.015	0.018	b.d.l.	b.d.l.	0.010
<b>Ba</b>	0.193	0.282	b.d.l.	0.102	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.894	0.105	0.120	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.144
<b>La</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.5
<b>Ce</b>	b.d.l.8	0.013	b.d.l.	b.d.l.6	b.d.l.7	b.d.l.	0.015	0.010	b.d.l.8	0.017	b.d.l.7	0.011	0.041	b.d.l.	0.012	0.029
<b>Pr</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Nd</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.019
<b>Sm</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Eu</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Gd</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.015
<b>Tb</b>	b.d.l.	b.d.l.4	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Dy</b>	b.d.l.7	0.024	b.d.l.	b.d.l.9	b.d.l.	b.d.l.	0.016	b.d.l.	0.012	b.d.l.	0.011	b.d.l.	0.013	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Ho</b>	b.d.l.	b.d.l.2	b.d.l.2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.2	b.d.l.6	b.d.l.2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.1	b.d.l.2	b.d.l.2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Er</b>	b.d.l.4	0.011	b.d.l.4	b.d.l.	0.021	b.d.l.	0.012	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.6	b.d.l.	0.015	b.d.l.6	b.d.l.8	b.d.l.9
<b>Tm</b>	b.d.l.	b.d.l.5	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.1
<b>Yb</b>	b.d.l.9	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.8	b.d.l.	0.016	0.014	0.011	0.014	b.d.l.6	0.016	b.d.l.	b.d.l.	0.017	0.015
<b>Lu</b>	b.d.l.2	b.d.l.2	b.d.l.4	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.3	b.d.l.2	b.d.l.4	b.d.l.	b.d.l.4	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.2
<b>Hf</b>	b.d.l.	0.010	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.5	b.d.l.5	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.6	b.d.l.
<b>Ta</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.3
<b>Pb</b>	0.020	0.020	0.013	0.020	0.020	b.d.l.	0.028	0.035	0.029	0.022	0.020	0.045	0.062	0.019	0.014	0.042
<b>Th</b>	b.d.l.1	b.d.l.2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.4	0.018	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>U</b>	b.d.l.	b.d.l.2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.4	b.d.l.	b.d.l.





Sample Poits	ANYS 66	ANYS 67	ANYS 68	ANYS 69	ANYS 70	ANYS 71	ANYS 72	ANYS 73	ANYS 74	ANYS 75	ANYS 76	ANYS 77	PF03 78	PF03 79	PF03 80	PF03 84	PF03 85	PF03 86	PF03 87	PF03 88	PF03 89
<b>Gd</b>	0.642	1.15	1.80	2.72	0.261	0.306	1.25	0.659	1.14	1.53	1.04	0.867	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Tb</b>	0.151	0.229	0.329	0.524	0.059	0.058	0.233	0.155	0.250	0.303	0.195	0.150	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Dy</b>	0.959	1.49	2.12	3.47	0.368	0.404	1.58	1.04	1.79	2.11	1.43	1.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Ho</b>	0.172	0.322	0.426	0.702	0.065	0.091	0.312	0.196	0.381	0.441	0.303	0.182	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Er</b>	0.591	0.963	1.27	2.27	0.219	0.292	0.999	0.596	1.16	1.26	0.909	0.572	b.d.l.	0.013	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Tm</b>	0.087	0.150	0.170	0.346	0.028	0.044	0.138	0.079	0.208	0.208	0.137	0.080	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.24
<b>Yb</b>	0.636	1.063	1.273	1.952	0.172	0.205	0.978	0.588	1.19	1.12	0.801	0.616	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.58	b.d.l.	b.d.l.
<b>Lu</b>	0.084	0.111	0.159	0.280	0.018	0.039	0.100	0.083	0.142	0.160	0.100	0.086	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Hf</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.018	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Ta</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.21	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Pb</b>	16.08	16.72	20.78	25.03	11.15	11.90	8.16	9.59	10.80	13.79	11.75	7.05	0.022	0.023	0.108	2.92	2.04	b.d.l.	b.d.l.	5.33	b.d.l.
<b>Th</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.8	b.d.l.	0.067	0.499	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.684	0.250
<b>U</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.015	0.011	0.028	2.42	1.02	b.d.l.	2.79	1.04	1.98

Table 12: REE analysis by laser ablation (ICP-MS) in carbonates (ppm) from the Passo Feio Complex serpentinites (Anys, UM14B) and soapstone (PF03) (continue).

Sample Poits	PF03 78	PF03 79	PF03 80	PF03 84	PF03 85	PF03 86	PF03 87	PF03 88	PF03 89	PF03 90	PF03 91	PF03 92	PF03 93	PF03 94	PF03 95	PF03 96	PF03 97	PF03 98	PF03 99	PF03 100	PF03 101	PF03 102
<b>Li</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	121	b.d.l.	99	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	174	b.d.l.	202	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Sc</b>	4.97	2.59	8.46	208	215	440	220	573	186	1088	406	259	197	822	797	661	215	164	174	144	165	156
<b>Ti</b>	59.07	58.54	55.61	134	154	150	151	135	139	9.02	145	145	165	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	153	141	134	153	157	145
<b>V</b>	4.29	0.97	12.91	37.18	25.78	438	49.22	579	33.82	226	396	131	31.99	b.d.l.	16.35	15.92	80.54	26.80	28.63	43.20	37.64	34.59
<b>Cr</b>	903	306	2221	4977	5249	100967	5873	135839	5326	31992	100463	35890	26099	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	2642.46	2717.89	3301.92	3961.07	3473.15	3799.89
<b>Ni</b>	2064	2339	2264	268975	210077	225996	237692	260123	231137	31069	296397	277298	287137	1613	1980	1772	312766	316371	329938	285932	285839	282994



<b>Sample</b>	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03	PF03
<b>Poits</b>	78	79	80	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
<b>Pb</b>	0.022	0.023	0.108	2.92	2.04	b.d.l.	b.d.l.	5.33	b.d.l.	32.41	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	199	325	207	62.22	58.91	66.61	11.71	12.49	15.93
<b>Th</b>	b.d.l.8	b.d.l.	0.067	0.499	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.684	0.250	0.417	0.764	b.d.l.	0.965	0.390	b.d.l.	b.d.l.	0.359	b.d.l.	0.217	b.d.l.	b.d.l.	0.187
<b>U</b>	0.015	0.011	0.028	2.42	1.02	b.d.l.	2.79	1.04	1.98	0.601	1.18	b.d.l.	0.692	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.18	2.26	3.09	b.d.l.	0.584	0.510

Table 12: REE analysis by laser ablation (ICP-MS) in carbonates (ppm) from the Passo Feio Complex serpentinites (Anys, UM14B) and soapstone (PF03).

<b>Sample</b>	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B	UM14B
<b>Poits</b>	128	129	130	131	132	133	134	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	147	147	147
<b>Li</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.93	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Sc</b>	1.31	1.90	1.28	2.31	0.56	2.78	0.51	0.69	0.22	0.56	0.62	1.65	0.98	0.85	1.39	1.77	3.45	3.45	3.45	3.45
<b>Ti</b>	b.d.l.	3.57	b.d.l.	0.96	0.82	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	2.10	1.06	b.d.l.	1.45	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>V</b>	0.26	2.41	0.31	1.37	0.77	0.90	0.09	0.05	b.d.l.	0.11	0.26	1.81	0.75	0.49	0.22	0.61	0.25	0.25	0.25	0.25
<b>Cr</b>	3.34	14.54	5.38	22.04	44.99	27.72	1.34	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	3.54	90.78	7.79	9.17	20.51	42.64	2.24	2.24	2.24	2.24
<b>Ni</b>	202	222	195	117	241	120	243	205	240	223	222	155	199	103	78.77	82.27	180	180	180	180
<b>Cu</b>	0.47	0.42	0.23	0.48	0.37	0.27	0.23	0.20	0.21	0.26	0.37	0.22	0.24	0.34	b.d.l.	b.d.l.	0.26	0.26	0.26	0.26
<b>Zn</b>	21.08	20.55	17.96	5.04	18.70	8.16	15.25	16.39	15.09	13.11	15.31	6.33	17.70	6.21	19.96	6.30	16.08	16.08	16.08	16.08
<b>As</b>	0.26	0.69	b.d.l.	0.67	0.32	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.67	0.27	0.36	2.91	0.77	0.19	0.19	0.19	0.19
<b>Rb</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Sr</b>	0.101	0.060	b.d.l.	0.405	0.049	0.078	0.172	0.207	0.196	0.184	0.603	0.301	1.748	0.500	893	949	0.153	0.153	0.153	0.153
<b>Y</b>	0.445	0.637	0.727	1.220	0.275	0.976	0.348	0.542	0.271	0.504	0.501	1.774	1.470	0.726	42.83	58.27	1.43	1.43	1.43	1.43
<b>Zr</b>	b.d.l.	0.132	b.d.l.7	b.d.l.	b.d.l.	0.036	0.015	b.d.l.	0.027	b.d.l.	b.d.l.	0.029	0.083	b.d.l.	0.111	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Nb</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Sn</b>	1.98	1.71	1.56	1.73	1.66	1.66	1.55	1.98	1.79	1.81	1.92	1.82	1.80	1.78	2.79	2.86	1.69	1.69	1.69	1.69
<b>Sb</b>	0.035	0.064	b.d.l.	0.068	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.029	0.068	b.d.l.	0.162	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Cs</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.024	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>Ba</b>	0.092	0.231	b.d.l.	0.395	b.d.l.	0.101	0.184	0.105	0.126	0.175	0.225	0.208	0.460	0.280	2.90	0.931	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
<b>La</b>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.045	b.d.l.5	b.d.l.7	0.024	b.d.l.	0.024	0.019	0.018	0.026	0.033	0.031	1.74	2.05	b.d.l.4	b.d.l.4	b.d.l.4	b.d.l.4



<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação/Tese:
<b>“GÊNESE DOS SERPENTINITOS E ESTEATITOS DO COMPLEXO PASSO FEIO (RS-BRASIL): EVIDÊNCIAS MINERALÓGICAS, GEOQUÍMICAS E ISOTÓPICAS”</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Thamy Lara de Souza
Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Dornelles Remus
Examinador: Prof. Dr. Edinei Koester
Data: 09 de junho de 2020
Conceito: B (BOM)
<b>PARECER:</b>
<p>A tese de Thamy Lara de Souza discutindo os serpentinitos e esteatitos do Complexo Passo Feio, RS possui características gerais que merecem destaque, como a integração de diversas ferramentas de trabalho, ou seja, estudos de campo, de petrografia, química de rocha total e geologia isotópica e a integração com conclusões compatíveis ao assunto. O tema apresentado discute um importante tópico da geologia do Escudo Sul-rio-grandense no neoproterozoico no sul do Brasil, a evolução de rochas ultramáficas que precisa ser melhor estudado e integrado as questões de evoluções geotectônicas atuais.</p> <p>O trabalho está bem escrito, com boa apresentação, figuras pertinentes e bibliografia atualizada e no formato solicitado pelo programa de pós-graduação, ou seja, uma parte introdutória seguido da submissão de artigos científicos que, no presente caso, já foi submetido e aceito para publicação em revistas especializadas.</p> <p>Na parte introdutória da tese, poderia focar em processos metassomáticos, dado uma visão geral dos assuntos que foram enfocados nos artigos científicos. Os objetivos poderiam ser mais direcionados aos que efetivamente foram realizados, uma vez que por vezes, parecem ser ampliados, não sustentados diretamente pelos dados obtidos nessa tese (p.ex. propor um modelo evolutivo do Complexo Passo Feio).</p> <p>Em relação aos artigos científicos, todos têm qualidade e são pertinentes as</p>

revistas submetidas, e poderiam ser aprimorados com alguns ajustes. No artigo 1 as texturas dos zircões poderiam ser melhor exploradas, bem como a ampliação das discussões sobre o “novo” limite sugerido entre os dois terrenos. No artigo 2, novos dados de isótopos de C e O são apresentados e poderiam ser integrados com os aspectos de campo, de forma a deixar o texto mais ajustado. No artigo 3, focado em química mineral, a integração com dados regionais e dos próprios artigos submetidos poderiam ser interessante para o detalhe das conclusões, onde é sugerido o ambiente de arco magmático. Diversos comentários e considerações foram realizadas no texto em pdf.

Os comentários acima mostram alguns detalhes na tese que podem ser melhor discutidos, integrados e reavaliados, pelo qual considero que o candidato está aprovado, com conceito final B (BOM).



Assinatura:

Data: 15 de junho de 2020

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação/Tese:
<b>“GÊNESE DOS SERPENTINITOS E ESTEATITOS DO COMPLEXO PASSO FEIO (RS-BRASIL): EVIDÊNCIAS MINERALÓGICAS, GEOQUÍMICAS E ISOTÓPICAS”</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Thamy Lara de Souza
Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Dornelles Remus
Examinador: Profa. Dra. Gláucia Nascimento Queiroga
Data: 09 de junho de 2020
Conceito: <b>B</b>
<b>PARECER:</b>
<p>A tese apresentada pela doutoranda Thamy de Souza é dividida em duas (02) partes: <b>(i) sessão integradora</b> composta por oito (08) capítulos que trazem desde os principais objetivos, o porquê da escolha da área, revisão conceitual acerca dos principais tópicos abordados no volume, metodologia, geologia regional até um pequeno resumo de cada artigo submetido, conclusões integradas e referências bibliográficas; <b>(ii) resultados do trabalho</b> compostos pelos três (03) artigos submetidos a periódicos internacionais de alto impacto (conceitos A1 e A3 no novo Qualis CAPES). É um trabalho extenso, sobre um tema atual e importante para reconstituição paleotectônica de terrenos polideformados e que se baseou na utilização de várias técnicas analíticas, enriquecendo a tese.</p> <p>De uma maneira geral, a tese apresenta uma fácil leitura, com poucos erros de português e concordância verbal e nominal.</p> <p>Entretanto, o texto apresenta problemas de conteúdo que podem ser melhorados visando, principalmente, um parecer favorável pelas revistas nas quais os manuscritos foram submetidos. Diversos apontamentos foram realizados no corpo do texto, mas um pequeno resumo está apresentado a seguir.</p> <p><b><u>Sessão integradora</u></b></p> <p>No <b>capítulo 3</b>, Estado da Arte, a autora deve incluir diagramas ternários de classificação de rochas ultramáficas com base na distribuição de Ol, Opx, Cpx e Hbl. Exemplos desses diagramas estão mostrados no PDF original corrigido por mim. A revisão sobre ofiolitos (item 3.1.3) precisa ser complementada em muitos aspectos, incluindo uma figura ilustrativa de uma sequência ofiolítica completa, caracterização aprofundada dos ambientes de geração de ofiolitos (tipo MORB <i>versus</i> tipo SSZ), classificação atualizada dos ofiolitos com base em ambientes tectônicos e posicionamento (colisional <i>versus</i> acrescionário), gênese de depósitos minerais e, muito importante para embasar as discussões integradora e dos artigos, uma compilação dos dados publicados a respeito de ofiolitos no Brasil e no Rio Grande do Sul (por exemplo, para os ofiolitos do RS citam-se alguns trabalhos recentes e que não foram abordados na tese. Arena <i>et al.</i>, 2016, 2017a,b; 2020; Cerva-Alves <i>et al.</i> 2020; Hartmann <i>et al.</i> 2019; Werle 2019; Werle <i>et al.</i> 2019). Além disso, nos itens sobre os principais minerais metamórficos faltam diagramas de classificação e ilustrações sobre texturas.</p>



O **capítulo 4**, Metodologia, está incompleto (inclusive as mesmas sugestões foram adicionadas à metodologia dos artigos). Fiz uma série de anotações no corpo do texto solicitando a inclusão, por exemplo, de modelo/marca de equipamentos, das condições analíticas (voltagem, corrente e tamanho de feixe), elementos analisados e padrões utilizados, no caso das microanálises etc.

No **capítulo 5**, Contexto Geológico da Área, sugeriria a inclusão de uma tabela síntese dos dados geocronológicos disponíveis e de uma figura que aborda a evolução tectônica da região.

As referências bibliográficas disponibilizadas no **capítulo 8** precisam de uma revisão completa.

### **Artigos submetidos**

Alguns comentários são comuns aos três (03) artigos:

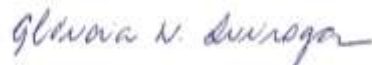
- (i) Revisão do inglês deve ser considerada;
- (ii) Os highlights deverão ser reescritos obedecendo às normas das revistas. Para o JSAES (artigo 1) e Lithos (artigo 2), o número máximo de caracteres é 85, incluindo espaços;
- (iii) O mapa geológico dos artigos precisa ser melhorado (anotações em cada figura) assim como as fotomicrografias e fotos gerais.

O **artigo 1**, submetido ao JSAES, terá que ser submetido a “Major Revision”. Primeiramente os autores deverão torná-lo mais visível para um público internacional, trazendo uma abordagem mais regional e com discussões mais amplas. A metodologia e a petrografia deverão ser revistas com cuidado, assim como a parte geoquímica e geocronológica (anotações detalhadas no arquivo digital).

O **artigo 2**, submetido à Lithos, também necessita de revisões. A parte da metodologia, como mencionado no artigo 1, precisa ser melhorada substancialmente. A petrografia deste artigo está relativamente melhor, mas sinto falta da composição modal, detalhamento de microestruturas etc. Sugiro a inclusão de uma tabela detalhando a localização das amostras, tipos petrográficos e composição modal. Talvez o item de química mineral, que me parece um pouco “solto” no manuscrito, possa ser incorporado à parte petrográfica. Neste artigo a grande modificação se refere ao tratamento dos dados de química de rocha total. Sugiro aos autores verificar outras metodologias de tratamento desse tipo de dado em serpentinitos de origem ofiolítica, como por exemplo, o trabalho de Hodel *et al.* (2019). Uma outra coisa importante é inserir, tanto nos gráficos quanto nas discussões, exemplos brasileiros e mundiais.

O **artigo 3**, submetido à Minerals, também necessita de revisões. Grande parte das observações apontadas para os artigos anteriores também cabe a esse, especialmente no que tange à questão metodológica e descrição petrográfica. Neste artigo o que me parece importante é unir os itens 3.3. e 3.4 num grande item sobre química mineral. O tratamento dos dados também precisa ser aprofundado, focando nas diferenças entre o núcleo e borda dos espinélios e novas metodologias poderiam ser adotadas. Uma pergunta final: como você coloca que o núcleo do Cr-espinélio é mantélico se não há resultados compatíveis com isso? No Brasil esses núcleos preservados são encontrados nos ofiolitos Capané (Werle *et al.*, submetido) e do Araguaia (Hodel *et al.* 2019).

Assinatura:



Data: 09 de junho de 2020

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação/Tese:
<b>“GÊNESE DOS SERPENTINITOS E ESTEATITOS DO COMPLEXO PASSO FEIO (RS-BRASIL): EVIDÊNCIAS MINERALÓGICAS, GEOQUÍMICAS E ISOTÓPICAS”</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autora: Geola. Ma. Thamy Lara de Souza
Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Dornelles Remus
Examinadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Pinto Gastal
Data: <b>09/06/2020</b>
Conceito: <b>B</b> (= A com ressalvas)
<b>PARECER:</b>
Gostaria, inicialmente, de esclarecer sobre o conceito por mim atribuído.
Ao participar de banca examinadora, entendo que minha tarefa é a de avaliar o conjunto da obra, o que engloba: o domínio do tema, teoria, métodos e área de estudo; os objetivos pretendidos e alcançados; a qualidade, tratamento, apresentação e interpretação dos dados; a organização, apresentação e discussões; e as conclusões. Por outro lado, não me cabe avaliar detalhes e a adequação de artigos científicos submetidos, posto que estes, além de passarem pelo crivo dos consultores <i>ad hoc</i> de diferentes periódicos, fazem parte do contínuo aprendizado do(a) doutorando(a) e orientadores.
A presente tese trata de tema relevante e inédito, cujos objetivos são ambiciosos dada à sua complexidade, porém, foram em grande parte alcançados. O volume e a qualidade de novos dados são significativos, valorosos e, com certeza, contribuirão em muito para o avanço do conhecimento da geologia na região de Caçapava do Sul (RS). Igualmente, fica evidente o enorme esforço e o volumoso trabalho dispendidos pela autora na aquisição destes dados. A apresentação no corpo da tese, contudo, deixa de valorizá-los como merecido. O texto está bem escrito, sendo de fácil leitura e compreensão. As conclusões são relevantes e bem-vindas. Citam-se:
(a) Reposicionamento tectono-estratigráfico do Complexo Passo Feio no Cinturão Tijuca, separando-o do Terreno São Gabriel. Sobre isto, parabeno a autora e orientadores pela coragem em encarar uma questão ainda dúbia na geologia do estado RS, o que provocará novos trabalhos com uma visão bem mais crítica;
(b) Vínculo dos processos de serpentinização e carbonatação aos eventos metamórficos na região de Caçapava do Sul - M1 e M2, respectivamente; e
(c) Dunito-harzburgito “mantélicos” (!?) relacionados à zona de subducção como prováveis protólitos das rochas metaultramáficas do Passo Feio; o que, a meu ver, requer reavaliação.
Concluo, assim, que sopesando as qualidades e os pontos críticos, sobressaem em muito as primeiras. Ao conferir o conceito sobre o conjunto da obra, não me cabe pontuar

MJ  
2



questões relativas a prazos, porque isto, além de não ser da competência da banca examinadora, não considera limitações de ordem pessoal ou sócio-econômicas e implicaria prejudicar. Portanto, considero a presente tese merecedora do **conceito – A com ressalvas**, o que não foi aceito. Ressalva, ao contrário do derivado de ressaltar, diz respeito àquilo que restringe ou adiciona reserva à tese sem, contudo, desmerecer a excelência. **As ressalvas**, então, remetem a certo descuido na descrição de aspectos metodológicos na obtenção e tratamento, e na apresentação de dados analíticos (em especial, de química mineral); à falta de descrições petrográficas mais detalhadas, incluindo análises modais; à ausência de análises químicas para CO<sub>2</sub> em amostras de rocha, em particular, de esteatito, serpentinito e ophicarbonatito; e ao emprego de alguns diagramas geoquímicos pouco adequados à interpretação de processos e protólitos ígneos de rochas metamáficas. Saliento que todos estes pontos podem ser facilmente corrigidos nos artigos submetidos.

### **Texto Integrador**

O texto integrador é por demais geral e, a meu ver, necessitaria de melhoria no item Introdução, reorganização do item Estado da Arte, e readequação do item Metodologia. Além disso, estão faltando inúmeras referências bibliográficas.

Considero que o texto integrador é fundamental e não pode ser relegado à categoria 2 ou 3, pois ele evidencia o domínio do tema, teoria, métodos e área de estudo. Isto, muitas vezes, não pode ser desenvolvido a contento em artigos científicos e, de outro lado, ajuda a organizar as ideias, facilitando a elaboração de artigos científicos. Este texto, também, fortalece e contribui para a memória da Universidade como Academia, e, aqui, tem como objetivo difundir a cultura do “fazer ciência” para a comunidade, incentivando a conscientização e a construção do pensamento de um coletivo.

No momento atual, em que a defesa da Ciência se impõe, urge aperfeiçoar e valorizar a difusão da cultura do “fazer ciência”, dado que é preciso mostrar coerência para se ser exitoso neste intento. Para tal, são necessários o esforço e o posicionamento firme de todos (pesquisadores, orientadores, laboratoristas e alunos) no sentido de estimular, incentivar e induzir à mudança na práxis acadêmica visando o salto de qualidade na argumentação de modelos e no tratamento e análise integrada dos dados, pois o dado por si só, mesmo de qualidade, não diz tudo; ao contrário, diz pouco. Em suma, o momento é o de orientar para a mudança. Assim sendo, atribuir um conceito ou nota com um olhar mais criterioso, ao se avaliar uma tese ou dissertação, requer, por coerência, que se tenha certeza de que a superação dos pontos críticos, merecedores de melhorias, já foram, de fato, alcançados por ampla maioria dos pesquisadores da comunidade.

Introdução (9-10): ficou faltando um subitem para apresentar a área de estudo em maior detalhe, incluindo a caracterização, representatividade e contextualização das áreas-alvo, a listagem das análises efetuadas discriminadas por unidade litológica, e o mapa de pontos ou *sketches* das áreas-alvo. Com isto, os limites do trabalho ficariam claros para o leitor.

Estado da Arte (pp. 11-39): o foco/tema da tese engloba Ofiolitos & Serpentinito, Esteatito e Ophicarbonatito.

Parte deste conteúdo está no item 3.1. Petrologia Ígnea (3.1.3. Ofiolitos e 3.1.4.

Espinélios), e o restante no item 3.2. Petrologia Metamórfica, onde são descritos de modo



<p>alternado ora rochas (3.2.1. Serpentinóis; 3.2.4. Esteatitos; 3.2.7. Anfíbolitos) ou zonas de reação (3.2.6. <i>Blackwall</i>), ora processos (3.2.2 Ambientes de serpentinização), ou então, minerais (3.2.3. Minerais do grupo das serpentinas; 3.2.5. Carbonatos); o que, no conjunto, acabou ficando um pouco confuso e disperso. Curiosamente, a caracterização de ophicarbonatito, talvez o tema mais desconhecido de grande parte da comunidade geológica, não foi objeto de tópico específico.</p> <p>A separação dos itens entre a petrologia ígnea e a metamórfica não é satisfatória, pois os processos tratados por ambas acompanham a evolução de uma sequência ofiolítica, desde a origem (dorsal oceânica) e subducção até o fechamento do oceano com a colisão.</p> <p>O texto, então, poderia ser mais enxuto, objetivo e focado, acompanhado de gráficos e diagramas ilustrativos mais gerais, integrando os processos ígneos, tectônicos, metamórficos e metassomáticos. O tema abordado, a meu ver, deveria conter dois tópicos básicos, a saber: a) Ofiolito e sequências afins: conceitos (<i>SZ-related</i> e <i>SZ-nonrelated</i>), ambientes de formação, principais características e exemplos; e (b) Produtos dos processos de serpentinização e carbonatação: serpentinito (tipos e ocorrência), esteatito e ophicarbonatito, enfatizando as reações nos sistemas MHS e CMS-HC, e a estabilidade de fases para caracterizá-los.</p>
<p><u>Fig. 3</u> (p. 23): a referência citada está trocada, seria Guillot &amp; Hattori (2013. <i>Elements</i> 9 - 2, 95-98), ao invés de Hattori &amp; Guillot (2013). Não obstante, G&amp;H 2013 explicitam que tal figura é de Deschamps <i>et al.</i> (2013. <i>Lithos</i> 178, 96-127). Essa última seria, então, a referência correta da figura 3, posto que a citação deve reportar à autoria, e não de quem se copia.</p>
<p>Inserção de novo item sobre a <u>Geoquímica de rochas meta-ígneas (minerais)</u>: como abordar, trabalhar e interpretar os dados. Enfim, o que está disponível, hoje, para discriminar entre as assinaturas dos processos metassomáticos, as dos processos petrogenéticos ígneos e aquelas indicativas de ambientes tectônicos.</p> <p>Este novo item poderia incluir: os princípios geoquímicos, limitações e vantagens dos diagramas utilizados e o significado das razões empregadas. Aqui, se encaixariam os espinélios, pois sua química é utilizada como um bom discriminante da origem de rochas máfico-ultramáficas e similares.</p> <p>A falta da discussão sobre a abordagem dos dados geoquímicos está refletida no primeiro artigo submetido, no tocante à geoquímica de anfíbolitos e rochas associadas (pp. 80-83). Nem todos os diagramas mostrados estão entre os adequados para investigar as rochas máficas de sequências ofiolíticas, como discutido em Pearce (2003; 2008; e 2014), Furnes <i>et al.</i> (2013), e Saccani (2015) - artigos que revisam os discriminantes para ofiolitos, sendo que Pearce (2003) e Furnes <i>et al.</i> (2013) incluem sequências afins mais antigas. Floyd <i>et al.</i> (2000) e Deschamps <i>et al.</i> (2013) são complementares.</p>
<p><u>Fig. 5a</u> – Diagrama Zr/Ti vs. Nb/Y (artigo 1, p. 82): foi referido equivocadamente como de Winchester &amp; Floyd (1977), sendo o correto “<i>modificado/adaptado de W &amp; F 1977, por Pearce (1996)</i>”, ou apenas o último.</p> <p>De fato, o uso de elementos traço imóveis na classificação das rochas vulcânicas inicia com W&amp;F1977, os quais propuseram o diagrama Zr/(TiO<sub>2</sub>*10<sup>4</sup>) vs. Nb/Y, cujos campos são</p>

3



totalmente diferentes dos mostrados na figura 5a. Pearce (1996), ao reavaliar o uso de diagramas de traços históricos, readapta a proposição inicial, integrando-a ao diagrama TAS (*total alkalis-silica*) para servir como “a TAS-proxy” na classificação de rochas vulcânicas e afins. Este diagrama é empregado para avaliar se as análises são consistentes com magmas máficos e, assim, filtrá-las para plotar em diagramas de traços restritos a basaltos e similares, com fins petrogenéticos ou como indicador de ambiente tectônico. Permite, ainda, avaliar possíveis fontes - reservatórios mantélicos com diferentes graus de enriquecimento e contaminantes crustais, mediante a análise de vetores petrogenéticos.

**Metodologia** (pp. 40-43): os procedimentos e métodos na obtenção de dados analíticos são detalhados nos manuscritos submetidos, o que talvez dispensaria serem novamente abordados neste item. Isto reforça a ideia de que o item Metodologia, no texto integrador, poderia incluir uma síntese daqueles materiais e métodos descritos em artigos, o detalhe dos demais e a estratégia adotada na amostragem e obtenção de dados analíticos, bem como as justificativas para a escolha das áreas-alvo (mostradas em subitem Área de Trabalho na Introdução, como já sugerido).

Entendo que justificar a estratégia adotada traduz a abordagem do problema investigado, o que remete à metodologia, e, portanto, deve constar de forma resumida/esquemática. No item Metodologia e nos manuscritos submetidos, não são mencionados os erros analíticos e detalhes sobre procedimentos e condições de leitura para alguns métodos. Para as idades (artigo 1), o erro analítico é mencionado aleatoriamente sem, contudo, informar o nível de confiança (salvo raras exceções).

Química Mineral por EMP (pp. 40-41 e artigos 2 e 3): não são informados os padrões utilizados, as condições de leitura, o erro analítico médio ( $1$  ou  $2\sigma$ ), a sensibilidade analítica (ao nível de 95%; ou erro mínimo) para maiores e menores, e o limite mínimo de detecção para traços (LMD a  $3\sigma$ ). Por fim, seria interessante que os erros analíticos médios fossem plotados nos principais diagramas exibidos, e que os limites estequiométricos adotados no cálculo das fórmulas estruturais dos minerais fossem citados.

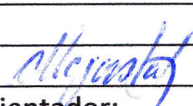
Entretanto, as tabelas com as fórmulas não foram apresentadas.

Ressalto, entretanto, que fica claro que as fórmulas estruturais para os óxidos de Fe-Cr-Ti foram calculadas para o artigo 3, pois isto é necessário em alguns diagramas usados. Então, por que não as exibir em tabelas, dado que isto possibilitaria ao leitor avaliar, em conjunto, o fechamento da análise e o balanço estequiométrico. Tais detalhes conferem maior robustez ao dado analítico, valorizando o artigo científico.

Análises de traços por ICP-MS-LA em minerais (p. 43 e artigo 3): primeiramente, tais análises também fazem parte da química mineral. Da mesma forma, não são mencionados o padrão interno e o método de calibração adotado na redução dos dados, a referência externa se utilizada, o erro analítico médio ( $1$  ou  $2\sigma$ ) e o LMD ( $3\sigma$ ). Considerando que, no artigo 3, são apresentadas análises de EMP e ICP-MS-LA para os mesmos minerais, cujos resultados diferem substancialmente quanto ao erro analítico e LMD, é importante que isto esteja esclarecido.

Litogeoquímica (p. 41 e artigos 1 e 2): Não consta das tabelas (Tab. 3 – p. 104, artigo 1, e Tab. 1 – pp. 143-144, artigo 2), o dado de  $H_2O^-$  ( $H_2O$  adsorvida pela amostra, ou “umidade”), tampouco isto é mencionado ao descrever a obtenção da perda ao fogo -



LOI ( <i>loss on ignition</i> ), para análises em rocha total - RT.	
LOI representa o total de voláteis contidos nos minerais da rocha, o que inclui majoritariamente H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> e CO <sub>2</sub> (± S) nas rochas analisadas. Considerando que as rochas metassomáticas (serpentinito, esteatito e ophicarbonatito) contêm proporções distintas de serpentina e carbonato, seriam necessárias análises separadas para CO <sub>2</sub> .	
Com isto, seria possível estimar com alguma precisão o conteúdo de H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> nas amostras de rocha, ao subtrair o conteúdo de CO <sub>2</sub> do de LOI, assumindo que o S não seria significativo.	
As análises modais, não efetuadas para as amostras analisadas, ajudariam a resolver isto, dado que são apresentados dados de elementos maiores e traços, incluindo a dosagem do CO <sub>2</sub> , para carbonatos extraídos das amostras de rocha (Tab. 2, p. 144).	
Enfim, a falta de uma estimativa para o conteúdo H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> em RT, prejudicou o entendimento e a argumentação sobre os processos metassomáticos em protólitos ultramáficos, no artigo 2, como percebe-se nas figuras 4 e 5 (pp. 124-125).	
Na figura 4a – Quimiografia do sistema MSH, é assumido equivocadamente que o conteúdo de LOI sem correções equivale ao da H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , uma vez que o diagrama original é o do sistema MgO-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O (e.g., Burcher & Grapes 2011 – Fig. 5.4, p. 197).	
Nas figuras 4D a H, e 5 B a F – Diagramas binários correlacionando elementos maiores e traços contra LOI + CO <sub>2</sub> , em que são plotadas tanto análises em RT como de carbonatos (mineral). Em RT, foi dosada apenas a perda ao fogo (LOI) e no mineral só o CO <sub>2</sub> (Tab. 2, p. 144), porém isto não ficou esclarecido nas legendas ( <i>figure captions</i> , que estão confusas, devido a algum problema de diagramação/digitação). Na apresentação oral da tese, foi retirado o CO <sub>2</sub> ficando a abscissa apenas como LOI. Isto amenizou o equívoco, mas não o consertou de todo. Enfim, os diagramas binários citados, como estão, geram dúvidas, não são conclusivos e, no máximo, seriam sugestivos dos processos propostos.	
<b>Contexto geológico</b> (pp. 44-52): É feita extensiva e cuidadosa revisão dos trabalhos anteriores, incluindo dados geocronológicos, embora citados sem o erro analítico e nível de confiança. Penso que faltou uma postura mais crítica direcionando o texto para elencar as questões consensuais e as divergências ainda existentes, enfatizando aquelas coerentes. Isto facilitaria a compreensão do debate atual sobre a geologia da região para o leitor externo.	
Acredito que houve algum erro de digitação na última frase deste item (p. 52), qual seja: “...atividade vulcânica com características cálcico-alcálicas a toleíticas shoshoníticas de alto K”; entendo-a como “...características variando de toleítica a cálcio-alcálicas de alto K, ou shoshonítica”.	
Observações adicionais sobre os artigos e o acima exposto serão repassadas à autora e orientador.	
Assinatura: 	Data: 09/06/2020
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	