

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

**TITANITA, APATITA E ZIRCÃO: TRAÇADORES DO  
POLIMETAMORFISMO DE ROCHAS CALCIOSSILICÁTICAS  
NO COMPLEXO PASSO FEIO, CINTURÃO DOM FELICIANO  
- RS**

**DANIEL DA ROSA MADRUGA**

**ORIENTADOR - Prof. Dr. Marcus Vinicius Dorneles Remus**

**Porto Alegre, Fevereiro de 2023**

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

**TITANITA, APATITA E ZIRCÃO: TRAÇADORES DO  
POLIMETAMORFISMO DE ROCHAS CALCIOSSILICÁTICAS  
NO COMPLEXO PASSO FEIO, CINTURÃO DOM FELICIANO  
- RS**

**DANIEL DA ROSA MADRUGA**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcus Vinicius Dorneles Remus

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Caue Rodrigues Cioffi - Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Giuseppe Betino De Toni - Universidade Federal do Pampa

Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes - Instituto de Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dissertação de mestrado apresentada  
como requisito parcial para a obtenção  
do Título de Mestre em Ciências.

Porto Alegre, Fevereiro de 2023

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Reitor:** Carlos André Bulhões Mendes

**Vice-Reitor:** Patrícia Helena Lucas Pranke

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**Diretor:** Nelson Luiz Sambaqui Gruber

**Vice-Diretor:** Tatiana Silva da Silva

Madrugá, Daniel da Rosa

Titanita, apatita e zircão: traçadores do polimetamorfismo de rochas calciossilicáticas no complexo passo feio, Cinturão Dom Feliciano - RS. / Daniel da Rosa Madrugá. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2023.  
[75 f.] il.

Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2023.

Orientador: Marcus Vinicius Dorneles Remus

1. Geocronologia U-Pb.
2. Petrocronologia.
3. Cinturão Dom Feliciano.
4. Título.

CDU 552

---

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Renata Cristina Grun

CRB 10/1113

---

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Campus do Vale Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre - RS - Brasil

CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001.

Fone: +55 51 3308-6569 Fax: +55 51 3308-6337

E-mail: [bibgeo@ufrgs.br](mailto:bibgeo@ufrgs.br)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família pelo apoio e incentivo dado ainda durante a graduação até o mestrado, pois desempenhou um papel decisivo nas minhas escolhas durante a formação em geociências. Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marcus V. D. Remus, que forneceu todas as condições, como campo, preparação de amostras e análises, fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa, além de discussões e auxílio na resolução de obstáculos surgidos durante o período do mestrado. Agradeço ao Dr. Guilherme Sonntag Hoerlle por todas as discussões, questionamentos, ajuda na elaboração do artigo científico e análises das amostras em Ouro Preto. Agradeço ao Prof. Dr. Heinrich T. Frank pela elaboração das lâminas delgadas utilizadas na pesquisa e a Susan Drago pela assistências nas análises de Microsonda Eletrônico. Meus agradecimentos ao Prof. Dr. Leo Hartmann, que apesar de ter tido poucos encontros, foram muito proveitosos, e também pelas correções no artigo científico. Agradeço ao Dr. Agostinho Mussa pelas conversas e dicas sobre dinâmicas de submissão e revisão de artigos científicos. Agradeço a CAPES pela bolsa de estudos (88887.645507/2021-00) e ao projeto Pesquisador Gaúcho da FAPERGS (05/2019, processo 19/2551-0001909-2).

## RESUMO

A titanita é um mineral que permite o estudo do polimetamorfismo em complexos metamórficos pois é mais reativo do que os minerais convencionais, como zircão e monazita. Ela permite entender a evolução dos cinturões orogênicos, mesmo que absorva quantidades significativas de Pb herdado. A combinação de geocronologia com geotermometria através de teores de Zr na titanita é comum em estudos de petrocronologia, mas o significado das idades e temperaturas obtidas ainda é tema controverso. Este trabalho apresenta datações U-Pb em titanita, zircão e apatita, junto com a geotermometria de titanitas em rochas calciossilicáticas do Complexo Passo Feio, para discutir o significado de cada idade e compreender o efeito de cada evento registrado na titanita. O Complexo Passo Feio registra três principais eventos de metamorfismo, incluindo regional, de contato e hidrotermal. As populações de titanita mais antigas possuem idades de  $644,5 \pm 2.1$  e  $618,8 \pm 1.5$  Ma e temperaturas de 640 e 660 °C, atribuídas ao evento de metamorfismo regional ( $M_1$ ) e associadas à principal colisão do Cinturão Dom Feliciano. A população com idade de  $587,9 \pm 1.4$  Ma e temperaturas de ~630 °C registra o metamorfismo de contato ocorrido durante estágio de extensão crustal ( $M_2$ ). Zircões de uma intrusão sienogranítica na sequência calciossilicática apresentam idade de  $581,9 \pm 2,1$  Ma. A população mais jovem de titanitas apresentou idade de  $565,5 \pm 3.4$  Ma, concordando com idades obtidas em apatitas de uma diopsídio-flogopita metamarga ( $569,5 \pm 5.2$  Ma), registrando metamorfismo hidrotermal ( $M_3$ ) em temperaturas próximas a 300 °C. A temperatura obtida por teores de Zr em titanitas mais jovens não é compatível com a temperatura do evento hidrotermal, reforçando a hipótese de que a geotermometria da titanita é aplicável principalmente para temperaturas relativamente elevadas, equivalente a eventos de fácies anfibolito ou superiores.

**Palavras chave:** Titanita, Zircão, Apatita, Geocronologia U-Pb, Petrocronologia, Cinturão Dom Feliciano

**ABSTRACT**

*Titanite is a mineral that allows the study of polymetamorphism in metamorphic complexes because it is more reactive than conventional minerals, such as zircon and monazite. It allows understanding the evolution of orogenic belts, even if it absorbs significant amounts of inherited Pb. The combination of geochronology with geothermometry through Zr levels in titanite is common in petrochronology studies, but the meaning of the ages and temperatures obtained is controversial. This work presents U-Pb dating on titanite, zircon and apatite, along with geothermometry of titanites in calc-silicate rocks of the Passo Feio Complex, to discuss the meaning of each age and understand the effect of each event recorded on the titanite. The Passo Feio Complex records three main metamorphism events, including regional, contact, and hydrothermal. The oldest titanite populations have ages of  $644.5 \pm 2.1$ ,  $618.8 \pm 1.5$  Ma and temperatures of 640 and 660 °C, attributed to the regional metamorphism event ( $M_1$ ) and associated with the main collision of the Dom Feliciano Belt. The population with an age of  $587.9 \pm 1.4$  Ma and temperatures of ~630 °C records the contact metamorphism that occurred during the crustal extension stage ( $M_2$ ). Zircons from a sienogranitic intrusion in the calc-silicate sequence have an age of  $581.9 \pm 2.1$  Ma. The youngest population of titanites showed an age of  $565.5 \pm 3.4$  Ma, agreeing with ages obtained in apatites of a diopside-phlogopite metamarl ( $569.5 \pm 5.2$  Ma), registering hydrothermal metamorphism ( $M_3$ ) at temperatures close to 300 °C. The temperature obtained by Zr contents in younger titanites is not compatible with the temperature of the hydrothermal event, reinforcing the hypothesis that titanite geothermometry is mainly applicable for relatively high temperature events, equivalent to the amphibolite facies or higher.*

**Keywords:** *Titanite, Zircon, Apatite, U-Pb geochronology, Petrochronology, Dom Feliciano Belt*

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>2</b>
<b>TEXTO EXPLICATIVO SOBRE A ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO</b>	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b>	<b>7</b>
<b>ESTADO DA ARTE</b>	<b>8</b>
Petrocronologia de titanita	8
Materiais e métodos	13
Contexto geológico	14
Complexo Passo Feio	14
Complexo Granítico Caçapava do Sul	16
Principais resultados	16
Relações de campo	16
Petrografia	17
Geocronologia U-Pb	18
Termometria por Zr na titanita	18
Conclusões	18
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>20</b>
<b>CAPÍTULO II: ARTIGO CIENTÍFICO</b>	<b>28</b>
<b>COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO ARTIGO</b>	<b>29</b>
<b>RESEARCH PAPER</b>	<b>30</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>31</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>33</b>
<b>GEOLOGICAL SETTING</b>	<b>34</b>
Dom Feliciano Belt	34
Passo Feio Complex	37
<b>SAMPLING AND ANALYTICAL METHODS</b>	<b>39</b>

<b>RESULTS</b>	<b>41</b>
Field Relationships	41
Petrography and Lithochemistry	44
Fo-phl metamarl	44
Di-phl metamarl	44
Kfs-di schist	44
Bt-syenogranite	45
U-Pb Geochronolgy	48
Fo-phl metamarl detrital zircon	48
Di-phl metamarl metamorphic apatite	48
Kfs-di schist metamorphic titanite	49
Bt-syenogranite magmatic and inherited zircon	49
Titanite chemistry and thermometry	51
<b>DISCUSSIONS</b>	<b>52</b>
Petrogenesis and metamorphism	52
Titanite petrochronology	55
Linking titanite, apatite and zircon ages	59
Implications for the metamorphic evolution of the Passo Feio Complex and Dom Feliciano Belt	61
<b>CONCLUSIONS</b>	<b>62</b>
<b>ACKNOWLEDGEMENTS</b>	<b>63</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>64</b>



## **TEXTO EXPLICATIVO SOBRE A ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

Este trabalho está apresentado no formato de artigo científico conforme a norma 118 – Submissão de Teses e Dissertações do Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Portanto, a organização da dissertação engloba principalmente:

- Introdução ao tema desenvolvido durante a pesquisa do mestrado e descrição dos objetivos, pressupostos e estado da arte sobre o tema da pesquisa.
- Comprovante de submissão de artigo para a revista científica: LITHOS.
- Artigo submetido a periódico com corpo editorial permanente e revisores independentes, elaborado pelo autor durante o desenvolvimento de seu mestrado.

## **CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO**

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Geocronologia de minerais acessórios portadores de U, como titanita e apatita, quando combinados com geotermometria, possuem potencial para a aplicação em estudos petrocronológicos de sequências metamórficas (e.g., Kirkland *et al.* 2017, Rapa *et al.* 2017, Cioffi, *et al.* 2019). A combinação das diferentes temperaturas de fechamento da titanita (até 800 °C, Mattinson, 1978: 450-500 °C, Mezger *et al.* 1991: 500-670 °C, Scott e St-Onge, 1995:  $>680 \pm 20$  °C, Zhang e Schärer, 1996:  $>712$  °C, Kohn e Corrie, 2011:  $>775$  °C, Gao *et al.* 2012:  $\geq 825$  °C) e da apatita (entre 450 e 550 °C, Cherniak *et al.* 1991, Cherniak, 2000, Cherniak e Watson, 2001) são fundamentais para o estudo da evolução de complexos metamórficos. A estimativa da temperatura de cristalização pode ser calculada através da medição de teores de Zr presente na titanita, e associada a datações U-Pb, podem representar um petrocronômetro apropriado para o estudo de complexos metamórficos (Hayden *et al.* 2008, Walters e Kohn, 2017). Porém, a influência de fatores como a morfologia da titanita, difusão de Pb e absorção de Pb de outras fases minerais pela titanita (Pb comum) ainda é debatida e esses fatores podem gerar variações nas razões U-Pb e influenciar diretamente as interpretações dos resultados geocronológicos (e.g., Tucker *et al.* 1987, Verts *et al.* 1996, Hartnady *et al.* 2019, Walters *et al.* 2022).

A mistura de sedimentação carbonática e siliciclástica, quando metamorfizada, forma sequências calciossilicáticas que estão presentes em unidades supracrustais de cinturões orogênicos Proterozóicos (e.g., Campanha *et al.* 2018, Zhao *et al.* 2019, Percival *et al.* 2022). Quando passam por processos metamórficos, hidrotermais e deformacionais, a apatita e o zircão podem fornecer informações sobre a origem e características desses processos (Nabelek *et al.* 1984, Ferry 1996, Cui *et al.* 2003).

O objetivo deste trabalho é discorrer sobre a integração de dados geocronológicos de titanita, apatita e zircão combinados com geotermometria da titanita em rochas calciossilicáticas do Complexo Passo Feio (Cinturão Dom Feliciano Central) para discutir o significado de idades obtidas e suas implicações para o modelo evolutivo do complexo metamórfico. A aquisição desses dados se deu através de datações U-Pb por LA-ICP-MS em apatita, zircão e titanita e o cálculo da temperatura de cristalização da titanita foi feito pela medida de teores de Zr por microsonda eletrônica. Os principais critérios petrográficos utilizados como

parâmetros para caracterização da titanita são o seu padrão de zonação e a identificação da suíte de inclusões presentes. A caracterização de titanitas por imagens de microscopia eletrônica de varredura em elétrons retro espalhados (MEV/BSE), portanto, se torna uma das ferramentas mais importantes para estudos petrogenéticos de titanita (Kohn, 2017). Estudos recentes mostram que dados geocronológicos e de temperatura da titanita integrados com a datação de apatita auxiliaram na compreensão da evolução de cinturões orogênicos que sofreram polimetamorfismo. Walters e Kohn (2017) mostram processos de resfriamento, aquecimento e inversão metamórfica na *Greater Himalayan Sequence* entre 25 e 16 Ma. Além disso, outros estudos demonstraram que interações com fluidos magmáticos em um gnaiss migmatítico modificaram química e texturalmente as titanitas do orógeno Albany-Fraser, Austrália, indicando que a temperatura dessa interação atingiu 840 °C (Hartnady *et al.* 2019). Apatitas magmáticas em rochas metavulcânicas do Grupo Karrat, Groenlândia, registraram um evento colisional em aproximadamente 1826 Ma com temperaturas máximas de 485 °C. Nas mesmas rochas, a titanita indica que o metamorfismo pós-colisional desse evento não ultrapassou 452 °C em 1768 Ma (Kirkland *et al.* 2017). Estes e outros exemplos ressaltam o potencial de estudos petrocronológicos a partir de titanitas e apatitas em cinturões metamórficos.

Neste trabalho, apresentamos uma abordagem integrada de dados geocronológicos de titanita, apatita e zircão combinados com termometria Zr-na-titanita em rochas calciossilicáticas do Complexo Passo Feio (Cinturão Central Dom Feliciano) para discutir o significado das diferentes idades e suas implicações para os estudos de petrocronologia da titanita e para o modelo evolutivo do Complexo Passo Feio. Além disso, nossas descobertas contribuem para a compreensão da gênese e evolução do complexo metamórfico e suas implicações para a dinâmica do Cinturão Dom Feliciano.

## **ESTADO DA ARTE**

### **Petrocronologia de titanita**

A titanita é um mineral presente em rochas metamórficas ortoderivadas, calciossilicáticas e plútons cálcico-alcálicos. Devido a sua estrutura cristalina (7 sítios decaédricos), a titanita comporta um considerável número de elementos

geoquimicamente úteis, como U, Zr e elementos terras-raras (Kohn, 2017). Além disso, a titanita tende a ser muito mais reativa em rochas com minerais portadores de Ti e Ca do que outros petrocronômetros, como monazita e zircão (Hartnady *et al.* 2019). As substituições mais expressivas na titanita ocorrem nos sítios octaédricos e decaédricos, incluindo elementos terras-raras, Sr, Pb e U por Ca, Al Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zr, Nb e Ta por Ti, em um ou mais sítios (Paterson e Stephens 1992, Smith *et al.* 2009).

A datação de titanita por U-Pb pode refletir uma variedade de processos, tais como cristalização, neocristalização, recristalização e alteração causada por interação com fluidos, resfriamento e recristalização induzida por deformação (e.g., Rapa *et al.* 2017, Cioffi *et al.* 2019, Moser *et al.* 2022, Walters *et al.* 2022). Frequentemente, as idades U-Pb são interpretadas como a idade de resfriamento ou a idade em que a difusão de Pb cessa no mineral ao atingir uma determinada temperatura de resfriamento (Moser *et al.* 2022). Titanitas experimentais estudadas por Cherniak *et al.* (1993) sugerem uma temperatura de fechamento do Pb de ~ 600 °C, porém, a difusão do Pb observada em titanitas de rochas naturais mostram temperaturas de fechamento superiores a 750 °C, em conformidade com uma difusão mais lenta do Pb observado por Hartnady *et al.* (2019) e Holder e Hacker. (2019).

Geocronômetros consagrados, como monazita e zircão, são utilizados por ambos possuírem altos teores de U (centenas de ppm) e as rochas que portam esses dois minerais retêm baixas concentrações de U (Kohn, 2017). Por outro lado, a titanita muitas vezes pode apresentar baixos teores de U (dezenas de ppm), e principalmente, alta afinidade com o Pb (Kohn, 2017). Essa alta afinidade gera implicações petrogenéticas, como influências nas medidas de idade U-Pb e estimativas de temperatura de cristalização (difusão do Pb).

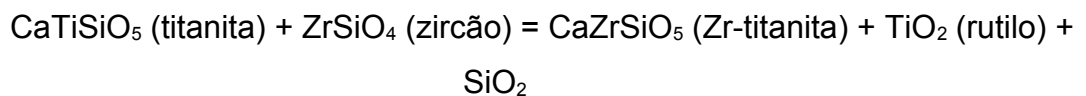
Ao comparar Pb com o Sr em titanitas, Cherniak (1993) observou que ambos elementos possuem taxas de difusão muito parecidas em titanitas experimentais, sugerindo temperaturas de cristalização menores que 850 °C. Abaixo dessa temperatura, a difusão de chumbo não afeta datações em U-Pb em titanitas metamórficas (e.g. Holder e Hacker, 2019, Walters *et al.* 2022). Quando a difusão de Pb é incipiente ou ausente, a alteração da datação U-Pb na titanita irá ocorrer através da recristalização induzida por deformação ou interação com fluidos, formando cristais de duas ou mais gerações (Cioffi *et al.* 2019). Essas gerações são observadas por uma zonação lobada e difusa, orientadas segundo fraturas e planos

de clivagens da titanita, consistentes com observações feitas por Walters e Kohn (2017) e Holder e Hacker (2019), por exemplo. Essa zonação apresenta inferências geoquímicas importantes, tais como a análise de elementos-traço para estimar a origem e composição de fluidos magmáticos e hidrotermais (metassomatismo), e suas características químicas (Song *et al.* 2019). Ainda, elementos-traço, quando correlacionados com idades U-Pb, podem mostrar a evolução de fluidos com misturas de H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> e seus processos de interação com a titanita (dissolução e recristalização) ao longo do tempo (Rapa *et al.* 2017, Moser *et al.* 2022). Muitas vezes estudos geocronológicos podem gerar dados de idades em U-Pb de titanita mais jovem do que zircões coexistentes, podendo ser causado por perda de Pb por difusão durante um resfriamento ou reabertura do sistema (*reset*) durante eventos metamórficos e/ou ígneos posteriores (Kohn, 2017).

O Pb presente nos minerais que não é derivado do decaimento do U-Th é chamado de Pb comum (Pbc). Pelo fato de ter grande reatividade e afinidade com o Pb, a datação U-Pb de titanitas demanda correções de Pbc antes do cálculo das idades (Kohn, 2017). Minerais portadores de U, como monazita, rutilo e allanita podem se romper durante o metamorfismo, fornecendo U para o sistema, de modo que o Pb radiogênico desses minerais seja incorporado pela titanita, fornecendo idade imprecisas (Kirkland *et al.* 2018). Minerais com baixas razões U/Pb (feldspatos, epidotos, micas, piroxênio, anfibólio e turmalina) também podem contribuir com concentrações de Pbc (Kohn e Corrie, 2011). As razões iniciais de  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  de uma titanita metamórfica representam, portanto, uma mistura de Pb não radiogênico e Pb radiogênico de outros minerais (Romer, 2001). O desenvolvimento de análises múltiplas de uma ou mais fases geralmente são usadas para formar uma isócrona, mas partindo do princípio que cada análise receba a mesma proporção inicial de  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Razões  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em titanitas metamórficas, na maioria das vezes, formam razões lineares em diagramas Tera-Wasserburg (1972) através de regressão linear reduzindo a razão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  inicial. Para redução dos dados, diversas soluções computacionais foram desenvolvidas. Por exemplo, o *software* SATURN<sup>®</sup>, pode fazer a correção das idades obtidas por LA-ICP-MS, e é baseado na medida de abundância do isótopo  $^{204}\text{Pb}$  não-radiogênico inicial (após correções isobáricas do  $^{204}\text{Hg}$ ) através do cálculo do Pb inicial por razões  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Lana *et al.* 2021). Por causa da interferência entre  $^{204}\text{Hg}$  e  $^{204}\text{Pb}$  a correção gera uma isócrona inversa do

diagrama de Tera-Wasserburg que forma uma regressão entre medidas menos e mais radiogênicas, procedendo uma idade (Kohn, 2017). A interpretação ocorre observando as intersecções da isócrona, onde o intercepto superior da Concórdia indica a concentração de Pbc, enquanto que o intercepto inferior mostra a idade de cristalização. Uma vez que a titanita é altamente reativa com o Pb, e esse sendo presente em diversas fases minerais que se formam em diferentes graus metamórficos, múltiplas análises irão gerar uma isócrona com espalhamento de idades, conforme diversos estudos observaram (Garber *et al.* 2017, Kirkland *et al.* 2017, Rapa *et al.* 2017 e Walters *et al.* 2022 por exemplo).

A titanita apresenta grande capacidade de substituição de elementos e, particularmente, os elementos-traço mais importantes são as terras raras e elementos de alto potencial iônico, fazendo desses elementos importantes indicadores petrogenéticos (Hayden *et al.* 2008). O cálculo da temperatura de cristalização é baseado no equilíbrio entre a titanita e o zircão, através da substituição de  $Zr^{4+}$  pelo  $Ti^{4+}$  de acordo com a reação (Hayden *et al.* 2008, Kohn, 2017):



A concentração de Zr na titanita em coexistência com o zircão é conduzida pela constante de equilíbrio:

$$K = \frac{a_{CaZrSiO_5} \times a_{TiO_2} \times a_{SiO_2}}{a_{CaTiSiO_5} \times a_{ZrSiO_4}},$$

onde  $a_{CaZrSiO_5} \approx k_1$  (ppm de Zr na titanita),  $a_{ZrSiO_4}$ ,  $a_{TiO_2}$ ,  $a_{SiO_2}$  e  $a_{CaTiSiO_5} = 1$ , determinado por experimentos, quando o zircão, rutilo e quartzo coexistem com a titanita (Hayden *et al.* 2008). Através de incertezas dadas por  $2\sigma$ , a equação para determinar a temperatura de cristalização é dada por:

$$T(^{\circ}C) = \frac{[7708 + 960 P]}{[10,52 - \log(a_{TiO_2}) - \log(a_{SiO_2}) - \log(ppmZr, titanita)] - 273}$$

Esse termômetro é calibrado para condições saturadas de zircão, quartzo e rutilo, mas essa característica não necessariamente representa uma limitação, uma vez que o quartzo e o zircão estão presentes em diversas rochas, ainda assim o rutilo absorve o Zr, eliminando a dependência do zircão (Watson *et al.* 2006, Hayden *et al.* 2008). Contudo, a aplicação desse geotermômetro deve levar em consideração alguns fatores. Temperaturas adquiridas com essa técnica são superestimadas

quando as amostras representam terrenos de baixa T e alta P, limitando seu uso a  $T > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Cruz-Uribe *et al.* 2018). Altos valores de Zr na titanita foram encontradas em rochas que passaram por eventos de temperaturas baixas a intermediárias (300 a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), resultando idades acima do esperado, uma vez que a incorporação do Zr pela titanita é dependente da velocidade de difusão do Pb (Holder e Hacker, 2019, Walters *et al.* 2022). O geotermômetro Zr em titanita, portanto, pode mostrar temperaturas menores ou iguais ao do picos metamórfico, mas maiores que a temperatura dos fluidos que causam alteração da titanita (ver discussão na seção 5.2 do artigo no Capítulo II).

Da mesma forma que a titanita, apatita é usada para geocronologia U-Pb, retendo U, Th, e Pb não radiogênico em sua estrutura (e.g., Webster e Piccoli, 2015). A apatita pode conter dezenas a centenas de ppm de U, estando presente em rochas magmáticas e metamórficas (e.g., Cherniak *et al.* 1991). Devido a sua baixa temperatura de fechamento em relação ao zircão e titanita, a apatita é geocronômetro ideal para datar processos de resfriamento de terrenos metamórficos (e.g., Henrichs *et al.* 2018). A baixa temperatura de fechamento e a rápida difusão do Pb em relação aos elementos terras-raras da apatita pode ter uma aplicação eficiente em rochas com registro de polimetamorfismo, como terrenos Arqueanos com sobreposição de cinturões orogênicos mais jovens, por exemplo (e.g., Lana *et al.* 2021).

Estudos geotermométricos e petrogenéticos em titanita podem ter limitações em pesquisas de terrenos de baixo e médio grau metamórfico, quando eventos magmáticos, hidrotermais e deformacionais afetam esse terreno. Devido à sua temperatura de fechamento ser elevada (Gao *et al.* 2012:  $\geq 825\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), processos de temperaturas menores não são registradas pela titanita. No entanto, estudos de Kirkland *et al.* (2017) mostram que a apatita é estável em fácies anfíbolito e não recristaliza com eventos metamórficos de temperaturas maiores que a de fechamento do seu sistema ( $450\text{ a }550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Fluidos magmáticos e hidrotermais podem enriquecer a titanita em Zr, indicando temperaturas de cristalização falsas quando datadas e comparadas com idades em zircões magmáticos de corpos ígneos encaixantes. Portanto, associação de idades em U-Pb em titanita e apatita tem sido utilizada em estudos recentes em terrenos metamórficos que passaram por intrusões de granitóides. Por exemplo, o Grupo Karrat, Groenlândia, registra apatitas formadas durante a deformação



regional, com as mesmas idades de zircões magmáticos do Complexo Ígneo Prøven, posteriores às idades de titanita metamórficas, atribuídas a intensificação da deformação em condições de baixa temperatura da Orogenia Rinkian (Kirkland *et al.* 2017). O Complexo Passo Feio, formado em condições de fácies xisto inferior a anfibolito, possui idades em titanita metamórfica e zircão magmático entre 560 e 580 Ma, mas com discrepâncias entre as idades e temperaturas (ver artigo capítulo II). Apatitas, tanto metamórficas quanto ígneas, também registram idades dentro do intervalo 560 - 580 Ma, evidenciando o *reset* da apatita causada pela intrusão do Complexo Granítico Caçapava do Sul, especificamente, marcando a deformação e metassomatismo das encaixantes pelos corpos ígneos (ver discussões no artigo Capítulo II, Hoerlle *et al.* 2022).

### **Materiais e métodos**

A coleta de amostras foi realizada na Pedreira Mangueirão (Capítulo II, Fig. 1c) na região dos depósitos de mármore, município de Caçapava do Sul - RS, visando obter amostras representativas das diferentes litologias da sequência calciossilicáticas aflorante. Foram coletadas 14 amostras para análise petrográfica, litogeoquímica e separação de zircão, titanita e apatita para datação U-Pb. 12 lâminas petrográficas foram confeccionadas e examinadas no microscópio trinocular LEICA DM750P e a quantificação modal foi realizada através da contagem de pontos (400 pontos por lâmina). Concentrados de zircão, apatita e titanita foram preparados no Laboratório de Preparação de Amostras do Instituto de Geociências (IGEO-UFRGS) utilizando britador de mandíbulas, moinho, peneiramento, separador magnético Frantz e separação por líquidos densos. Os grãos foram separados manualmente utilizando estereomicroscópio binocular LEICA S6 D e montados em discos de resina. Onze amostras representativas foram selecionadas para análises de elementos maiores, menores ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e elementos-traço selecionados (Y, Pb, Ni, Cu, Sr, Zr, Zn, Nb, Rb, Cr, Ba). Os dados foram adquiridos com um espectrômetro de raios-X Rigaku RIX 2000 do Laboratório de Fluorescência de Raios-X da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (FRX-UFRGS). O Fe total foi considerado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO estimado através da equação  $\text{FeO} = 0.8998 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ . A perda por ignição foi determinada ponderando a diferença entre 450 e 1000 °C. A precisão da análise é relatada como desvios padrão com base em dez análises do geopadrão ACE antes e depois das análises.

As análises de isótopos U-Pb em zircão, apatita e titanita por Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente por Ablação a Laser (LA-ICP-MS) foram feitas no Laboratório de Geoquímica Isotópica da Universidade Federal de Ouro Preto (ILG-UFOP). A estrutura interna dos cristais foi analisada através de imagens em elétrons retro-espalhados (BSE) e catodoluminescência (CL) com microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6610LV no (DEGEO-UFOP). As análises LA-ICP-MS foram realizadas usando *ThermoScientific Element 2* (SF) ICP-MS acoplado a um sistema de *laser* CETAC LSX-213 G2+. A calibração das análises de zircão incluiu GJ-1 (Jackson *et al.* 2004) com os padrões adicionais de zircão Plešovice (Sláma *et al.* 2008) e Blue Berry (Santos *et al.* 2017). Para referência de titanita foram usados BLR-1 (Aleinikoff *et al.* 2007) e KHAN (Kinny *et al.* 1994), enquanto que 401 (Thompson *et al.* 2016) e Madagascar (Thomson *et al.* 2012) foram utilizados para a apatita. O *software Glitter Data Reduction* para ablação a laser foi usado para reduzir os dados (Van Achterberg *et al.* 2001). As idades calculadas e os diagramas de concórdia foram feitos usando *Isoplot 3.0* (Ludwig, 2003) e os erros são mostrados em  $2\sigma$ . As idades calculadas de titanita e apatita são o menor intercepto de regressões ancoradas através da razão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  do chumbo crustal no momento da formação da titanita e apatita (ou seja, Pbc), conforme definido por Stacey e Kramers (1975) sobre o Diagrama de Tera-Wasserburg. As razões de ancoragem são baseadas na idade de intersecção das amostras e nas idades de zircão.

As análises de microsonda eletrônica de titanita foram obtidas usando uma microsonda eletrônica CAMECA SXFive (EMPA) no Laboratório de Microsonda Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (EML-UFRGS). As análises foram realizadas em duas condições distintas: uma a 15 kV e 20 nA para aquisição de Si, Ca, Ti, Al, Fe e F; um segundo a 20 kV e 200 nA para aquisição de Zr. Os padrões utilizados foram diopsídio para Ca, hematita para Fe, sanidina para Al e Si, fluorita para F, rutilo para Ti e zircão para Zr. O tempo de contagem no pico foi de 20s para todos os elementos, com exceção do Zr que foi obtido com quatro espectrômetros simultaneamente, usando PET e cristal LPET, com tempo de contagem de 300 s e meio para cada fundo, permitindo limites de detecção de ~ 30 ppm.

## Contexto geológico

### Complexo Passo Feio

O Complexo Passo Feio (CPF) é formado por sequências metavulcano-sedimentares com anfibolitos, metavulcanoclásticas, metapelíticas, metacarbonáticas e calcissilicáticas intercaladas e intrudidas pelo Complexo Granítico Caçapava do Sul (CGCS) e está inserido no Terreno São Gabriel (TSG), correspondendo ao segmento mais a oeste do cinturão Dom Feliciano central e a leste do Cráton Rio de La Plata (Ribeiro *et al.* 1966, Bitencourt 1983, Hartmann *et al.* 1990, Costa *et al.* 2021). Na porção leste do TSG, onde se encontra o Complexo Passo Feio, essas sequências supracrustais estão metamorizadas em condições de xisto verde a anfibolito e são intrudidas por magmas cálcio-alcálicos, ofiolitos e complexos metamórficos máficos e ultramáficos (Chemale *et al.* 1995, Babinski *et al.* 1996, Hartmann *et al.* 2000, 2011, Saalman *et al.* 2005, Arena *et al.* 2016, Philipp *et al.* 2018, Pertille *et al.* 2017, Cerva-Alves *et al.* 2020, Hoerlle *et al.* 2022). Além do mais, o TSG possui muitas intrusões graníticas Neoproterozóicas e coberturas vulcano-sedimentares pós colisionais.

As idades e tipologia dos eventos metamórficos do Complexo Passo Feio são controversos e foram debatidos vastamente (Ribeiro *et al.* 1966, Bitencourt 1983, Remus *et al.* 2000, Costa *et al.* 2021, Souza, 2020, Hoerlle, 2021, Battisti, 2022). De modo geral, a maioria dos trabalhos indica que o CPF registra pelo menos dois eventos metamórficos. O primeiro ( $M_1$ ) varia da fácies xisto verde a anfibolito (zona da estauroлита) associada ao metamorfismo regional com pico metamórfico estimado através de estudos de geotermobarometria e modelagem termodinâmica em 560 - 570°C e 3,5 - 5,5 kbar (Bitencourt, 1983, Martello, 2005, Costa *et al.* 2021). Idades entre 650 e 620 Ma obtidas em monazitas de xistos pelíticos foram utilizadas para estimar a idade deste evento metamórfico regional  $M_1$ , (Remus *et al.* 2010). Um segundo evento metamórfico ( $M_2$ ), associado à intrusão do CGCS atingiu a fácies anfibolito médio a superior próximo ao contato com o corpo granítico (Ribeiro *et al.* 1966, Bortolotto, 1988, Remus *et al.* 2000, Hoerlle *et al.* 2022). O metamorfismo de contato associado à intrusão do CGCS foi dividido entre (i) uma fase “seca” em ca. 578 Ma (LA-ICP-MS U-Pb em zircões magmáticos e escarnitos de alta-T) e uma fase de metamorfismo hidrotermal em ca. 558 Ma registrado em apatitas e titanitas recristalizadas de rochas metamáficas na porção leste do CPF (LA-ICP-MS U-Pb,

Hoerlle, 2021). A associação supracrustal do CPF tem sido interpretada como: (i) sequência de margem passiva (Fragoso-César, 1991, Phillip *et al.* 2021) ou (ii) sequência back-arc (Fernandes *et al.* 1992) e mais recentemente a (iii) sequência de foreland (Battisti, 2022).

A maior extensão de rochas metacarbonáticas do CPF afloram junto ao flanco leste do Granito Caçapava do Sul (CGCS), e são representadas principalmente por mármore dolomíticos impuros e em menor quantidade por rochas calcissilicáticas (Bortolotto, 1988, Goulart *et al.* 2013, Hoerlle, 2021). Portanto, a deposição das rochas carbonáticas ocorreu após o final do magmatismo de arco continental e antes da orogenia São Gabriel, em um ambiente restrito. O efeito das intrusões do CGCS nas encaixantes metacarbonáticas originou rochas metassomáticas calciossilicáticas de alta e baixa temperatura: diopsídio-escarnitos de alta-T formados pela liberação de fluidos oriundos das apófises junto aos contatos litológicos (alta atividade de CO<sub>2</sub>) seguido de serpentinização e cloritização das assembléias escarníticas e magmáticas, respectivamente causado por fluidos aquosos durante o resfriamento das apófises (Remus *et al.*, 2011; Hoerlle, 2021).

#### Complexo Granítico Caçapava do Sul

O Complexo Granítico Caçapava do Sul (CGCS) é formado por 3 fácies principais: biotita granito, leucogranito e granitos transicionais (Nardi e Bitencourt, 1989 e UFRGS, 1998). Pegmatóides associados indicam elevada atividade de fluidos nos estágios finais de cristalização (Nardi e Bitencourt, 1989). Datações U-Pb em zircão via SHRIMP, indicam idades de 562±8 Ma para o CGCS (Leite *et al.* 1998, Remus, *et al.* 2000) enquanto que datações U-Pb por LA-ICP-MS indicaram idade de 578±5 Ma (Hoerlle, 2021). Estudos recentes indicam o caráter do magmatismo prolongado no Complexo Granítico Caçapava do Sul, que durou mais de 20 milhões de anos, levando à heterogeneidade composicional e estrutural ao longo do batólito e apófises associadas (Hoerlle, 2021).

As relações de contato do CGCS com o CPF se estabelecem de forma nítida e concordante com a foliação em termos gerais, regionalmente entre os xistos pelíticos, anfibólio xistos e a sequência metavulcanossedimentar básica, e localmente, com os mármore. O contato entre os granitóides e os mármore é marcado pela intercalação entre eles, separados por *sills* de granitóides com dimensões de dezenas de metros, nas proximidades do CGCS até *boudins*

decimétricos a centimétricos conforme aumenta a distância do batólito. Características de veios aplíticos e pegmatíticos boudinados no CGCS indicam estado dúctil-rúptil durante a intrusão em relação ao comportamento das encaixantes, sugerindo que a deformação continuou após o resfriamento do batólito (UFRGS, 1998).

## Principais resultados

### Relações de campo

O objeto de estudo deste trabalho consiste de um pacote de rochas calciossilicatadas e litologias relacionadas, em afloramentos de uma frente de lavra ativa, selecionada ao longo dos diversos depósitos de mármore explorados comercialmente na região. A sequência de rochas calciossilicáticas e intrusões tabulares graníticas metamorizadas ocorre como um pacote sub horizontal de aproximadamente doze metros de espessura entre camadas de mármore dolomítico (ver Figura 2a no artigo em anexo). Entre o mármore impuro e o pacote de rochas calciossilicáticas ocorre um *sill* de granitóide leucocrático fino com bordas de reação (escarnitos de contato). Acima desse *sill*, metamargas de 1,5 m com bandamento composicional milimétrico de carbonato + serpentina + clorita, e bandas de carbonato + mica intercalados. Acima, ocorre uma camada de 5 m composta por carbonatos com bandas de talco e/ou flogopita, sucedidas por 2 m de metamargas com serpentina e micas intercaladas. Sobre a sequência carbonática, sucede um pacote de rochas quartzo-feldspáticas de 5 m composta por piroxênio, biotita, quartzo, feldspatos e sulfetos de Fe, predominantemente pirrotita e rara pirita. Essa porção é dividida em inferior, com menos sulfetos e pouca deformação em relação à parte superior, com presença de granada e dobras. O topo do perfil apresenta uma intrusão de bt-sienogranito seguido por uma camada de mármore dolomítico.

### Petrografia

As metamargas foram classificadas em forsterita-flogopita metamarga, composta por olivina serpentizada (19% a 22%) + flogopita (31% a 33%) ± diopsídio e tremolita (~2%) em matriz carbonática predominantemente dolomítica, e diopsídio-flogopita metamarga, distribuída entre carbonatos (19% a 24%) com bandas milimétricas a centimétricas de flogopita (42% a 45%) e diopsídio (28% a

35%), com tremolita (2% a 3%) subordinada. O mineral acessório da forsterita-flogopita metamarga é o zircão e da diopsídio-flogopita metamarga tem a apatita como acessório.

A porção quartzo-feldspática foi definida com o K-feldspato-diopsídio xisto (Tabela 3 do artigo em anexo), formado por bandas de diopsídio, tremolita e K-feldspato alternados, com biotita marcando a foliação e pirrotita disseminada. A porção inferior tem bandas ricas em K-feldspato e biotita, plagioclásio sericitizado e tremolita, ao passo que a porção superior os cristais de diopsídio são equidimensionais, e a pirrotita está disseminada em ambas porções. A titanita é o principal mineral acessório, com dimensões e formas variadas, inclusões de biotita e associada às bandas de K-feldspato.

O biotita-sienogranito exibe textura inequigranular irregular fina a média e assembleia composta por quartzo + K-feldspato + biotita + plagioclásio ± clorita, onde o plagioclásio apresenta sericitização e a biotita cloritizada. A mineralogia acessória é representada pela apatita e zircão, ambos estão preferencialmente como inclusão em plagioclásio e K-feldspato.

#### Geocronologia U-Pb

Foram analisados 118 grãos de zircão detrítico da forsterita-flogopita metamarga onde 38 produziram idades concordantes, apresentando proveniência de fontes com idades de 3.2 Ga; 2.4 Ga; 2.1 Ga e 1.4 Ga (Ver Figura 4a no artigo em anexo ). Dois principais picos de idades são de 2.1 Ga e 2.4 Ga e dois picos menores de 1.4 Ga e 3.2 Ga. O espalhamento de pontos discordantes formam retas a partir das idades de 2.4 Ga e 3.2 Ga com intercepto inferior aproximadamente entre 550 e 650 Ma.

As apatitas da diopsídio-flogopita metamarga produziram a idade de  $569.5 \pm 5.2$  Ma em 46 grãos dos 60 analisados. Catorze análises plotam fora da reta de regressão definida pelas 46 análises e intercepto superior definido através da razão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  do chumbo crustal no momento da formação da apatita (ou seja, Pbc) Stacey e Kramers (1975).

As 120 titanitas metamórficas analisadas do K-feldspato-diopsídio xisto produziram 4 populações de idades: 17 grãos com  $644,5 \pm 2.1$  Ma, 41 formando idade de  $618,8 \pm 1.5$  Ma, 33 cristais de  $587,9 \pm 1.4$  Ma e 6 titanitas com  $565,5 \pm 3.4$  Ma. O agrupamento de 11 grãos não alinhados com as populações descritas acima

provavelmente se deve a análises em zonas distintas nos grãos. Nove análises foram descartadas devido a erro no sinal, possivelmente por presença de inclusões e fraturas nos grãos.

#### Termometria por Zr na titanita

Foram analisados 46 grãos de titanitas na microsonda eletrônica para determinar a fórmula e concentrações de Zr em ppm e estimar a temperatura de cristalização. A distribuição de temperaturas obtidas pelo teor de Zr na titanita foi relacionada com 4 populações de idades. O intervalo de 662 a 728 °C está inserido na população de 565,5±3.4 Ma; a idade de 587,9±1.4 Ma apresenta a maior quantidade de grãos com temperaturas de 629 a 752 °C; temperaturas entre 637 e 762 °C está relacionada com a idade de 618,8±1.5 e a população mais antiga (644,5±2.1 Ma) possui temperaturas entre 658 e 765 °C.

#### Conclusões

Neste estudo, mostramos que titanitas de rochas cálciossilicáticas do Complexo Passo Feio registram três eventos metamórficos na porção central do Cinturão Dom Feliciano (sul do Brasil). Dados de U-Pb em mais de 100 grãos de titanita extraídos de K-feldspato-diopsídio xisto resultaram em quatro populações diferentes. Duas populações com idades de 644,5±2,1 e 618,8±1,5 Ma são atribuídas ao evento de metamorfismo regional  $M_1$  indicando temperaturas de pico entre 640 e 660 °C. A terceira população resultou em uma idade de 587,9±1,4 Ma e temperaturas de ~630 °C associadas ao metamorfismo de contato ( $M_2$ ) causado por repetidas intrusões de granitóides pós-colisionais durante um estágio de extensão crustal. A população de zircão magmático de uma intrusão de sienogranito na sequência calciossilicática registrou idade de 581,9±2,1 Ma, que coincide com o magmatismo pós-colisional entre 600 e 560 Ma no Cinturão Dom Feliciano Central. A quarta população de titanitas apresentou idade de 565,5±3,4 Ma, que coincide com as apatitas da diopsídio-flogopita metamarga (569,5±5,2 Ma), registrando o metamorfismo hidrotermal ( $M_3$ ) em temperaturas de ~300 °C. Notamos que as temperaturas de ~660 °C obtidas pelos teores de Zr na titanita nos grãos mais jovens (ca. 565 Ma) não são compatíveis com a temperatura do evento hidrotermal, reforçando a hipótese apresentada em estudos anteriores de que a geotermometria da titanita é principalmente aplicável a temperaturas elevadas, equivalente ao fácies

anfibolito ou superior. Finalmente, este estudo mostra que a titanita é uma ferramenta poderosa para datar múltiplos eventos metamórficos em rochas cálciossilicáticas especialmente quando fases adicionais podem ser usadas para restringir eventos de temperatura mais alta e mais baixa (por exemplo, zircão e apatita, respectivamente). Também mostramos que as temperaturas de Zr em titanita devem ser cuidadosamente consideradas porque eventos hidrotermais podem redefinir as relações U-Pb, mas preservam os teores de Zr que correspondem a eventos anteriores de temperatura mais alta.



## REFERÊNCIAS

- Aleinikoff, J.N., Wintsch, R., Tollo, R.P., Unruh, D.M., Fanning, C.M., Schmitz, M.D., 2007. Age and origins of rocks of the Killingworth dome, south-central Connecticut: implications for the tectonic evolution of southern New England. *American Journal of Science* 307(63): 118. <https://doi.org/10.2475/01.2007.04>.
- Arena, K. R., Hartmann, L. A., & Lana, C. 2016. Evolution of Neoproterozoic ophiolites from the southern Brasiliano Orogen revealed by zircon U-Pb-Hf isotopes and geochemistry. *Precambrian Research*, 285, 299–314. <https://doi.org/10.1016/j.precamres>.
- Babinski, M., Chemale, F., Hartmann, L. A., Van Schmus, W. R., & Da Silva, L. C. 1996. Juvenile accretion at 750-700 Ma in southern Brazil. *Geology*, 24(5), 439–442. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<0439:JAAMIS>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<0439:JAAMIS>2.3.CO;2)
- Battisti, M. A. 2022. *Evolução geológica (800-560 Ma) do setor central Do Cinturão Dom Feliciano com base no estudo petrológico, geocronológico e de proveniência dos complexos Porongos, Várzea Do Capivarita e Passo Feio, RS*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Bitencourt, M. D. F. A. S. 1983. *GEOLOGIA , PETROLOGIA E ESTRUTURA DOS METAMORFITOS DA REGIÃO DE CAÇAPAVA DO SUL , RS*. UFRGS.
- Bortolotto, O. J. 1988. Metamorfismo Termal dos Mármore de Caçapava do Sul, RS. *Ciência e Natura*, 10, 25–48.
- Cerva-Alves, T., Hartmann, L. A., Remus, M. V.D., & Lana, C. 2020. Integrated ophiolite and arc evolution, southern Brasiliano Orogen. *Precambrian Research*, 341(February), 105648. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105648>
- Chemale, F., Hartmann, L.A. & Silva, L.C. Evolução tectônica do Bloco São Gabriel, RS. 1995. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38, 1994, Camboriú. *Boletim de Resumos Expandidos*. Camboriú, SBG, v.1, p. 626-627.
- Cherniak, D. J. 2000. Pb diffusion in rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139(2), 198–207. <https://doi.org/10.1007/PL00007671>
- Cherniak, D. J., & Watson, E. B. 2001. Pb diffusion in zircon. *Chemical Geology*, 172(1–2), 5–24. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00233-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00233-3)
- Cherniak, D. J. 1993. Lead diffusion in titanite and preliminary results on the effects of radiation damage on Pb transport. *Chemical Geology*, 110(1–3), 177–194. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90253-F](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90253-F)
- Cherniak, D. J., Lanford, W. A., & Ryerson, F. J. 1991. Lead diffusion in apatite and zircon using ion implantation and Rutherford Backscattering techniques.

*Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6), 1663–1673.  
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90137-T](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90137-T)

- Cioffi, C. R., Campos Neto, M. da C., Möller, A., & Rocha, B. C. 2019. Titanite petrochronology of the southern Brasília Orogen basement: Effects of retrograde net-transfer reactions on titanite trace element compositions. *Lithos*, 344–345, 393–408. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.06.035>
- Costa, E. O. da, Bitencourt, M. de F., Tennholm, T., Konopásek, J., & Moita, T. de F. 2021. P-T-D evolution of the southeast Passo Feio Complex and the meaning of the Caçapava Lineament, Dom Feliciano Belt, southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 112(July). <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103465>
- Cruz-Uribe, A. M., Feineman, M. D., Zack, T., & Jacob, D. E. 2018. Assessing trace element (dis)equilibrium and the application of single element thermometers in metamorphic rocks. *Lithos*, 314–315, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.05.007>
- Cui, X., Nabelek, P. I., & Liu, M. 2003. Reactive flow of mixed CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid and progress of calc-silicate reactions in contact metamorphic aureoles: Insights from two-dimensional numerical modelling. *Journal of Metamorphic Geology*, 21(7), 663–684. <https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2003.00475.x>
- Fernandes, L. A. D., Tommasi, A., & Porcher, C. C. 1992. Deformation patterns in the southern Brazilian branch of the Dom Feliciano Belt: A reappraisal. *Journal of South American Earth Sciences*, 5(1), 77–96. [https://doi.org/10.1016/0895-9811\(92\)90061-3](https://doi.org/10.1016/0895-9811(92)90061-3)
- Ferry, J. M. 1996. Prograde and retrograde fluid flow during contact metamorphism of siliceous carbonate rocks from the Ballachulish aureole, Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 124(3–4), 235–254. <https://doi.org/10.1007/s004100050189>.
- Fragoso-Cesar, A.R.S. 1991. *Tectônica de placas no Ciclo Brasileiro: As orogenias dos Cinturões Dom Feliciano e Ribeira no Rio Grande do Sul*. Tese de Doutorado. 362p. Curso de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Gao, X. Y., Zheng, Y. F., Chen, Y. X., & Guo, J. 2012. Geochemical and U-Pb age constraints on the occurrence of polygenetic titanites in UHP metagranite in the Dabie orogen. *Lithos*, (136–139), 93–108. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.03.020>
- Goulart, R.V., Remus, M.V.D., & Reis, R.S. 2013. Composição isotópica de Sr, C e O e geoquímica de ETR das rochas carbonáticas do Bloco São Gabriel, Rio

Grande do Sul. *Pesquisas Em Geociências*, 40(1), 75–97.  
<https://doi.org/10.22456/1807-9806.40831>

- Hartmann, L.A., Tindle, A. & Bitencourt, M.F.A.S. 1990. O metamorfismo de facies anfíbolito no complexo metamórfico Passo Feio, RS, com base em química dos minerais. *Pesquisas*, 17, 62–71.
- Hartmann, L. A., Leite, J. A. D., Da Silva, L. C., Remus, M. V.D., McNaughton, N. J., Groves, D. I., Fletcher, I. R., Santos, J. O. S., & Vasconcellos, M.A.Z. 2000. Advances in SHRIMP geochronology and their impact on understanding the tectonic and metallogenic evolution of southern Brazil. *Australian Journal of Earth Sciences*, 47(5), 829–844. <https://doi.org/10.1046/j.1440-0952.2000.00815.x>
- Hartmann, L. A., Philipp, R. P., Santos, J. O. S., & McNaughton, N. J. 2011. Time frame of 753-680Ma juvenile accretion during the São Gabriel orogeny, southern Brazilian Shield. *Gondwana Research*, 19(1), 84–99. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2010.05.001>
- Hartnady, M. I. H., Kirkland, C. L., Clark, C., Spaggiari, C. V., Smithies, R. H., Evans, N. J., & McDonald, B. J. 2019. Titanite dates crystallization: Slow Pb diffusion during super-solidus re-equilibration. *Journal of Metamorphic Geology*, 37(6), 823–838. <https://doi.org/10.1111/jmg.12489>
- Hayden, L. A., Watson, E. B., & Wark, D. A. 2008. A thermobarometer for sphene (titanite). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(4), 529–540. <https://doi.org/10.1007/s00410-007-0256-y>
- Henrichs, I.A., O’Sullivan, G., Chew, D.M., Mark, C., Babechuk, M.G., Mckenna, C. & Emo, R. 2018. The trace element and U-Pb systematics of metamorphic apatite. *Chemical Geology*, 483, 218–238.
- Hoerlle, G. 2021. *METASSOMATISMO POLIFÁSICO EM ROCHAS CARBONÁTICAS: EVOLUÇÃO E METALOGÊNESE DOS ESCARNITOS ASSOCIADOS À INTRUSÃO DO COMPLEXO GRANÍTICO CAÇAPAVA DO SUL (RS, BRASIL)*. Porto Alegre, 338p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Holder, R. M., & Hacker, B. R. 2019. Fluid-driven resetting of titanite following ultrahigh-temperature metamorphism in southern Madagascar. *Chemical Geology*, 504(November 2018), 38–52. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.11.017>.
- Jackson, S. E., Pearson, N. J., Griffin, W. L., & Belousova, E. A. 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in

situ U-Pb zircon geochronology. *Chemical Geology*.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.017>.

- Kinny, P.D., McNaughton, N.J., Fanning, C.M., Maas, R., 1994. 518 Ma Sphene (Titanite) from the Khan Pegmatite, Namibia, Southwest Africa: a potential ion-microprobe standard. *In: Abstract Presented at the 8th International Conference on Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology*. 1107(USGS; Circular): 171.
- Kirkland, C. L., Hollis, J., Danišik, M., Petersen, J., Evans, N. J., & McDonald, B. J. 2017. Apatite and titanite from the Karrat Group, Greenland; implications for charting the thermal evolution of crust from the U-Pb geochronology of common Pb bearing phases. *Precambrian Research*, 300(July), 107–120. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2017.07.033>
- Kohn, M. J. 2017. Titanite Petrochronology. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 83(1): 419–441. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.83.13>
- Kohn, M. J., & Corrie, S. L. 2011. Preserved Zr-temperatures and U-Pb ages in high-grade metamorphic titanite: Evidence for a static hot channel in the Himalayan orogen. *Earth and Planetary Science Letters*, 311(1–2): 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.09.008>
- Lana, C., Gonçalves, G. O., Mazoz, A., Buick, I., Kamo, S., Scholz, R., Wang, H., Moreira, H., Babinski, M., & Queiroga, G. 2022. Assessing the U-Pb, Sm-Nd and Sr-Sr Isotopic Compositions of the Sumé Apatite as a Reference Material for LA-ICP-MS Analysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 46(1): 71–95. <https://doi.org/10.1111/ggr.12413>
- Leite, J. A. D., Hartman, L. O. A., McNaughton, N. J., & Chemale, F. 1998. Shrimp u/pb zircon geochronology of neoproterozoic juvenile and crustal-reworked terranes in southernmost Brazil. *International Geology Review*, 40(8): 688–705. <https://doi.org/10.1080/00206819809465232>.
- Ludwig, K. R. 2003. User's manual for Isoplot 3.00, a geochronological toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center special publication*, 4. Components.
- Martello, F. L. 2005. *Estudo da trajetória PTT (pressão, temperatura e tempo) para a porção sul do Cinturão Metamórfico Passo Feio, Caçapava do Sul-RS*. Salão de Iniciação Científica (17.: 2005: Porto Alegre). Livro de resumos. Porto Alegre: UFRGS. <http://hdl.handle.net/10183/38065>.
- Mattinson, J. M. 1978. Age, origin, and thermal histories of some plutonic rocks from the Salinian block of California. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 67(3): 233–245. <https://doi.org/10.1007/BF00381451>

- Mezger, K., Rawnsley, C.M., Bohlen, S.R., Hanson, G.N. 1991. U–Pb garnet, sphene, monazite and rutile ages: implications for the duration of high-grade metamorphism and cooling histories, Adirondack Mts., New York. *Journal of Geology*. 99, 415–428.
- Moser, A. C., Hacker, B. R., Gehrels, G. E., Seward, G. G. E., Kylander-Clark, A. R. C., & Garber, J. M. 2022. Linking titanite U–Pb dates to coupled deformation and dissolution–reprecipitation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 177(3): 1–27. <https://doi.org/10.1007/s00410-022-01906-9>
- Nabelek, P. I., Labotka, T. C., O’Neil, J. R., & Papike, J. J. 1984. Contrasting fluid/rock interaction between the Notch Peak granitic intrusion and argillites and limestones in western Utah: evidence from stable isotopes and phase assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86(1): 25–34. <https://doi.org/10.1007/BF00373708>
- Nardi, L. V. S., & Bitencourt, M. F. 1989. Geologia, Petrologia E Geoquímica Do Complexo Granítico De Caçapava Do Sul, Rs. In *Revista Brasileira de Geociências*. 19(2): 153–169. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1989153169>
- Paterson, B. A., & Stephens, W. E. 1992. Kinetically induced compositional zoning in titanite: Implications for accessory-phase/melt partitioning of trace elements. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 109, 373–385.
- Percival, J. J., Konopásek, J., Anczkiewicz, R., Ganerød, M., Sláma, J., de Campos, R. S., & Bitencourt, M. de F. 2022. Tectono-Metamorphic Evolution of the Northern Dom Feliciano Belt Foreland, Santa Catarina, Brazil: Implications for Models of Subduction-Driven Orogenesis. *Tectonics*, 41(2). <https://doi.org/10.1029/2021TC007014>
- Pertille, J., Hartmann, L.A., Santos, J.O.S., Mcnaughton, N.J., Armstrong, R. 2017. Reconstructing the Cryogenian–Ediacaran evolution of the Porongos fold and thrust belt, Southern Brasiliano Orogen, based on Zircon U–Pb–Hf–O isotopes. *International Geology Review*. 59, 532–1560.
- 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*. 243-265.
- Rapa, G., Groppo, C., Rolfo, F., Petrelli, M., Mosca, P., & Perugini, D. 2017. Titanite-bearing calc-silicate rocks constrain timing, duration and magnitude of metamorphic CO<sub>2</sub> degassing in the Himalayan belt. *Lithos*, (292–293): 364–378. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2017.09.024>
- Remus, M.V.D., Dani, N., Gazzoni, C.P., Hoerlle, G. S., and Reis, R. S., 2011. Minério de Cu (Au) de alto teor em zonas de alteração clorítica em escarnitos

magnesianos de Caçapava do Sul, RS. *In: XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica; III Simpósio de Geoquímica Dos Países Do Mercosul*. Gramado. 1485–1488.

- 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 of South American Earth Sciences*, 13(3): 191–216. [https://doi.org/10.1016/S0895-9811\(00\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0895-9811(00)00017-1)
- Remus, M. V.D.; Massonne, H.-J.; Hartmann, L.A.; Theye, R.; Braetz, H. 2010. Garnet zonation and monazite ages as monitors of contrasting metamorphic evolution in the Brasiliano schist belts of southern Brazil. *45º Congresso Brasileiro de Geologia*.
- Ribeiro, M., 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. 127– 232.
- Romer, R. L. 2001. Lead incorporation during crystal growth and the misinterpretation of geochronological data from low-  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  metamorphic minerals. *Terra Nova*. 13, 258– 263.
- Santos, M. M., Lana, C., Scholz, R., Buick, I., Schmitz, M. D., Kamo, S. L., ... Wiedenbeck, M. 2017. A New Appraisal of Sri Lankan BB Zircon as a Reference Material for LA-ICP- MS U-Pb Geochronology and Lu-Hf Isotope Tracing. *Geostandards and Geoanalytical Research*. <https://doi.org/10.1111/ggr.12167>.
- Saalmann, K., Gerdes, A., Lahaye, Y., Hartmann, L. A., Remus, M. V.D., & Läufer, A. 2011. Multiple accretion at the eastern margin of the Rio de la Plata craton: The prolonged Brasiliano orogeny in southernmost Brazil. *International Journal of Earth Sciences*, 100(2): 355–378. <https://doi.org/10.1007/s00531-010-0564-8>
- Scott, D. J., & St-Onge, M. R. 1995. Constraints on Pb closure temperature in titanite based on rocks from the Ungava orogen, Canada: implications for U-Pb geochronology and P-T-t path determinations. *Geology*, 23(12): 1123–1126. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1995\)023<1123:COPCTI>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<1123:COPCTI>2.3.CO;2)
- Sláma, J., Košler, J., Condon, D. J., Crowley, J. L., Gerdes, A., Hanchar, J. M., Whitehouse, M. J. 2008. Plešovice zircon - A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chemical Geology*. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.11.005>
- Smith, M.P., Storey, C.D., Jeffries, T.E., Ryan, C. 2009. In Situ U–Pb and trace element analysis of accessory minerals in the Kiruna District, Norrbotten,

- Sweden: New Constraints on the timing and origin of mineralization. *Journal Petrology*.
- Song, Shiwei *et al.* 2019. In situ LA-ICP-MS U–Pb geochronology and trace element analysis of hydrothermal titanite from the giant zhuxi W (Cu) skarn deposit, south China. *Mineralium Deposita*. 54(4): 569–590.
- Souza, T.L. 2020. *GÊNESE DOS SERPENTINITOS E ESTEATITOS DO COMPLEXO PASSO FEIO (RS-BRASIL): EVIDÊNCIAS MINERALÓGICAS, GEOQUÍMICAS E ISOTÓPICAS*. Porto Alegre, 213p. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Stacey, J. S., & Kramers, J. D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(75\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(75)90088-6).
- Tera, F., Wasserburg, G.J. 1972. U–Th–Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks. *Earth Planetary Science Letter*. 14, 281–304.
- Thompson, J., Meffre, S., Maas, R., Kamenetsky, V., Kamenetsky, M., Goemann, K., Danyushevsky, L. 2016. Matrix effects in Pb/U measurements during LA-ICP-MS analysis of the mineral apatite. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(6), 1206–1215. <https://doi.org/10.1039/c6ja00048g>.
- Thomson, S. N., Gehrels, G. E., Ruiz, J., & Buchwaldt, R. 2012. Routine low-damage apatite U–Pb dating using laser ablation-multicollector- ICPMS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. <https://doi.org/10.1029/2011GC003928>.
- Tucker, R. D., Råheim, A., Krogh, T. E., & Corfu, F. 1987. Uranium-lead zircon and titanite ages from the northern portion of the Western Gneiss Region, south-central Norway. *Earth and Planetary Science Letters*, 81(2–3): 203–211. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(87\)90156-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90156-7).
- UFRGS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1998. *Projeto Caçapava do Sul: Mapeamento Geológico, escala 1:25.000*.
- Van Achterbergh, E., Ryan, C.G., Jackson, S.E. & Griffin, W.L. 2001. Data reduction software for LA-ICP-MS. *In: Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences: Principles and Applications*. *Mineralogical Association of Canada, Ottawa, ON, Canada*. (ed. Paul, J.S.): 239–243.
- Verts, L. A., Chamberlain, K. R., & Frost, C. D. 1996. U–Pb sphene dating of metamorphism: The importance of sphene growth in the contact aureole of the Red Mountain pluton, Laramie Mountains, Wyoming. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 125(2–3): 186–199. <https://doi.org/10.1007/s004100050215>

- Walters, J. B., Cruz-Urbe, A. M., Song, W. J., Gerbi, C., & Biela, K. 2022. Strengths and limitations of in situ U–Pb titanite petrochronology in polymetamorphic rocks: An example from western Maine, USA. *Journal of Metamorphic Geology*, 40(6): 1043–1066. <https://doi.org/10.1111/jmg.12657>
- Walters, J. B., & Kohn, M. J. 2017. Protracted thrusting followed by late rapid cooling of the Greater Himalayan Sequence, Annapurna Himalaya, Central Nepal: Insights from titanite petrochronology. *Journal of Metamorphic Geology*, 35(8): 897–917. <https://doi.org/10.1111/jmg.12260>
- Watson, E.B., Wark, D.A., Thomas, J.B. 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 151, 413–433.
- Webster, J.D., Piccoli, P.M. 2015. Magmatic apatite: a powerful, yet deceptive, mineral. *Elements*. 11(3): 177-182.
- Zhang, L. S., & Schärer, U. 1996. Inherited Pb components in magmatic titanite and their consequence for the interpretation of U-Pb ages. *Earth and Planetary Science Letters*, 138(1–4): 57–65. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(95\)00237-7](https://doi.org/10.1016/0012-821x(95)00237-7)
- Zhao, Y., Ao, W., Yan, J., Zhai, M., Zhang, H., Wang, Q., & Sun, Y. 2019. Paleozoic tectonothermal event in Mt. Dongbatu, Dunhuang terrane, southernmost Central Asian Orogenic Belt (CAOB): Implications for petrogenesis and geological evolution. *Lithos*, (326–327): 491–512. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.12.037>



## **CAPÍTULO II: ARTIGO CIENTÍFICO**

## COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO ARTIGO

Assunto Acknowledgement of receipt of your submitted article  
 De <em@editorialmanager.com>  
 Remetente <em.lithos.0.80208a.985a214e@editorialmanager.com>  
 Para Daniel da Rosa Madruga <daniel.madruga@ufrgs.br>  
 Responder para <support@elsevier.com>  
 Data 19/12/2022 16:28



Re: Titanite, apatite and zircon track polymetamorphism of calc-silicate rocks from 644 to 565 Ma in the Dom Feliciano Belt (South Brazil): insights and challenges for titanite petrochronology

by Daniel da Rosa Madruga; Marcus Vinicius Dornelles Remus; Guilherme Sonntag Hoerlle; Cristiano Lana; Norberto Dani  
 Regular Article

Dear M Madruga,

Your submission entitled "Titanite, apatite and zircon track polymetamorphism of calc-silicate rocks from 644 to 565 Ma in the Dom Feliciano Belt (South Brazil): insights and challenges for titanite petrochronology" (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://www.editorialmanager.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

This journal uses the Elsevier Article Transfer Service. This means that if an editor feels your manuscript is more suitable for an alternative journal, then you might be asked to consider transferring the manuscript to such a journal. The recommendation might be provided by a Journal Editor, a dedicated Scientific Managing Editor, a tool assisted recommendation, or a combination. For more details see the journal guide for authors.

#AU\_LITHOS#

To ensure this email reaches the intended recipient, please do not delete the above code

-----  
 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>)

**RESEARCH PAPER****To LITHOS****Titanite, apatite and zircon track polymetamorphism of calc-silicate rocks from 644 to 565 Ma in the Dom Feliciano Belt (South Brazil): insights and challenges for titanite petrochronology**

Authors:

Daniel da Rosa MADRUGA<sup>1</sup>Marcus Vinicius Dorneles REMUS<sup>1</sup>Guilherme Sonntag HOERLLE<sup>1</sup>Cristiano de Carvalho LANA<sup>2</sup>Norberto DANI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil

<sup>2</sup> Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brazil

Corresponding author:

Daniel da Rosa Madruga

Instituto de Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Av. Bento Gonçalves, 9500

Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

[daniel.madruga@ufrgs.br](mailto:daniel.madruga@ufrgs.br)

## ABSTRACT

Titanite has been used as a useful tracer for polymetamorphism and therefore being used in the understanding of the evolution of orogenic belts. As it is typically more reactive than commonly dated minerals (e.g., zircon, monazite) and despite absorbing significant amounts of inherited Pb, titanite potentially records different stages of metamorphic evolution. Furthermore, the combination of geochronology and Zr-in-titanite geothermometry has been widely used in petrochronology studies. However, the significance of ages and temperatures obtained on titanites is still widely debated. In this study we present U-Pb dating on titanite, zircon and apatite combined with Zr-in-titanite geothermometry of calc-silicate rocks from a polymetamorphic complex to discuss the effects of different metamorphic events on titanite populations. Geochronological, geochemical, and petrographic study was carried out in a metamorphic calc-silicate sequence of the Passo Feio Complex that was intruded by the Caçapava do Sul Granitic Complex (Central Dom Feliciano Belt, southern Brazil). The metamorphic complex records regional, contact, and hydrothermal metamorphism whereas the ages and conditions of metamorphism are still poorly constrained. The lower intercept of detrital zircons populations from a f-phl metamarl indicates an approximate range for the metamorphism in the Passo Feio Complex between 650 and 550 Ma that could be better defined from ages obtained in titanites. U-Pb analyses in more than one hundred titanite grains of a kfs-di schist resulted in four titanite populations. Two older populations with ages of  $644.5 \pm 2.1$  and  $618.8 \pm 1.5$  Ma were attributed to the regional metamorphism event ( $M_1$ ) with temperatures between 658 and 637 °C associated with the main collision of the Dom Feliciano Belt. The third population resulted in an age of  $587.9 \pm 1.4$  Ma with temperatures of ~630 °C attributed to contact metamorphism occurring during the crustal extension stage ( $M_2$ ). Furthermore, zircons from a syenogranite that intruded the calc-silicate sequence have an age of  $581.9 \pm 2.1$  Ma, which coincides with the post-collisional magmatism interval of ca. 600 and 560 Ma previously characterized in the region. The fourth and smallest population of titanites showed an age of  $565.5 \pm 3.4$  Ma, which coincides with the age of  $569.5 \pm 5.2$  Ma obtained in apatites from a di-phl metamarl, recording hydrothermal metamorphism ( $M_3$ ) at temperatures around 300 °C. We note that the temperatures of ~660 °C obtained by Zr-in-titanite in the younger grains (ca. 565 Ma) are not compatible with the temperature of the

hydrothermal event, reinforcing the hypothesis presented in previous studies that titanite geothermometry is mainly applicable for metamorphic events of amphibolite facies or higher. We conclude that titanites from polymetamorphic rocks can record different phases of a metamorphic complex. In addition, we emphasize that the combination of ages of titanites with geochronological data from other accessory minerals such as zircon and apatite can help to better define the events of contact metamorphism and hydrothermalism. Furthermore, we highlight that Zr-in-titanite temperatures must be carefully considered as hydrothermal events may affect U-Pb ratios but preserve Zr contents that correspond to prior higher temperature events.

**Keywords:** titanite; zircon; apatite; U-Pb geochronology; petrochronology; Dom Feliciano Belt

## INTRODUCTION

Geochronology of low-U minerals (e.g., titanite, apatite) in combination with geothermobarometry is essential in petrochronological approaches to metamorphic sequences (e.g., Kirkland et al., 2017; Rapa et al., 2017; Cioffi et al., 2019). The different closure temperatures (450-550 °C) of apatite (Cherniak et al., 1991; Cherniak and Watson, 2001) and up to 800 °C of titanite (Gao et al., 2012) (Mattinson, 1978: 450-500 °C; Mezger et al., 1991: 500-670 °C; Scott and St-Onge, 1995: > 680±20 °C; Zhang and Schärer, 1996: >712 °C; Kohn and Corrie, 2011: > 775 °C; Léo: Colocar essa parte na Discussion makes the combination of geochronological results of these minerals useful in studying the evolution and exhumation of metamorphic complexes. In particular, titanite as a petrochronometer allows the association of U-Pb age and crystallization temperature calculated from Zr contents (e.g., Hayden, 2008; Walters and Kohn, 2017). However, several factors (such as Pb diffusion), variations in U-Pb ratios and titanite morphology and their meaning in the interpretation of geochronological results are still under debate (e.g., Verts et al., 1996; Hartnady et al., 2019; Walters et al., 2022).

Calc-silicate rocks are commonly present in supracrustal units of Proterozoic orogenic belts and are the result of metamorphism of mixtures of carbonate and siliciclastic sedimentats (e.g., Campanha et al., 2019; Zhao et al., 2019; Percival et al., 2022). These sequences present relevant information about the depositional environment from characterization of the stable isotope geochemistry of the carbonate fraction (e.g., C, O and Sr) and the silicate fraction that provide information about the source areas through heavy mineral studies, for example zircon, apatite. Furthermore, decarbonation reactions and fluid flow commonly occur during metamorphism of impure carbonate rocks resulting in mass and heat transfer (e.g., Nabelek et al., 1984; Ferry, 1996; Cui et al., 2003). Therefore, these rocks potentially provide useful information for the study of orogenic belts based on depositional ages (e.g., detrital zircon; Gee et al., 2014; Li et al., 2018; Novo et al., 2018) and metamorphic ages (titanite, apatite; e.g., Schmitt et al., 2004; Kirkland et al., 2017; Rapa et al., 2017).

The Brasiliano-Pan-African orogenic cycle was responsible for the assembly of Western Gondwana, represented in southern Brazil by the Dom Feliciano Belt (Fig. 1a) (Fernandes et al., 1992; Chemale, 2000; Hartmann et al., 2000; Philipp et

al., 2016). The oblique collision of the Congo, Kalahari and Rio de La Plata Cratons resulted in the Dom Feliciano Belt, which evolved from rifting, drifting and amalgamation between 1.0 and 0.5 Ga (Fernandes et al., 1992; 1995; Chemale, 2000; Hartmann et al., 2007; Philipp et al., 2016). Inserted in the central portion of the Dom Feliciano Belt, the Passo Feio Complex (PFC) is composed of a metavolcano-sedimentary sequence, intruded by the Caçapava do Sul Granitic Complex (Fig. 1c). Contrasting proposals for the origin and evolution of the Passo Feio Complex indicate that the supracrustal cover may be a passive margin sequence (e.g., Fragoso-César, 1991; Philipp et al., 2021), a back-arc sequence (e.g., Fernandes et al., 1992; Almeida et al., 2012; Paim et al., 2014) or a foreland basin (e.g., Battisti, 2022). Furthermore, regional metamorphism attained amphibolite facies ( $M_1$ ) between 700 and 685 Ma (Remus et al., 2000; Costa et al., 2021) or between 650 Ma and 620 Ma (Remus et al., 2010) followed by synkinematic contact metamorphism ( $M_2$ ) between 578 and 562 Ma (Remus et al., 2000; Hoerlle, 2021; Costa et al., 2021). Therefore, pre-collisional sedimentation ages, metamorphic events and evolutionary models for the Passo Feio Complex are still widely debated (Hoerlle, 2021; Philipp et al., 2021; Costa et al., 2021; Battisti, 2022) and is fundamental for understanding the evolution of the Dom Feliciano Belt.

In this work, we present an integrated approach of titanite, apatite and zircon geochronological studies combined with Zr-in-titanite thermometry in calc-silicate rocks of the Passo Feio Complex to discuss the meaning of different ages and their implications for titanite petrochronology and for the evolution of the Passo Feio Complex. In addition, our findings contribute to the understanding of the genesis and evolution of the metamorphic complex and its implications for the dynamics of the Dom Feliciano Belt. Gondwana amalgamation can be thus better understood.

## **GEOLOGICAL SETTING**

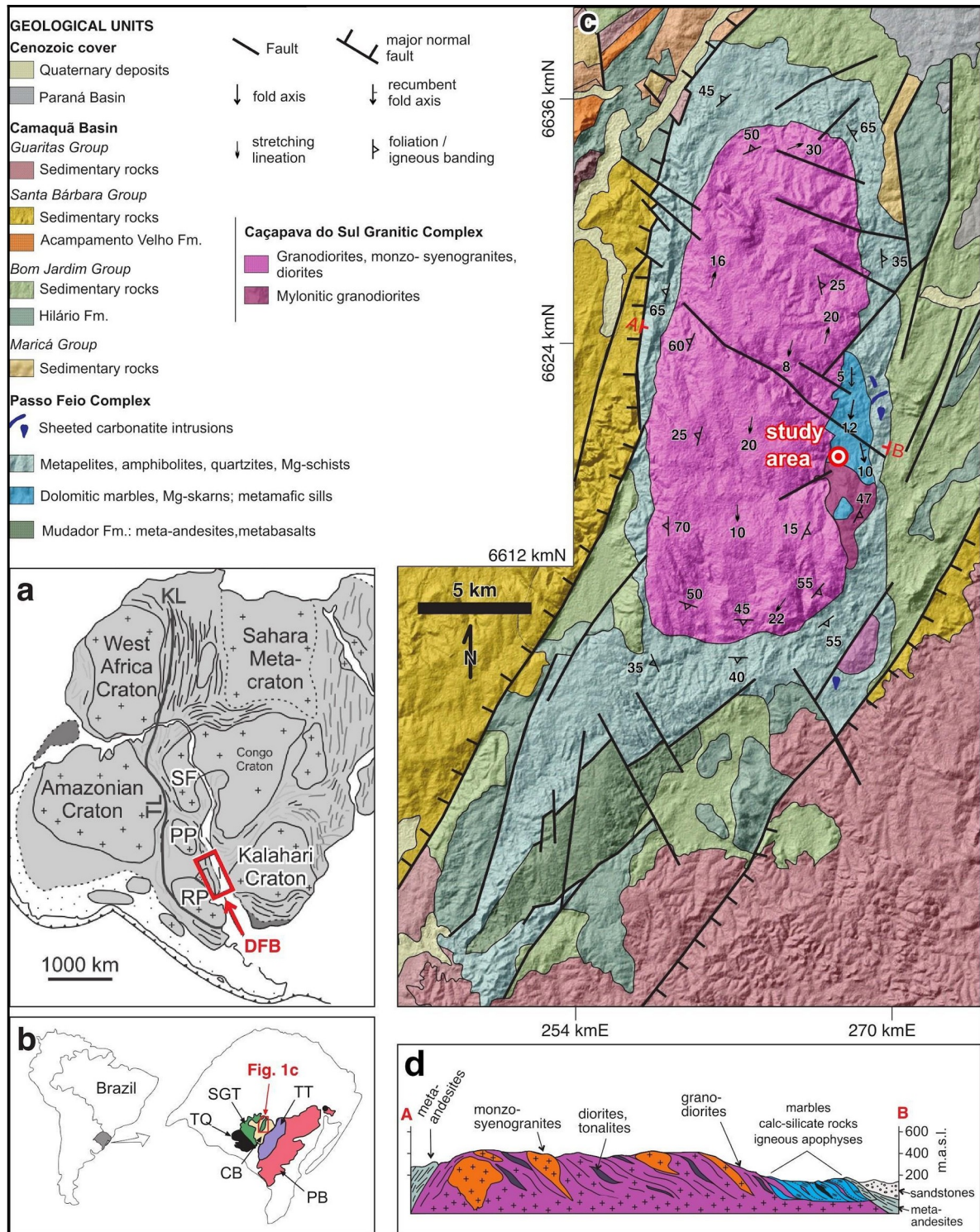
### **Dom Feliciano Belt**

The Dom Feliciano Belt extends along 1200 km of the Dom Feliciano-Kaoko-Gariép Orogenic System, which formed by the collision of the Kalahari and Rio de La Plata Cratons at the end of the Neoproterozoic in the western part of supercontinent Gondwana (Fernandes et al., 1992; Chemale et al., 1995; Alkmim et al., 2001; Silva et al., 2005; Hartmann et al., 2000; Konopásek et al., 2018). The Central Dom Feliciano Belt comprises three tectonic domains, the São Gabriel Terrane, the

Tijucas Terrane and the Pelotas Batholith, delimited by shear zones and geophysical discontinuities (Hartmann et al., 1999; Chemale 2000; Philipp et al., 2021).

The Passo Feio Complex is part of the São Gabriel Terrane in the westernmost block of the Central Dom Feliciano belt bounded to the east by the Rio de La Plata Craton (Fig. 1b). The result of the collision between the Kalahari and Rio de La Plata Cratons generated continental petrotectonic arc associations, one of them the São Gabriel Terrane, composed of metavolcano-sedimentary supracrustal sequences. In the eastern portion of the São Gabriel Terrane, where the Passo Feio Complex is located, these supracrustal sequences are metamorphosed from greenschist to amphibolite facies conditions and are intruded by calc-alkaline magmas, ophiolites and mafic and ultramafic metamorphic complexes (Chemale et al., 1995; Babinski et al., 1996; Hartmann et al., 2000, 2011; Saalman et al., 2005; Arena et al., 2016; Pertille et al., 2017; Cerva-Alves et al., 2020; Hoerlle et al., 2022). Furthermore, the São Gabriel Terrane has many Neoproterozoic granitic intrusions and is partly covered by the post-collisional volcano-sedimentary Camaquã Basin) (Fig. 1c).





**Figure 1: Location of the (a) Dom Feliciano Belt in SW-Gondwana (RP: Rio de la Plata Craton; PP: Paranapanema block, SF: São Francisco Craton; KL: Kandi lineament; TL: Transbrasiliano lineament); (b) São Gabriel Terrane (SGT) in the Sul-riograndense Shield (TT: Tijucas Terrane; PB: Pelotas Batholith; CB: Camaquã Basin; TQ: Taquarembó Craton) and (c) study area in the western portion of the Passo Feio Complex and (d) schematic cross-section along the Passo Feio Complex and Caçapava do Sul Granitic Complex. Modified from: UFRGS (1998), Porcher and Lopes (2000) and Hoerlle et al. (2022).**

## Passo Feio Complex

The Passo Feio Complex (PFC) is a metavolcano-sedimentary sequence with amphibolites, metavolcanoclastics, metapelites, metacarbonates and calc-silicate rocks intruded by the Caçapava do Sul Granitic Complex (Ribeiro et al., 1966; Bitencourt, 1983; Costa et al., 2021; Hoerlle et al., 2022). Detrital zircon from metasedimentary rocks revealed Archean, Paleoproterozoic and Neoproterozoic populations and indicated a maximum depositional age of 774 Ma (Table 1; Remus et al., 2000; Lopes et al., 2015; Souza, 2020).

The ages and nature of metamorphic events in the Passo Feio Complex are controversial and have been widely debated (Ribeiro et al., 1966; Bitencourt, 1983; Remus et al., 2000; Costa et al., 2021; Souza, 2020; Hoerlle, 2021; Battisti, 2022). Most studies indicate that the PFC records two main metamorphic events. The first ( $M_1$ ) varied from greenschist to amphibolite facies (staurolite zone) associated with regional metamorphism with a metamorphic peak estimated through geothermobarometry and thermodynamic modeling at 560 - 570 °C and 3.5 - 5.5 kbar (Bitencourt, 1983; Martello, 2005; Costa et al., 2021). Ages between 650 and 620 Ma obtained in monazite from pelitic schists were used to estimate the age of this regional metamorphic event ( $M_1$ ; Remus et al., 2010). A second metamorphic event ( $M_2$ ), associated with the intrusion of the Caçapava do Sul Granitic Complex, reached the upper amphibolite facies close to the contact with the granitic body (Leinz et al., 1941; Ribeiro et al., 1966; Ribeiro, 1970; Bortolotto, 1988; Remus et al., 2000, Hoerlle et al., 2022). The contact metamorphism associated with the granitic intrusion was separated into (i) a “dry” stage at ca. 578 Ma (LA-ICP-MS U-Pb in magmatic zircon and high-T skarn) and (ii) a fluid-driven metamorphic stage (i.e., hydrothermal metamorphism) at ca. 558 Ma recorded in recrystallized apatite and titanite from metamafic rocks in the eastern portion of the PFC (LA-ICP-MS U-Pb; Hoerlle, 2021; Hoerlle et al., 2022). The supracrustal association of the Passo Feio Complex has been interpreted as: (i) passive margin sequence (Fragoso-César, 1991; Philipp et al., 2021) or (ii) back-arc sequence (Fernandes et al., 1992) and more recently a (iii) foreland sequence (Battisti, 2022). The thickest exposures of metacarbonate rocks outcrop to the east of the Caçapava do Sul Granitic Complex (Fig. 1c, Fig. 1d) and are represented mainly by dolomitic marbles and to a lesser extent by calc-silicate rocks (Bortolotto, 1988; Goulart et al., 2013; Hoerlle, 2021). Results from  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  were used to suggest that the deposition of the

carbonate rocks occurred between 770 and 730 Ma (Goulart et al., 2013). The authors interpret that the deposition of carbonate rocks occurred after the end of the continental arc magmatism and before the São Gabriel orogeny, in a restricted environment. Syntectonic metamorphism and metasomatism resulted in prograde and retrograde calc-silicate assemblages (i.e., skarn) at different stages of emplacement of the Caçapava do Sul Granitic Complex (Hoerlle, 2021). Diopside and forsterite skarns (580 - 620 °C) were formed at lithological contacts and marble discontinuities from limited fluid infiltration at the early magmatic stage. Those metasomatites were followed by retrograde skarn and hydrothermal veins (280 - 300 °C) caused by aqueous fluid circulation during the cooling and uplift of the granitic complex (Hoerlle, 2021).

**Table 1**

Summary of geochronology data available for the Passo Feio Complex and Caçapava do Sul Granitic Complex.. <sup>1</sup>: upper intercept. <sup>2</sup>: lower intercept. UTM coordinates' datum: SIRGAS 2000 zone 22S (n.a. = not available).

Reference	Dating	Lithology	Sample	Ages (Ma)	Coordinates		
					UTM E (m)	UTM S (m)	
Sartori and Kawashita, 1985	Rb-Sr	whole rock	leucocratic granites and granodiorites	552±4	n.a.	n.a.	
Soliani Jr, 1986	K-Ar	muscovite	quartzite	ESJ-MF-50	556±9	n.a.	n.a.
Nardi and Bitencourt, 1989 (after Sartori and Kawashita, 1985)	Rb-Sr	whole rock	leucocratic granites	CGC	548,8±1.8	n.a.	n.a.
Remus et al., 1996	U-Pb SHRIMP	zircon	biotite orthogneiss	ACQUA	<sup>1</sup> 2448±7 <sup>2</sup> 540	n.a.	n.a.
Leite et al., 1998	U-Pb SHRIMP	zircon	granite apophysis in dolomitic marble	6	561±6; 540±11	26977 9	661781 5
Remus et al., 2000	U-Pb SHRIMP	zircon	albite-muscovite-chlorite schist, with minor tourmaline, pyrite, magnetite, and carbonate	CERR-wr	2,755±9; 2,468±22 2,053±46; 908-774 674-560	25865 0	663155 0
		zircon (rim)	albite-muscovite-chlorite schist		685±8		
		zircon	biotite granite		562±8		
Tickyj et al., 2004	U-Th-Pb EMPA	monazite	staurolite-biotite schist	4, 5, 6, 7, 8	510±68	26988 6	661036 9
Remus et al., 2010	U-Pb LA-ICP-MS	monazite	staurolite-garnet-bt schist		650 a 620		
Lopes et al.,	U-Pb LA-	zircon	chlorite-muscovite phyllite	PF-01	3,633±46; 1,197±13	25486	660653

						7	3
			chlorite-muscovite phyllite with millimeter-thick sand layers	PF-02	3,637±10; 1,728±22	25570 7	660302 3
2015	ICP-MS		chlorite-muscovite phyllite	PF-09	3,377±8; 1,104±7	26262 3	663759 4
	U-Pb SHRIMP		garnet-staurolite-muscovite-biotite schist	PF-03	3,054±10; 803±43	26492 0	660704 3
Cerva-alves et al., 2017	U-Pb LA-ICP-MS	zircon	white beforosite dikes hosted in deformed tabular units concordant with the host rock schistosity.	TA-19	603.2±4.5	26970 1	6621511
			chloritite	PF11	1,598±14	25930 4	6630180
			magnesian schist	PF20	2,4-2,2; 1,5-1,2; 610-580	26922 8	6612858
Souza 2020	U-Pb LA-ICP-MS	zircon	pelitic Schist	PF21	2,480±19	25807 4	6622176
			ortho amphibolite	PF21A	2,4-2,0; 1,6; 610-580	25787 1	6622085
				PF21B	2,4-2,0; 1,5-1,6	25793 8	6622122
			para amphibolite	PF21C	774±20	25798 3	6621918
		zircon	mafic-felsic dyke in a dyke swarm metamorphosed at low grade	AP-01	578±3.5	26247 6	6638705
		titanite	mafic apophysis with actinolite, biotite, K-feldspar, plagioclase and quartz with titanite, apatite, pyrite	AT-Z-01	556.1±2.9	26843 4	6616677
Hoerlle 2021	U-Pb LA-ICP-MS	apatite	mafic apophyses composed of phlogopite, actinolite, plagioclase and apatite as main accessory phase.	AT-Z-02	557.8±3.4	26842 6	6616668
				AT-Z-03	557.0±4.9	26841 4	6616680
		zircon	biotite-hornblende granodiorite	DB-G2Z	578±4.7	26756 1	6616660
	U-Pb LA-ICP-MS	zircon	metavolcanic with kfs porphyroclasts and bt-rich layers	MF-174A	580±0.7	26006 8	6632226
Batistti 2022			acid metavolcanic weakly-deformed	MF-175A	580±1.6	26001 7	6633605
	Lu-Hf	garnet-whole-rock	msc-grt-st-bt-pl-qz schist	BD03	571±13	26487 8	6607296

## SAMPLING AND ANALYTICAL METHODS

Sample collection was carried out in the Mangueirão quarry (study area in Fig. 1c) that has the best and largest exposures of calc-silicate rocks in the Passo Feio

Complex. Sampling was conducted to obtain representative samples of the different lithologies of the calc-silicate sequence and intercalated igneous apophyses. Fourteen samples were collected for petrographic analysis, mineral chemistry, litho geochemistry and zircon, titanite and apatite grain separation for U-Pb dating. Twelve thin sections were prepared and examined using a LEICA DM750P binocular microscope and modal quantification was performed by point counting (400 points per thin section). Zircon, apatite and titanite concentrates were prepared in the Laboratory of Sample Preparation of the Institute of Geosciences (IGEO-UFRGS) using jaw crusher, mill, sieve, Frantz magnetic separator and dense liquids. The grains were then manually separated under a LEICA S6 D binocular microscope and mounted on epoxy disks.

Eleven representative samples were analyzed (Table 2) for major, minor ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) and selected trace elements (Y, Pb, Ni, Cu, Sr, Zr, Zn, Nb, Rb, Cr, Ba) with a Rigaku RIX 2000 X-ray fluorescence spectrometer at the X-Ray Fluorescence Laboratory (FRX-UFRGS). Total iron is reported as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . FeO was estimated as  $0.8998\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Loss on ignition (LOI) was determined by weighing the difference after ignition at  $450^\circ\text{C}$  and  $1000^\circ\text{C}$ . Analysis accuracy is reported at 2 standard deviations based on ten analyses of the SCO geostandard before and after the analyses.

The internal structure of zircon and apatite crystals was observed through cathodoluminescence (CL) imaging with a JEOL JSM-6610LV scanning electron microscope (DEGEO-UFOP). Titanite was described through back-scattered electron (BSE) imaging during electron microprobe analyses using a CAMECA SXFive. LA-ICP-MS U-Pb isotope analyses of zircon, apatite, titanite and garnet were performed at the Isotopic Geochemistry Laboratory of the Federal University of Ouro Preto (IGL-UFOP). Zircon grains were analyzed using a ThermoScientific Element 2 (SF) ICP-MS coupled to a CETAC LSX-213 G2+ laser system. The calibration of the zircon analyses included the GJ-1 (Jackson et al., 2004) with the additional Plešovice (Sláma et al., 2008) and Blue Berry (Santos et al., 2017) standards. Titanite and apatite analyses were performed using a Neptune MC-ICP-MS coupled to a 193 Photonmachines laser ablation system. The titanite and apatite analyses were calibrated using the NIST SRM 612 glass reference material (Pearce et al., 1997). The BLR-1 (Aleinikoff et al., 2007), KHAN (Kinny et al., 1994), Mount Painter and MKED (Spandler et al., 2016) were used as secondary standards for titanite, while

401 (Thompson et al., 2016), Madagascar (Thomson et al., 2012) and SUMÉ (Lana et al., 2021) were used for apatite. Saturn software for laser ablation was used to reduce zircon, titanite and apatite data (Silva et al., 2022). Calculated ages, concordia and Tera-Wasserburg diagrams were obtained using Isoplot 3.0 (Ludwig, 2003) and the errors are reported in  $2\sigma$ . The calculated ages of titanite and apatite are the smallest intercept of regressions anchored through the  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratio of crustal lead at the estimated time of formation of titanite and apatite (i.e.,  $\text{Pbc}$ ), as defined by Stacey and Kramers (1975) on the Tera-Wasserburg diagram. Geochronology results are presented in Tables S1, S2 and S3.

Electron microprobe analyses of titanite were performed using a CAMECA SXFive electron microprobe (EMPA) at the Electron Microprobe Laboratory of Universidade Federal do Rio Grande do Sul (EML-UFRGS). The analyses were carried out under two distinct analytical conditions: one at 15 kV and 20 nA for the acquisition of Si, Ca, Ti, Al, Fe and F; and a second at 20 kV and 200 nA for the acquisition of Zr. The standards used were diopside for Ca, hematite for Fe, sanidine for Al and Si, fluorite for F, rutile for Ti and zircon for Zr. Counting time at the peak was 20 s for all elements, with the exception of Zr that was obtained using four spectrometers simultaneously, using PET and LPET crystal, with a counting time of 300 s and half for each background, allowing for the detection limits of  $\sim 30$  ppm. EMPA results are reported in Table S4. Abbreviations for minerals and end members used in the text, figures and tables follow Whitney and Evans (2010). For simplification purposes and to avoid long metamorphic rock names, we opted to use only the two most abundant silicate phases in the prefix (e.g., fo-phl metamarl, di-phl metamarl, kfs-di schist).

## RESULTS

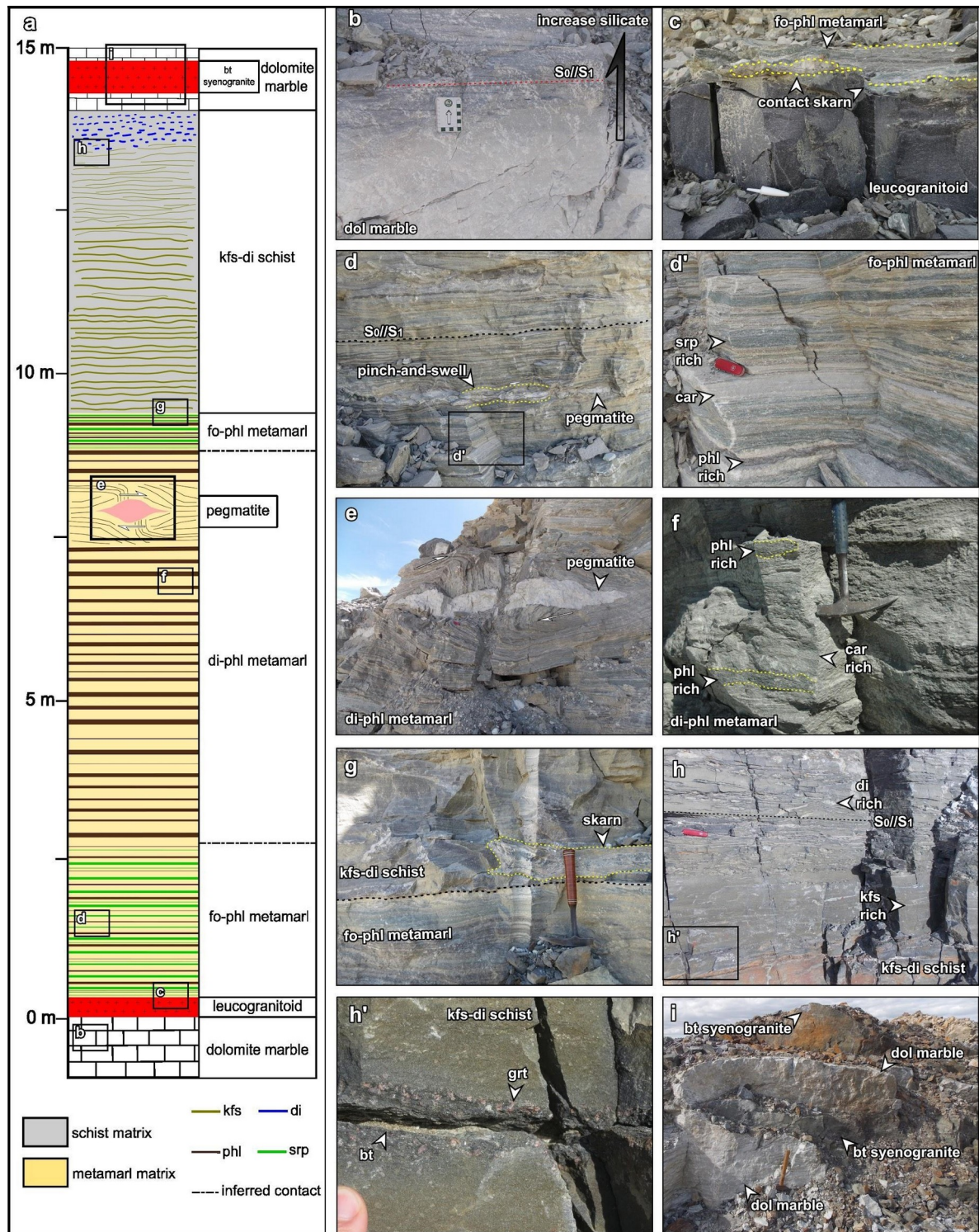
### Field Relationships

The metamorphosed calc-silicate rocks and associated tabular intrusions occur as a sub-horizontal sequence of approximately 15 m thick between layers of dolomitic marble (Fig. 2a-b). The marble at the base of the sequence shows an upward gradation of massive and white to light-gray and banded marbles caused by a gradual increase in the silicate content (Fig. 2b). A medium-grained leucogranite of approximate thickness between 30 and 40 cm intruded parallel to the  $S_1$  metamorphic foliation between dolomitic marbles and fo-phl metamarls (Fig. 2c). The

lower and upper limits of the intrusion show reaction borders of varying thickness (~3 to 10 cm) composed of coarse-grained diopside and phlogopite (i.e., exoskarns). Similarly, the intrusion shows leucocratic fine-grained reaction borders (3 to 4 cm thick; i.e., endoskarn).

A layer of fo-phl metamarl of nearly 2 m thick occurs above the intrusion. Banding is marked by the intercalation of carbonate + forsterite-rich layers (partially to fully serpentized) and phlogopite-rich layers (Fig. 2d-d'). The proportion of silicate-rich layers abruptly increases resulting in a dark-brown calc-silicate rock (di-phl metamarl) approximately 5 m thick. This lithology shows centimetric layers of carbonate + phlogopite and intercalated millimetric layers of diopside (Fig. 2e, Fig. 2f). The preferred orientation of the micas defines a sub-horizontal foliation. A synkinematic pegmatite intrusion of approximately 3.0 x 1.5 m intruded the axial plane of a recumbent fold (Fig. 2e). The pegmatite is bordered by thick biotite aggregates. The di-phl metamarl is followed by another fo-phl metamarl layer (Fig. 2a). Above the upper fo-phl metamarl, a dark-gray kfs-di schist composed of diopside + K-feldspar + biotite ± plagioclase ± quartz has variable contents of disseminated iron sulfides (Fig. 2g, Fig. 2h). The lower portion of the kfs-di schist is medium grained, has light gray color and is strongly foliated (Fig. 3g) whereas the upper portion shows finer granulation, dark-gray color and a massive appearance in the field. The upper portion shows localized levels with coarse garnet grains in a bt-kfs matrix bordering fractures (Fig. 2h') and sulfides are more abundant. The uppermost portion of the profile is bounded by a bt-syenogranite intrusion (Fig. 2i) followed by a thick and continuous impure dolomitic marble layer (>20 m thick).





**Figure 2: Field characteristics of the studied calc-silicate sequence. (a) Schematic profile of the studied sequence; (b) pure (white) to impure (light-gray) dolomitic marble with  $S_0/S_1$  marked by silicate-rich layers; (c) syenogranite sill and skarns in contact with fo-phl metamarl; (d) fo-phl metamarl and pegmatite intrusion (pinch-and-swell) parallel to  $S_0$  and  $S_1$ ; (d') compositional banding in the fo-phl metamarl; (e) synkinematic pegmatite (dextral) in di-phl metamarl; (f) alternating phl- and di-car- rich bands in di-phl metamarl; (g) upper contact of the fo-phl metamarl with the lower portion of the kfs-d-schist and a reaction skarn in the contact between the two layers; (h) upper portion of kfs-di schist with di- and kfs-rich bands parallel to  $S_0$  and  $S_1$ ; (h') granoblastic garnet in phl-kfs matrix bordering a fracture within the**



kfs-di schist; (i) bt-syenogranite intrusion. Bt: biotite; car: carbonate; di: diopside; dol: dolomite; fo: forsterite; grt: garnet; kfs: K-feldspar; phl: phlogopite; srp: serpentine.

## Petrography and Lithochemistry

### Fo-phl metamarl

The fo-phl metamarl is composed of serpentinized olivine (19% to 22%) + phlogopite (31% to 33%) ± diopside and tremolite (~1.5%) in a predominantly dolomitic carbonate matrix (Table 3). Compositional banding is defined by variations in the amounts of serpentine and phlogopite. The phlogopite-rich bands have lepidoblastic texture; micas define a metamorphic foliation ( $S_1$ ), which is parallel to the compositional banding ( $S_0$ ) (Fig. 3a). The carbonate matrix is granoblastic and carbonates are preferentially oriented along  $S_1$ . Zircon is the only identified accessory mineral and occurs in the silicate-rich bands, mainly as inclusions in phlogopite (see details in section 4.3.1). The fo-phl metamarl is predominantly composed of CaO, MgO and SiO<sub>2</sub> (see whole-rock composition in Table 2)

### Di-phl metamarl

Di-phl metamarl is characterized by lobate textures in carbonate grains (19% to 24%) and millimeter-sized phlogopite (42% to 45%), diopside (28% to 35%) ± tremolite (2% to 3%) (Table 3). Tremolite has serrated grain boundaries and partially replaces diopside (Fig. 3b). The orientation of the phlogopite marks the  $S_1$  foliation. Diopside forms aggregates and has sharp grain boundaries with the phlogopite and lobate with the carbonates. The carbonate matrix is predominantly interlobate granoblastic (Fig. 3c). Apatite is the main accessory mineral and occurs mainly as micrometric and rounded inclusions in tremolite and has been separated for geochronological analyses. Lithochemical analyses indicate an increase in SiO<sub>2</sub> contents and a reduction in CaO and MgO in relation to the fo-phl metamarl unit (Table 2).

### Kfs-di schist

The kfs-di schists are composed of diopside + K-feldspar + biotite ± tremolite ± titanite ± apatite and disseminated pyrrhotite intercalated with quartzo-feldspathic bands. At the lower portions of the kfs-di schist layer, the quartzo-feldspathic bands show flaser texture and the grain boundaries are lobate to serrated (Fig. 3d).

Towards the top, the quartzo-feldspathic bands have predominantly polygonal and locally lobate contacts (Fig. 4e). The diopside-rich bands in the lower portion have crystals of varying sizes (0.2 to 4 mm, Fig. 4f), whereas in the upper portion the diopside aggregates are nearly equidimensional (~0.5 mm, Fig. 4g). A sample from the lower portion shows bands rich in tremolite alternating with bands rich in K-feldspar and biotite (Fig. 3h). In both portions, the diopside-rich bands have predominantly sharp contacts with the K-feldspar-rich bands and with biotite, and irregular contacts with amphiboles. The lower portion has more plagioclase than the upper portion, showing strong sericitization and is associated with bands rich in K-feldspar (Fig. 3i). Pyrrhotite from kfs-di schist is disseminated in the rock matrix or occur as inclusions in all minerals, typically with irregular contacts. Titanite has dimensions between 70  $\mu\text{m}$  and 300  $\mu\text{m}$ , varying in wedge-shaped to anhedral granular crystals, present mainly in bands rich in K-feldspar, also occurring in portions rich in diopside. Inclusions in titanite are essentially biotite, but apatite and sulfides also occur. Most wedge-shaped titanite grains are oriented according to the  $S_1$  foliation, showing sharp contacts with K-feldspar, diopside and biotite (Fig. 3j). Chemical analyses of whole rocks shows increasing  $\text{SiO}_2$  contents, decreasing CaO and an abrupt increase in Cu contents from the bottom to the top of the kfs-di schist layer (see Table 2).

#### Bt-syenogranite

The biotite-syenogranite exhibits fine to medium inequigranular texture and is composed of quartz + K-feldspar + biotite + plagioclase  $\pm$  chlorite (replacing biotite). The dimensions of the crystals vary between 0.2 and 1 mm (Fig. 3k). Sericite replaces partially to totally the plagioclase and chlorite the biotite (Fig. 3l). Whole rock chemical analyses shows medium to high K calc-alkaline affinity (Table 2). Apatite and zircon are the main accessory minerals, and both are preferentially included in plagioclase and K-feldspar (see section 4.3.4 for further zircon characterization).

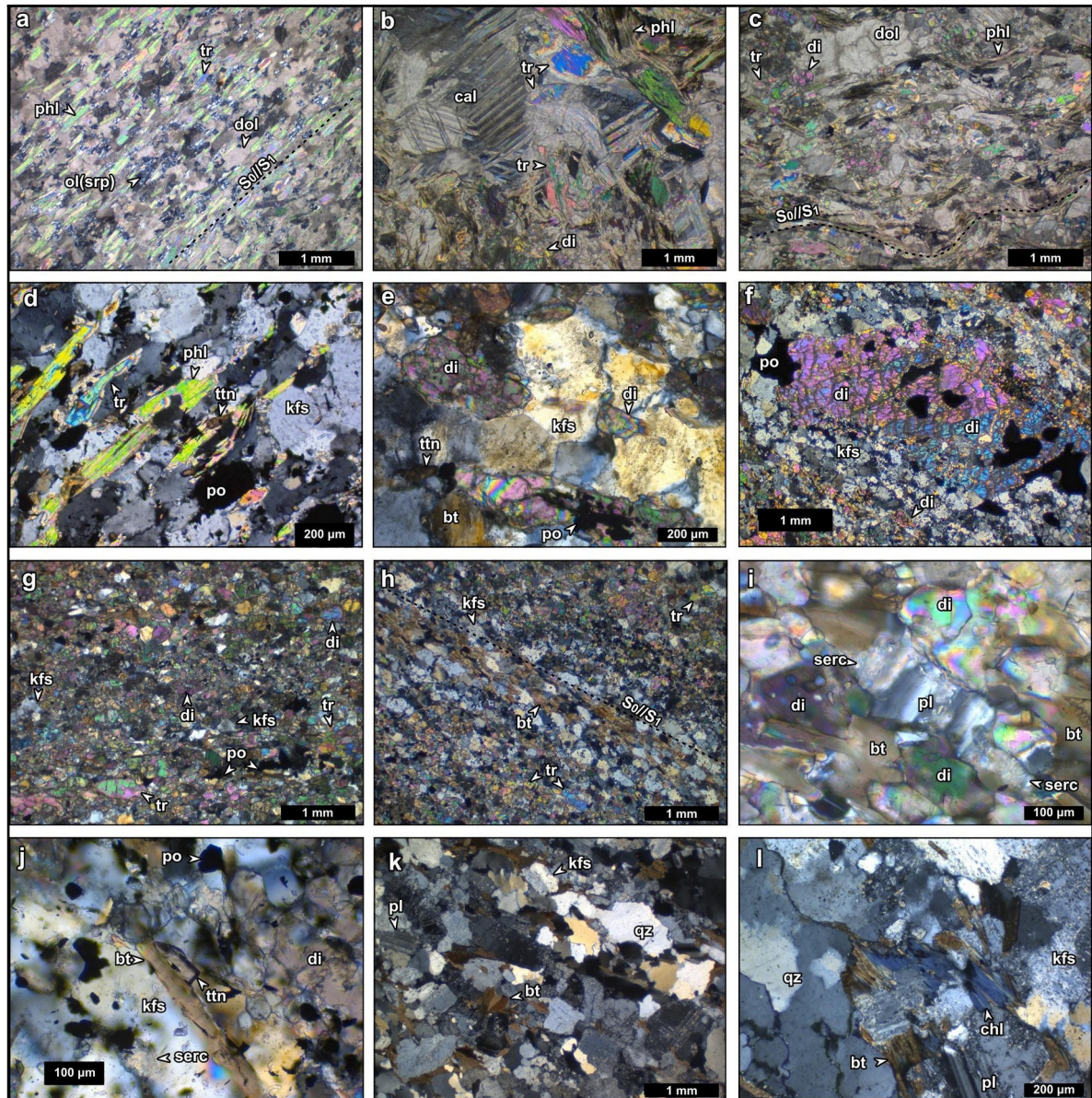
**Table 2**

X-ray fluorescence whole-rock analyses of calc-silicate rocks and associated intrusions.

Rock type	<u>Dol marble</u>		<u>Bt-syenogranite</u>		<u>Fo-phl metamarl</u>		<u>Di-phl metamarl</u>		<u>Kfs-di schist</u>		
Sample	MP-A	MP-B	MP-GRA	M1-AB	MP-EF1	MP-EF2	MP-H	MP-G	MP-K	MP-L	DB-GRT-02
$\text{SiO}_2$	nd	nd	71.36	69.69	18.31	13.96	27.55	55.36	57.4	38.68	57.78

									12.8			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nd	nd	12.23	12.3	3.43	2.8	8.04	10.81	7	12.69	13.05	
TiO <sub>2</sub>	nd	nd	0.37	0.49	0.19	0.18	0.33	0.43	0.53	0.59	0.56	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.15	2.77	3.58	1.47	1.91	3.18	4.71	8.56	11.68	10.35	
MnO	0.02	0.03	0.04	0.05	0.03	0.05	0.04	0.04	0.09	0.71	0.37	
MgO	25.06	25.73	1.69	2.42	23.8	16.13	19.47	9.95	6.06	13.04	4.85	
CaO	29.53	32.07	2.5	1.95	25.9	36.2	21.86	8.56	1.9	11.45	1.71	
Na <sub>2</sub> O	nd	nd	4.13	3.84	nd	nd	nd	0.81	1.26	0.74	0.6	
K <sub>2</sub> O	0.01	0.03	4.1	4.37	2.14	2.17	4.67	6.79	7.58	5.4	8.98	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	nd	nd	0.1	0.12	0.03	0.02	0.06	0.24	0.36	0.24	0.35	
LOI	45.3	42	0.7	1.2	24.7	26.59	14.8	2.3	3.4	4.8	1.4	
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	
FeO	0.07	0.13	2.49	3.22	1.32	1.72	2.86	4.24	7.7	10.51	9.31	
FeO/MgO		0.01	1.47	1.33	0.06	0.11	0.15	0.43	1.27	0.81	1.92	
									37.8			
Mg#	99.63	99.33	34.43	36.78	93.3	87.91	84.05	64.52	6	49	28.74	
A/NK			1.49	1.5				1.42	1.46	2.07	1.36	
A/CNK			1.14	1.21				0.67	1.2	0.72	1.16	
												LQ (mg/kg)
Y	<LQ	<LQ	15.6	11.6	11.5	14	13.1	20.4	37.7	40.6	41.8	7.42
Pb	<LQ	<LQ	24.2	22	<LQ	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	19.22
Ni	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0	<LQ	57.8	50.2	<LQ	<LQ	49.96
									281.			
Cu	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0	<LQ	95.6	4	<LQ	<LQ	35.17
Sr	43.7	44.2	446.4	472.1	49.3	38	54.9	100.4	64.6	69.7	65.8	7.68
Zn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	25	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	296.3
Zr	8	10.5	214.6	192.6	45.9	40	63.7	82.7	95.6	69.9	93.3	7.68
Nb	<LQ	<LQ	8	9.4	<LQ	8	<LQ	<LQ	<LQ	7.6	7	6.89
									156.			
Rb	<LQ	<LQ	68.8	75.3	43.6	36	64.7	101.2	4	156.4	183.9	20.04
Cr	<LQ	<LQ	35.6	25.9	<LQ	15	24	111.3	86.5	86.5	103.6	19.56
									472.			
Ba	<LQ	<LQ	1602.6	2073.2	<LQ	81	<LQ	446.8	8	472.8	699.7	320.4 3





**Figure 3: Representative microstructures of the studied lithologies (a) fo-phl metamarl, lobate contacts between serp (ol) and dol; phi orientation marking  $S_0/S_1$ ; (b) di-phl metamarl with tr reacting with cal and di; (c) di-phl metamarl, phi defining the deformed  $S_0/S_1$  and tr associated with the di; (d) lower portion of kfs-di schist, inclusions of po in kfs; serrated contacts between kfs grains and straight between phi and tr, ttn associated with phi; (e) polygonal contacts between kfs with associated di, bt and ttn and inclusion of po in the d in the upper kfs-di schist; (f) inclusion of po in di porphyroblast in a band rich in kfs and po, lower kfs-di schist; (g) lower kfs-di schist matrix showing equidimensional di aggregates; (h) kfs + phi rich band ( $S_0/S_1$ ) alternating with tr-rich bands in the lower kfs-dischist; (i) serc replacing pl associated with di and bt, lower kfs-di schist; (j) ttn in contact with bt at the boundary between bands rich in kfs and di, upper kfs-di schist; (k) bt between pl and kfs in bt-syenogranite; (l) bt(chl) between polycrystalline qz, sercitized kfs and pl; bt-syenogranite. Bt: biotite; cal: calcite; chl: chlorite; di: diopside; dol: dolomite; kfs: K-feldspar; ol: olivine; phi: phlogopite; pl: plagioclase; po: pyrrhotite; qz: quartz; serc: sericite; srp: serpentine; tr:**

tremolite; ttn: titanite (all images in crossed polarized light; XPL).

## U-Pb Geochronology

### Fo-phl metamarl detrital zircon

The fo-phl metamarl zircons are light-brown in color, with grains measuring around 0.30 mm, subrounded and typically zoned. Many grains ( $n = 118$ ) were analyzed and 38 resulted in concordant ages of 3.2 Ga, 2.4 Ga, 2.1 Ga and 1.4 Ga. Major age peaks are 2.1 Ga and 2.4 Ga and two smaller peaks are 1.4 Ga and 3.2 Ga (Fig. 4a). The scattering of discordant grains in the concordia diagram forms straight lines from the ages of 2.4 Ga and 3.2 Ga that have a lower intercept poorly constrained from 550 to 650 Ma.

### Di-phl metamarl metamorphic apatite

The analyzed apatite grains of the di-phl metamarl have dimensions between 50 and 120  $\mu\text{m}$  approximately. Grains are subrounded, translucent, varying from colorless to light yellow in color under the microscope. Analysis of 60 grains resulted in a 46-point array with a lower intercept in the Tera-Wasserburg diagram at  $569.5 \pm 5.2$  Ma (Fig. 5). Fourteen analyses plot outside the regression line. The upper intercept is defined by a crustal lead  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratio at the time of apatite formation (i.e. Pbc) of Stacey and Kramers (1975).

### Kfs-di schist metamorphic titanite

The titanite grains analyzed from the kfs-di schist are dark brown in color, some light brown and few yellow. They have prismatic habit, and many grains have biotite inclusions. The dimensions vary from 200 to 600  $\mu\text{m}$  at the bottom and from 70 to 150  $\mu\text{m}$  at the top of the unit. The analyses ( $n = 97$ ) resulted in four age populations defined by lower intercepts at the Tera-Wasserburg diagram (Fig. 6a): (i)  $644.5 \pm 2.1$  Ma ( $n = 17$ ; MSWD=0.91); (ii)  $618.8 \pm 1.5$  Ma ( $n = 41$ , MSWD = 1.7); (iii)  $587.9 \pm 1.4$  Ma ( $n = 33$ ; MSWD = 0.17); and (iv)  $565.5 \pm 3.4$  Ma ( $n = 6$ ; MSWD = 0.99). Another 11 grains are not aligned with the populations above, probably due to the effect of mixture between distinct zones in the grains during the analyses. Nine analyses were discarded due to signal error, possibly due to the presence of inclusions and fractures in the grains.



## Bt-syenogranite magmatic and inherited zircon

Zircons from the bt-syenogranite have dimensions between 0.2 mm and 0.6 mm and show predominantly light brown color. Zircon grains are mostly euhedral and zoned, many fractured and metamict. The analysis of 48 grains resulted in 16 concordant ages, where 10 analyses (2 with core and border analyses) form a magmatic population aged  $581.9 \pm 2.1$  Ma (Fig. 4b); 5 concordant grains with inherited ages of 602 Ma, 636 Ma, 669 Ma, 1.4 Ga and 3.2 Ga (Fig. 4b). One concordant grain yielded a younger age of  $567.9 \pm 5.1$  Ma (Fig. 4b).

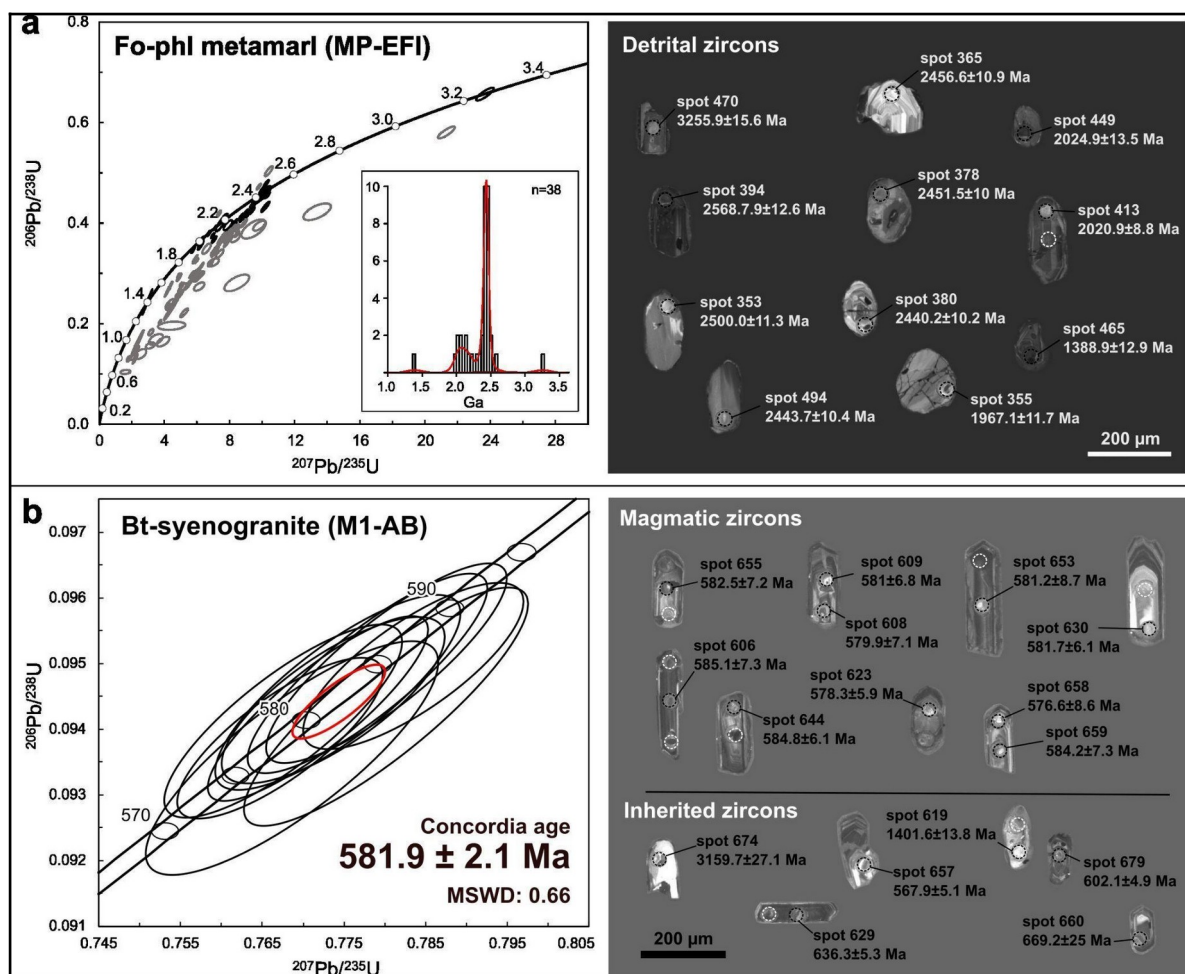


Figure 4: Concordia diagrams and selected cathodoluminescence (CL) images of zircons from (a) fo-phl metamarl (inlet: KDE plot of zircon grains with >90% of concordance corresponding to black ellipses in the concordia diagram) and (b) bt-syenogranite (black circles in CL images = concordant ages; white circles = discordant ages); all data-point ellipses are  $2\sigma$

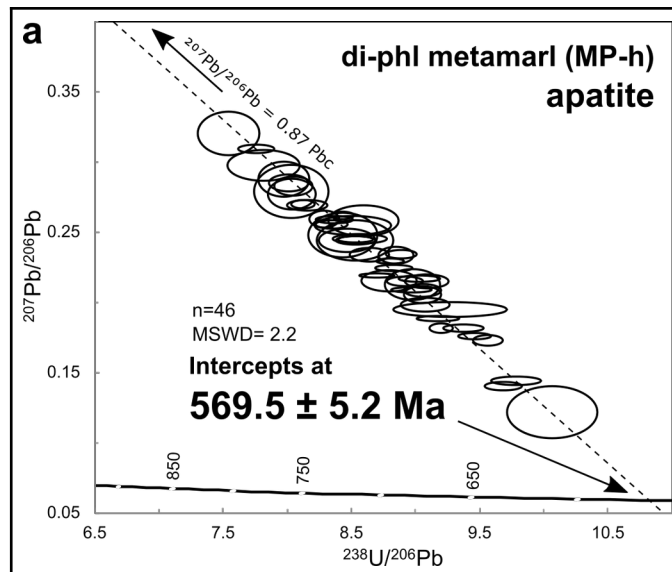


Figure 5: Tera-Wasserburg diagram for apatite grains of the di-phl metamarl; all data-point ellipses are  $2\sigma$ .

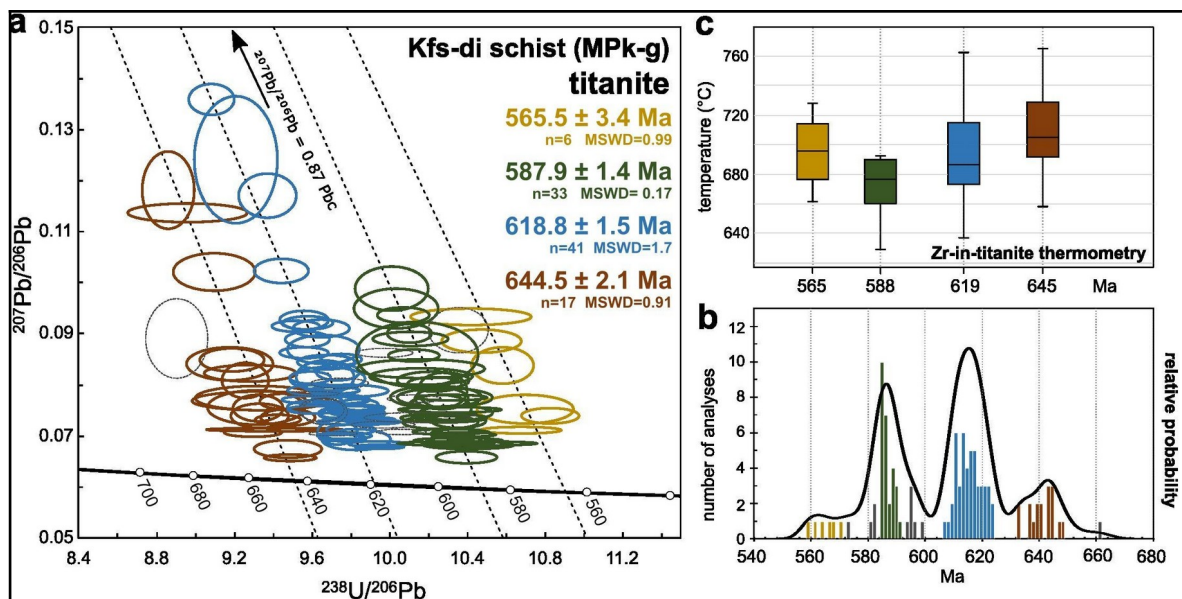


Figure 6: Titanite ages and crystallization temperatures. (a) Tera-Wasserburg diagram showing four lower intercept ages for titanite grains of kfs-di schist; all data-point ellipses are  $2\sigma$ ; (b) probability distribution of titanite ages; (c) Boxplot diagram of Zr-in-titanite thermometry results; (colors in 'b' and 'c' correspond to ellipses and ages in 'a').

### Titanite chemistry and thermometry

Forty-six titanite grains were analyzed in the electron microprobe to determine the composition and formula and Zr concentrations to estimate the crystallization temperature. Titanite has Al between 0.78 and 1.62 (p.f.u.) and Ti between 21.16 and 22.71 (p.f.u.), with negative correlation between Zr and Ti. Titanite has end-member



composition, with  $X_{Ti} [Ti/(Ti + Al)] = 0.93-0.97$ . Zr has small negative correlation with Al, indicating substitution of Al and Zr by Ti, as is common in titanite (e.g., Franz and Spear, 1985; Kohn, 2017 and Rapa et al., 2017). Variations of F (0.22 to 1.05 a.p.f.u.) and  $Al+Fe^{3+}$  (0.91 to 1.81 a.p.f.u.) show positive relationship, indicating replacement of Al and  $Fe^{3+}$  by F, although substitution by OH cannot be discarded (Kohn, 2017).

Temperature calculation was based on the formula and calibration of Hayden (2008). Pressure was estimated at  $4.5 \pm 1$  kbar using previous estimates for metamorphism of the Passo Feio Complex and intrusion of the Caçapava do Sul Granitic Complex (3.5 and 5.2 kbar; Nardi and Bitencourt 1989; Costa et al., 2021; Hoerle, 2021).  $SiO_2$  activity was estimated as 1 due to the presence of quartz in the rock. Values of  $a_{TiO_2} = 0.75 \pm 0.25$  ( $2\sigma$ ) were assumed, because metamorphic rocks bearing titanite and lacking rutile are considered to have  $a_{TiO_2} > 0.5$  (Chambers and Kohn, 2012; Walters et al., 2022). Rutile activity with uncertainties of  $\pm 0.05$  and  $\pm 1$  kbar propagate errors of  $\pm 4$  and  $\pm 10$  °C respectively (Kohn and Corrie, 2011). The temperature distribution obtained by the Zr content in titanite is related to the four age populations shown in Fig. 6c. Temperatures from 662 to 728 °C (avg 695 °C) were obtained in the youngest population. A wider temperature interval of 629 to 752 °C (avg 676 °C) was obtained in the population with ca. 588 Ma. The ca. 618 Ma and 644 Ma yielded temperatures between 637 and 762 °C (avg 692 °C) and between 658 and 765 °C (avg 710 °C), respectively (Fig. 6c).

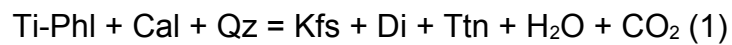
## DISCUSSIONS

### Petrogenesis and metamorphism

The studied calc-silicate sequence increases the abundance of silicate content towards the top of the profile, where a nearly pure dolomite protolith grades to carbonate and clay mixtures (fo-phl and di-phl metamarl) followed by pelites with some carbonate content (kfs-di schist). The kfs-di schist presents intercalations of millimeter-sized quartzo-feldspathic levels and bands rich in K-feldspar, diopside and titanite. The variable Si, K, Al and Fe contents (Table 2) indicates a variation in the input of clays (K, Al, Fe and Mg) and silt or fine sand (Si, K, Al) into the carbonate sequence (Ca, Mg). This characteristic suggests localized changes in the depositional regime, either due to changes in the source areas or in the morphology

of the basin during the depositional event, estimated between 770 and 730 Ma (Goulart et al., 2013).

The variable composition of the protolith resulted in a distinct metamorphic peak assemblage. The fo-phl metamarl has diopside and forsterite as the main peak minerals. In impure dolomites, the fo+di+cal assemblage is stable at temperatures above 550 °C and low CO<sub>2</sub> activities (Bucher & Grapes, 2011). In the di-phl metamarl, diopside corresponds to the mineral with the highest temperature of crystallization (>550 °C, e.g., Walters et al., 2022). In the kfs-di schists, di + kfs + ttn corresponds to the peak assemblage, formed from the reaction of Ti-phl, calcite and quartz (Reaction 1; e.g., Frost et al., 2001; Rapa et al., 2017).



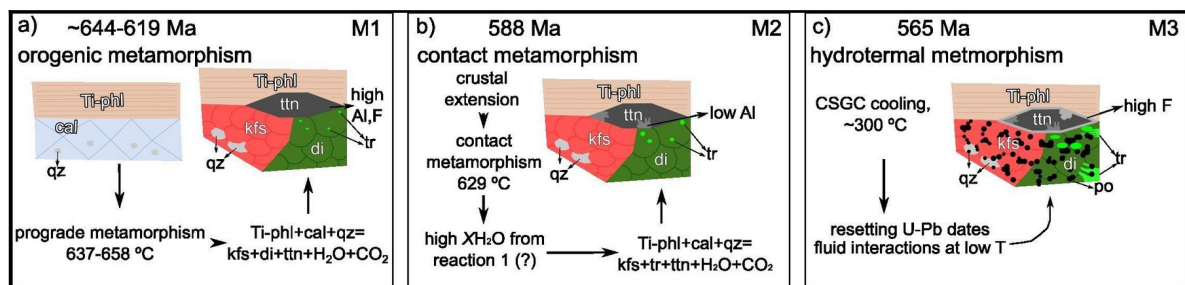
Titanite grains from the kfs-di schist have phlogopite inclusions and are predominantly in equilibrium with K-feldspar and diopside grains, suggesting that Reaction 1 (Fig. 7a) was responsible for the formation of metamorphic titanites. The same assemblage formed from Reaction 1 has been described in high-grade calc-silicate rocks in studies in distinct metamorphic complexes worldwide (e.g., Rapa et al., 2017; Walters et al., 2022). K-feldspar grains with undulatory extinction, and with a major axis oriented parallel to S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> suggests that the crystallization occurred prior to or during deformation.

Previous studies in pelitic schists from the Passo Feio Complex proposed that orogenic metamorphism (M<sub>1</sub>) reached the amphibolite facies - staurolite zone (Bitencourt, 1983; Costa et al., 2021). Thermodynamic modeling indicates M<sub>1</sub> peak conditions at 5.5 kbar and temperatures up to 570 °C for pelitic schists located in the southern portion of the Passo Feio Complex (Costa et al., 2021). According to the authors, contact metamorphism (M<sub>2</sub>) resulted in a retrogressive metamorphic assemblage of greenschist facies - biotite zone at pressure of 4 kbar. However, the studied pelitic schists of Costa et al. (2021) are located approximately 2 km from the contact with the granitic batholith and therefore did not experience the highest thermal effects of the intrusion. On the other hand, amphibole-plagioclase thermometry in metamafic rocks located adjacent to the contact indicated temperatures as high as 670 °C for the contact metamorphism (Hoerlle et al., 2022). Likewise, petrology of the marble sequence indicated that the conditions next to the intrusions reached the pyroxene-hornfels facies (Bortolotto, 1988). Therefore, we note that the highest temperatures that affected the calc-silicate sequence (which is

located near the contact with the batholith) could be associated with the contact metamorphism event ( $M_2$ ). In this case, the  $M_1$  peak assemblage (fo, di, kfs) may have recrystallized during the contact metamorphism ( $M_2$ ) to the same assemblage with minor modifications. Considering a metamorphic peak at approximately 570 °C and 5 kbar followed by heating up to 650 – 670 °C at ~4 kbar (see section 5.2 for Zr-in-titanite temperature discussions), the same assemblage would be stable under these conditions for the calc-silicate protolith, blurring the identification of the effects of each metamorphic stage. However, we note that some diopside grains have tremolite inclusions whereas others are also partially replaced by tremolite, specially at grain fractures and grain boundaries. In this case, it is possible that the tremolite inclusions represent relics of an early phase involved in the crystallization of the diopside during  $M_2$  metamorphism whereas the replacement textures suggest retrogression during  $M_3$ .

The contact skarns observed in the syenogranite-metamarl interface (Fig. 2c) are formed essentially by coarse-grained diopside, while at the top of the kfs-di schist layer, coarse garnet grains occur mainly in fractures (Fig. 2h') and at the contact with the upper dolomitic marble. The occurrence of the skarns at fractures and lithological contacts are interpreted as evidence of heterogeneous and localized fluid flow along discontinuities during contact metamorphism ( $M_2$ ). Previous studies have shown that the interaction of Caçapava do Sul Granitic Complex with the host metasedimentary rocks resulted in extensive mass transfer (i.e., metasomatism; Hoerlle et al., 2022). In addition to the occurrence of skarns, the presence of pegmatite intrusions along the calc-silicate sequence suggests that magmatic fluid flux was significant at the area during the Caçapava do Sul Granitic Complex emplacement. The pegmatite bodies form boudins and pinch-and-swell structures oriented parallel to  $S_1$  suggesting that the intrusions were likely synkinematic (Fig. 2d and 2e). Notably, pegmatites host centimetric titanite grains, possibly of metamorphic or metasomatic origin formed from Ti-rich biotites. However, the metamorphic effects on the igneous bodies were not assessed in this study. We interpret that contact metamorphism ( $M_2$ ) was caused by recurrent igneous intrusions in the region at ca. 582 Ma, as constrained by the age of zircons from the bt-syenogranite intrusion. We note, however, that tabular intrusions in the area were emplaced between 603 Ma (carbonatite intrusions; Cerva-Alves et al., 2017) and 562 Ma (Table 1; Fig. 8; Remus et al., 2000; Hoerlle, 2021; Battisti, 2022).

The partial replacement of diopside by tremolite (Fig. 3b and 3c) in the fo-phl metamarl implies the circulation of aqueous fluids after the metamorphic peak. Localized replacement of diopside by tremolite in the kfs-di schist suggests a decrease in  $X_{CO_2}$  (increase in  $X_{H_2O}$ ), leading to the breakdown of diopside to amphibole. The partial to full replacement of forsterite and diopside by serpentine and the chloritization of biotite also record the last modifications in the peak assemblages. These alteration effects are interpreted as associated with hydrothermal fluid circulation ( $M_3$ ), attributed to cooling and the release of low-T aqueous fluids from the late granitoid intrusions of the Caçapava do Sul Granitic Complex. Previous studies showed that widespread chloritization and serpentinization affected granitoids and metacarbonate lithologies at temperatures between 280 and 300 °C (greenschist facies, chlorite zone; Remus et al., 2011; Reis et al., 2017; Hoerle, 2021). Chloritization is also observed in the biotite grains of the bt-syenogranite (Fig. 3l).



**Figure 7: Schematic diagram illustrating the metamorphic reactions. CSGC: Caçapava do Sul Granitic Complex.**

### Titanite petrochronology

Similar to zircon and monazite, titanite can incorporate U up to hundreds of ppm. However, during crystallization, titanite also incorporates higher values of non-radiogenic Pb (Pbc). Therefore, corrections through the inverse isochron of the Tera-Wasserburg diagram by the regression between less and more radiogenic analyses have been widely used in metamorphic studies (e.g., Kirkland et al., 2016; Kohn, 2017; Rapa et al., 2017; Cioffi et al., 2019; Walters et al., 2022). Furthermore, titanite in calc-silicate rocks is stable under conditions of high T and  $X_{H_2O}$ , making titanite an adequate tool for dating metamorphic events (Kohn, 2017).

The analyzed titanite in the kfs-di schist resulted in four age populations, two of them with more than 30 analyzed grains (Fig. 6b). Distinct events are recorded between 645 and 565 Ma (Fig. 6a). The  $644.5 \pm 2.1$  and  $618.8 \pm 1.5$  Ma populations

show some grains with  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (Pbc) a little higher than most titanites, which could be the result of breakdown of U-bearing phases in the protolith (e.g., epidote, zircon; Walters et al., 2022). Epidote (allanite) and zircon are observed in the studied samples, but both are less reactive than titanite during metamorphism and would produce scattered ages greater than 645 Ma (e.g., Rapa et al., 2017; Walters et al., 2022). Previous studies suggest that high Pb diffusion rates at high temperatures may promote age scattering (Kohn and Corrie, 2011). The  $587.9\pm 1.4$  Ma population has the highest U values (mean of 21 ppm), producing ages with little associated uncertainty, and the  $565.5\pm 3.4$  Ma population has the lowest U values (mean of 12 ppm), generating ages with higher errors (Kohn and Corrie, 2011).

Considering the ages obtained in previous studies (Table 1; Fig. 8), we interpret that ages between 644 and 618 correspond to the  $M_1$  orogenic metamorphism, followed by contact metamorphism at ca. 587 Ma ( $M_2$ ) and hydrothermalism at ca. 565 Ma ( $M_3$ ; see details in section 5.4). Therefore, the  $M_2$  and  $M_3$  events affected titanite by resetting the U-Pb ratios, either by recrystallization or neocrystallization, both processes described in previous investigations and considered efficient for age resetting in metamorphic titanite (e.g., Kohn and Corrie, 2011; Kohn, 2017; Rapa et al., 2017; Holder and Hacker, 2019; Moser et al., 2022). The youngest population (ca. 565 Ma) has only a few grains, interpreted as an effect of localized recrystallization caused by the interaction with hydrothermal fluids, associated with the  $M_3$  event in the area (see details in section 5.4).

The temperatures obtained through Zr-in-titanite were correlated with the four age populations (Fig. 6c). The titanite grains showed Zr contents lower than 42 ppm and up to 631 ppm, corresponding to temperatures between 629 and 765 °C (Table 4). The temperatures calculated for the populations associated with the  $M_1$  orogenic metamorphism show averages of 710 °C and 692 °C and lowest values of 658 °C and 657 °C, respectively. Because high diffusion rates promote varying patterns of U-Pb and Zr concentrations (Figs. 6a and 6c), the temperature spread observed in these populations is possibly caused by this mechanism at elevated temperatures (~700 °C), that is, in peak metamorphic conditions (Kohn and Corrie, 2011). We note that the main peak of the interpreted  $M_1$  titanites corresponds to the population of 619 Ma (Fig. 6b) whereas fewer grains resulted in the age of 645 Ma. We interpret that  $M_1$  lasted for approximately 25 Ma and that most titanites closed the isotopic system at 618 Ma, possibly corresponding to the end of this metamorphic episode.

Titanite grains of the 588 Ma population show average and lowest temperatures of 676 °C and 629 °C, respectively (Fig. 6c). These temperatures are lower than the M<sub>1</sub> populations and may be indicative of denudation caused by an extensional regime in this portion of the Dom Feliciano Belt, creating a favorable tectonic environment for the subsequent intrusion of one of the Caçapava do Sul Granitic Complex facies at ca. 582 Ma. Fluids rich in H<sub>2</sub>O generated by reactions (1) at the end of M<sub>1</sub> may have promoted partial loss of Zr (e.g., Holder and Hacker, 2019). Alternatively, titanites from the 588 Ma population may have part of their Zr removed by processes related to the M<sub>2</sub> event, such as magmatic fluid interaction (e.g., Garber et al., 2017)

The estimated mean temperature for the M<sub>3</sub> titanites are very close to the oldest populations. The average temperature is 695 °C and the lowest 662 °C. We interpret that M<sub>3</sub> ages may be a result of loss of Pb from the M<sub>1</sub> populations at temperatures around 300 °C. Titanites may preserve higher Zr contents from previous higher temperature events (e.g., Kohn and Corrie, 2011; Holder and Hacker, 2019). Previous temperature estimates for the hydrothermal event in the area are low. We therefore consider that the M<sub>3</sub> titanites preserved Zr contents from previous events but underwent U-Pb age resetting. Such a process was described in previous studies (e.g., Holder and Hacker, 2019). Furthermore, the M<sub>2</sub> and M<sub>3</sub> events register deformation associated with the Caçapava do Sul Granitic Complex intrusion and shear-zone development (Bitencourt, 1983; Nardi and Bitencourt, 1989; Costa et al., 1995; Costa et al., 2021; Hoerlle et al., 2022). Thus, we consider that deformation reset titanite ages during the M<sub>2</sub> and M<sub>3</sub> events, because plastic deformation together with fluid circulation may recrystallize titanite grains (e.g., Moser et al., 2022).

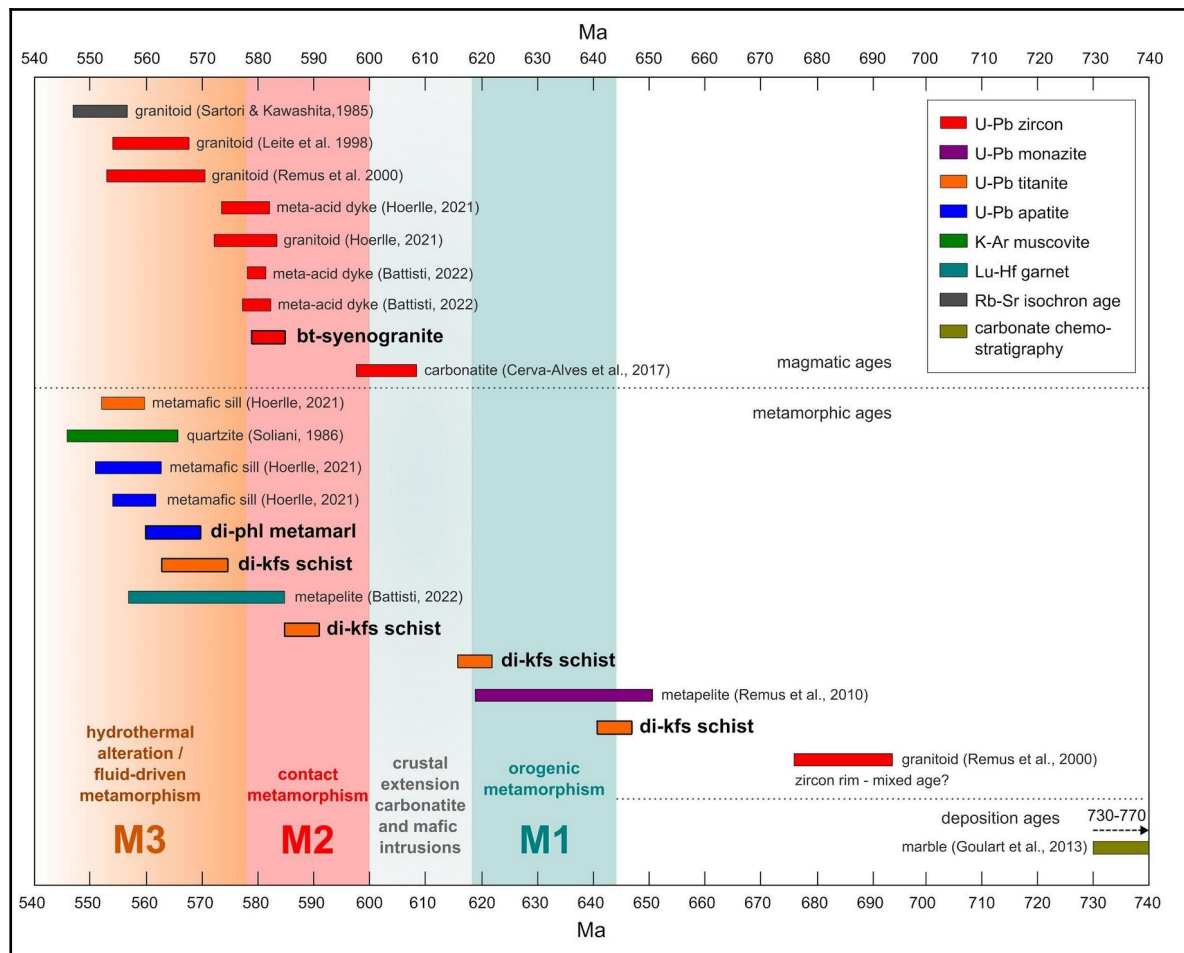
The temperatures obtained through the Zr geothermometer in titanite are widely debated, similar to the meaning of U-Pb ages in titanite. Recent studies indicate an overestimate of temperatures acquired by Zr in titanite in low T and high P metamorphic events, limiting the use of this geothermometer to T>600 °C (Cruz-Uribe et al., 2018). Furthermore, some authors propose that temperatures close to titanite equilibrium would be associated with the lowest Zr values (e.g., Hayden, 2008). In this study, we note that the lowest Zr values result in temperatures that are closest to previous estimates in the area, therefore we consider those values as representative of temperatures of the respective metamorphic events.

High Zr contents in titanite hosted in rocks that record low to intermediate events (300 to 500 °C) resulted in higher-than-expected ages and suggest that the equilibrium between titanite, quartz and zirconium was not reached during retrometamorphism (e.g., Holder and Hacker, 2019). Therefore, estimated temperatures for altered titanites may be less than or equal to the metamorphic peak, but much higher than the temperature of alteration caused by fluids. Thus, we interpret that the metamorphic peak temperature for the studied rocks corresponds to approximately 650 °C, which was preserved even during lower temperature retrogressive events (e.g.,  $M_3$ ; see section 5.4 for details). In addition, this temperature range had only been described for the region associated with contact metamorphism (e.g., Bortolotto, 1988; Hoerlle et al., 2022). For regional metamorphism, peak temperatures have been estimated up to 580 °C. Thus, we consider two possible explanations: (i) regional metamorphism temperatures were underestimated because most regional metamorphism studies are to the south of the area and could correspond to zones of lower metamorphic grade or (ii) Zr contents in the titanite reflect the equilibrium reached during contact metamorphism at ca. 588 Ma ( $M_2$ ). In the second scenario, we consider that the Zr contents from  $M_1$  titanites were reequilibrated for Zr contents but preserved U-Pb ratios whereas the few 565 Ma titanites record the opposite. The difference could be explained by different mechanisms of recrystallization not assessed in this study.

**Table 4**

Summary of temperatures obtained by Zr-in-titanite, U and Pbc contents in each metamorphic event described in PFC

Titanite population ages (Ma)	Event	Zr-in-titanite thermometry (C°)			U (ppm)			Pbc( <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb)		
		Min.	Max.	Average	Min.	Max.	Average	Min.	Max.	Average
644.5±2.1	M1	658	765	710	4.446	37.988	14.546	0.06080	0.06754	0.06168
618.8±1.5		637	762	692	3.111	40.427	13.042	0.06028	0.06034	0.06032
587.9±1.4	M2	629	752	676	8.385	44.420	21.034	0.05938	0.06579	0.05973
565.5±3.4	M3	662	728	695	6.831	26.515	12.749	0.05896	0.05910	0.05897



**Figure 8: Summary of geochronology for the Passo Feio Complex and Caçapava do Sul Granitic Complex and proposed intervals for the metamorphic events.**



### Linking titanite, apatite and zircon ages

The upper intercept of detrital zircons from fo-phl metamarl (Fig. 4a) and some zircons inherited from bt-syenogranite (Fig. 4b) indicate sources with ages of 1.4; 2.0; 2.5 and 3.4 Ga. The lower intercept of the discordia line that derives from concordant zircons around 2.0, 2.5 and 3.25 Ga was poorly defined due to the clusters in intermediate portions of the graph (Fig. 4a). However, we infer that these populations have an approximate lower intercept between 550 and 650 Ma. This lower intercept is interpreted as an effect of the isotopic system opening during metamorphism of these sediments. Nevertheless, it is not possible to directly correlate the ages obtained in the magmatic zircon, titanite or apatite, because all the ages from these minerals are within the range of the lower intercept. Overall, detrital zircon from metasedimentary rocks of the Passo Feio Complex show ages from 0.77 to 3.4 Ga (Remus et al., 2000; Lopes et al., 2015; Souza, 2020), like those observed in the zircon from the fo-phl metamarl described in this study (Table 1).

The zircon magmatic age of the bt-syenogranite ( $581.9 \pm 2.1$  Ma) overlaps the poorly constrained lower intercept of the fo-phl metamarl zircon population (between 550 and 650 Ma, Fig. 4a). Magmatic ages around 580 Ma were obtained in acidic dykes and low-grade metavolcanic rocks in the northern and northeastern portion of the Passo Feio Complex and in a tabular intrusion of a bt-hb granodiorite in the same quarry of this study (Hoerlle, 2021; Battisti, 2022; Table 1). In addition, carbonatite intrusions, ortho-amphibolites and metapelites with zircons of 610-580 Ma were previously described in the Passo Feio Complex (Cerva-Alves et al., 2017; Souza, 2020).

The titanite populations of ca. 644 and 619 Ma are interpreted to represent the timing of regional metamorphism ( $M_1$ ). The age of a few inherited zircons of bt-syenogranite coincides with this age interval (Fig. 4b). So far, the age of regional metamorphism has been estimated from analyses on recrystallized rims of detrital zircon, suggesting an interval between 710 and 670 Ma but with high analytical uncertainties (Remus et al., 2000; Souza, 2020). Subsequently, the age of  $M_1$  metamorphism was reassessed through monazite analyses in st-grt-bt schists that resulted in a range of 650 and 620 Ma (Remus et al., 2010). In this study, we interpret that the  $M_1$  event is well constrained by the age of the titanite populations of ca. 644 and 619 Ma.

The main titanite population of ca. 588 Ma (Fig. 6a) is the same within error of the magmatic zircon ages of the bt-syenogranite (ca. 582 Ma, Fig. 4b) but younger than the carbonatite intrusions (ca. 603 Ma; Cerva-Alves et al., 2017). Therefore, we interpret that this age records contact metamorphism ( $M_2$ ), as several tabular intrusions in the region record ages between 603 and 562 Ma (Remus et al., 2000; Janikian, 2008, Gastal et al., 2006; Cerva-Alves et al., 2017; Hoerlle, 2021). In particular, diorite sills preliminarily associated with the Hilário Formation magmatism ( $590 \pm 6$  Ma; Janikian, 2008), although collected about 6 km from our samples, may also be the source of heat for the  $M_2$  metamorphism. On the other hand, the limitation of LA-ICP-MS U-Pb dating of titanite (e.g., ID-TIMS x LA-ICP-MS, Kohn, 2017) cannot be ruled out as an explanation for the ca. 2.5 Ma discordance between titanite ages ( $587.9 \pm 1.4$  Ma) and the age of the bt-syenogranite ( $581.9 \pm 2.1$  Ma).

The ages of the youngest titanite population ( $565.5 \pm 3.4$  Ma) coincide with apatite ages from the di-phl metamarl ( $569.5 \pm 5.2$  Ma). We interpret that both phases were reset during hydrothermal activity associated with the cooling of the Caçapava do Sul Granitic Complex. Previous studies showed that the release of low-T aqueous fluids promoted, in addition to serpentinization and chloritization, the deposition of sulfides in the studied area (Hoerlle, 2021). In addition, Hoerlle (2021) described ages of ca. 558 Ma for apatite and titanite from mafic apophyses hosted by dolomitic marbles and these overlap, within the analytical uncertainty, with the youngest population of titanite (ca. 565 Ma) and apatite (ca. 569 Ma). Previous studies show that apatite is stable under amphibolite facies conditions and is not recrystallized by superimposed metamorphic events of temperatures higher than closure (Kirkland et al., 2017). However, because it is associated with tremolite and has a closure temperature between 450 and 550 °C, the apatite of di-phl metamarl registers Caçapava do Sul Granite Complex cooling ages.

### **Implications for the metamorphic evolution of the Passo Feio Complex and Dom Feliciano Belt**

We demonstrated that the titanite and apatite of the studied calc-silicate sequence record at least three metamorphic events in the Dom Feliciano Belt between 645 and 560 Ma, related to regional, contact, and hydrothermal metamorphic events. The  $M_1$  event in the eastern portion of the Passo Feio Complex occurred during the interval of 645 and 620 Ma reaching temperatures of the upper

amphibolite facies, between 630 and 660 °C (considering the lower Zr-in-titanites values). The age range of  $M_1$  recorded in titanites shows that regional metamorphism at the Central Dom Feliciano Belt may have lasted at least ca. 25 Ma. This implication is consistent with studies showing that between 660 and 620 Ma the Central Dom Feliciano Belt changed from a dextral regime to oblique transpression between the Central Dom Feliciano Belt and the Kaoko/Gariep Belt, exhuming metamorphosed high-T and low-P packages over metasedimentary packages (Battisti et al., 2022; De Toni et al., 2022). The post-collisional stage, marked by several intrusions between 603 and 562 Ma, is recorded by the titanite population of 588 Ma. Previous studies indicated that crustal extension promoted the formation of a continental back-arc basin for the subsequent deposition of the Camaquã Basin and the accommodation of the Caçapava do Sul Granitic Complex between ~595 and 560 Ma (Chemale, 2000; Costa et al., 2021; Hoerlle et al., 2022). Cerva-Alves et al. (2017) and Hoerlle et al. (2022) reported, respectively, the presence of carbonatites and mafic and felsic dykes in the region aged between 600 and 580 Ma, favoring the interpretation that an extensional regime acted in the region. Furthermore, the post-collisional stage of the Central Dom Feliciano Belt, due to rifting and horizontal movements, resulted in the formation of shear zones in the eastern part of the Central Dom Feliciano Belt.

Hydrothermal metamorphism ( $M_3$ ) is recorded by apatite from di-pl metamarl at ca. 569 Ma and by titanite at ca. 565 Ma. This hydrothermal activity was associated with the final stages of the Caçapava do Sul Granitic Complex assembly. However, we highlight that the Zr-in-titanite temperatures obtained for these titanites are not consistent with the temperature range for serpentization and chloritization that characterized the  $M_3$  event. Both the  $M_2$  and  $M_3$  titanites were formed during the deformation that the eastern portion of the Passo Feio Complex underwent, but contact and hydrothermal metamorphic processes affected these titanites in different ways, indicating that U-Pb dating in titanite is an excellent tracer of polymetamorphism in the Dom Feliciano Belt (Fig. 8).

## CONCLUSIONS

In this study, we show that titanites from calc-silicate rocks of the Passo Feio Complex record three metamorphic events in the Central Dom Feliciano Belt (southern Brazil). U-Pb data on more than 100 titanite grains extracted from kfs-di

schist resulted in four different populations. Two populations with ages of  $644.5 \pm 2.1$  and  $618.8 \pm 1.5$  Ma are attributed to the regional metamorphism event  $M_1$  indicating peak temperatures between 640 and 660 °C. The third population resulted in an age of  $587.9 \pm 1.4$  Ma and temperatures of  $\sim 630$  °C associated with contact metamorphism ( $M_2$ ) caused by repeated intrusions of post-collisional granitoids during a crustal extension stage. Zircon from a syenogranite intrusion within the calc-silicate sequence has an age of  $581.9 \pm 2.1$  Ma, which coincides with the post-collisional magmatism between 600 and 560 Ma in the Central Dom Feliciano Belt. The fourth population of titanites showed age of  $565.5 \pm 3.4$  Ma, which coincides with apatites from a di-phl metamarl ( $569.5 \pm 5.2$  Ma), recording the hydrothermal metamorphism ( $M_3$ ) at temperatures of  $\sim 300$  °C. We note that the temperatures of  $\sim 660$  °C obtained by Zr-in-titanite in the younger grains (ca. 565 Ma) are not compatible with the temperature of the hydrothermal event, reinforcing the hypothesis presented in previous studies that titanite geothermometry is mainly applicable to metamorphic events of amphibolite facies or higher. Finally, this study shows that titanite is a powerful tool for dating multiple metamorphic events in calc-silicate rocks, especially when additional phases can be used to constrain higher and lower temperature events (e.g., zircon and apatite, respectively). We also show that Zr-in-titanite temperatures must be carefully considered because hydrothermal events may reset the U-Pb ratios but preserve Zr contents that correspond to prior higher temperature events.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors acknowledge the Coordination of Superior Level Staff Improvement of Brazil (CAPES) for a M.Sc. scholarship to Daniel Madruga (88887.645507/2021-00). Financial support from FAPERGS (Pesquisador Gaúcho 05/2019, proc. 19/2551-0001909-2) is acknowledged. Heinrich T. Frank is acknowledged for thin section preparation and Susan Drago for EMPA assistance.

## REFERENCES

- Aleinikoff, J.N., Wintsch, R., Tollo, R.P., Unruh, D.M., Fanning, C.M., Schmitz, M.D., 2007. Age and origins of rocks of the Killingworth dome, south-central Connecticut: implications for the tectonic evolution of southern New England. *American Journal of Science* 307, 63e118. <https://doi.org/10.2475/01.2007.04>.
- Alkmim, F.F., Marshak, S., Fonseca, M.A., 2001. Assembling West Gondwana in the Neoproterozoic: Clues from the São Francisco craton region, Brazil. *Geology* 29, 319–322. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2001\)029<0319:AWGITN>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2001)029<0319:AWGITN>2.0.CO;2)
- Almeida, D. del P., Chemale, F., Machado, A. (2012). Late to Post-Orogenic Brasiliano-Pan- African Volcano-Sedimentary Basins in the Dom Feliciano Belt, Southernmost Brazil. In *Petrology - New Perspectives and Applications*. <https://doi.org/10.5772/25189>
- Arena, K.R., Hartmann, L.A., Lana, C., 2016. Evolution of Neoproterozoic ophiolites from the southern Brasiliano Orogen revealed by zircon U-Pb-Hf isotopes and geochemistry. *Precambrian Research* 285, 299–314. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.09.014>
- Babinski, M., Chemale, F., Hartmann, L.A., Van Schmus, W.R., Da Silva, L.C., 1996. Juvenile accretion at 750-700 Ma in southern Brazil. *Geology* 24, 439–442. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<0439:JAAMIS>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<0439:JAAMIS>2.3.CO;2)
- Battisti, M.A., Bitencourt, M. de F., Schmitt, R. da S., Nardi, L.V.S., Martil, M.M.D., De Toni, G.B., Pimentel, M.M., Armstrong, R., Konopásek, J., 2022. Reconstruction of a volcano-sedimentary environment shared by the Porongos and Várzea do Capivarita complexes at 790 Ma, Dom Feliciano Belt, southern Brazil. *Precambrian Research* 378. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2022.106774>
- Battisti, M.A., 2022. Evolução geológica (800-560 Ma) do setor central do Cinturão Dom Feliciano com base no estudo petrológico, geocronológico e de proveniência dos complexos Porongos, Várzea Do Capivarita e Passo Feio, RS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Bitencourt, M.F., 1983. Geologia, Petrologia e Estrutura dos Metamorfitos da Região de Caçapava do Sul, RS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Bortolotto, O.J., 1988. Metamorfismo Termal dos Mármore de Caçapava do Sul, RS. *Ciência e Natura* 10, 25–48.
- Bucher, K., Grapes, R., 2011. Petrogenesis of Metamorphic Rocks, eighth ed, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74169-5>
- Campanha, G.A.C., Faleiros, F.M., Cawood, P.A., Cabrita, D.I.G., Ribeiro, B. V., Basei, M.A.S., 2019. The Tonian Embu Complex in the Ribeira Belt (Brazil): revision, depositional age and setting in Rodinia and West Gondwana. *Precambrian Research* 320, 31–45. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2018.10.010>
- Cerva-Alves, T., Hartmann, L.A., Remus, M. V.D., Lana, C., 2020. Integrated ophiolite and arc evolution, southern Brasiliano Orogen. *Precambrian Research* 341, 105648. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105648>
- 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 beforsite intrusions: A new Ediacaran carbonatite complex in southernmost Brazil. *Ore Geology Reviews* 88, 352–369. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.05.017>
- Chambers, J.A., Kohn, M.J., 2012. Titanium in muscovite, biotite and hornblende: Modeling, thermometry and rutile activities in metapelites and amphibolites. *American Mineralogist* 97, 543–555.
- Chemale, F., 2000. Evolução Geológica do Escudo Sul-Rio-Grandense. In: Holz M., De Ros L.F. (eds.) *Geologia do Rio Grande do Sul*. Editora UFRGS, Porto Alegre, p. 13-52.
- Chemale, F., J., Hartmann, L.A., Silva, L.C., 1995. Stratigraphy and tectonism of the Brasiliano Cycle in southern Brazil. *Communications - Geological Survey of Namibia*, 10, 151–166.
- Cherniak, D.J., Lanford, W.A., Ryerson, F.J., 1991. Lead diffusion in apatite and zircon using ion implantation and Rutherford Backscattering techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1663–1673. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90137-T](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90137-T)

- Cherniak, D.J., Watson, E.B., 2001. Pb diffusion in zircon. *Chemical Geology* 172, 5–24. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00233-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00233-3)
- Cioffi, C.R., Campos Neto, M. da C., Möller, A., Rocha, B.C., 2019. Titanite petrochronology of the southern Brasília Orogen basement: Effects of retrograde net-transfer reactions on titanite trace element compositions. *Lithos* 344–345, 393–408. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.06.035>
- Costa, E.O. da, Bitencourt, M. de F., Tennholm, T., Konopásek, J., Moita, T. de F., 2021. P-T-D evolution of the southeast Passo Feio Complex and the meaning of the Caçapava Lineament, Dom Feliciano Belt, southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 112. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103465>
- Cruz-Uribe, A.M., Feineman, M.D., Zack, T., Jacob, D.E., 2018. Assessing trace element (dis)equilibrium and the application of single element thermometers in metamorphic rocks. *Lithos* 314–315, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.05.007>
- Cui, X., Nabelek, P.I., Liu, M., 2003. Reactive flow of mixed CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid and progress of calc-silicate reactions in contact metamorphic aureoles: Insights from two-dimensional numerical modelling. *Journal of Metamorphic Geology* 21, 663–684. <https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2003.00475.x>
- De Toni, G.B., Bitencourt, M.F., Nardi, L.V.S., Florisbal, L.M., Almeida, B.S., Geraldes, M., 2020. Dom Feliciano Belt orogenic cycle tracked by its pre-collisional magmatism: The Tonian (ca. 800 Ma) Porto Belo Complex and its correlations in southern Brazil and Uruguay. *Precambrian Research* 342, 105702. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105702>
- Fernandes, L.A.D., Tommasi, A., Porcher, C.C., 1992. Deformation patterns in the southern Brazilian branch of the Dom Feliciano Belt: A reappraisal. *Journal of South American Earth Sciences* 5, 77–96. [https://doi.org/10.1016/0895-9811\(92\)90061-3](https://doi.org/10.1016/0895-9811(92)90061-3)
- Fernandes, L.A.D., Menegat, R., Costa, A.F.U., Koester, E., Porcher, C.C., Tommasi, A., Kraemer, G., Ramgrab, G.E., Camozzato, E., 1995. Evolução Tectônica do Cinturão Dom Feliciano no Escudo Sul-Rio-Grandense: Parte I - Uma Contribuição a partir do Registro Geológico. *Revista Brasileira de Geociências* 25, 351–374. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1995351374>

- Ferry, J.M., 1996. Prograde and retrograde fluid flow during contact metamorphism of siliceous carbonate rocks from the Ballachulish aureole, Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 124, 235–254. <https://doi.org/10.1007/s004100050189>
- Fragoso-César, A.R.S., 1991. Tectônica de placas no Ciclo Brasileiro: As orogenias dos Cinturões Dom Feliciano e Ribeira no Rio Grande do Sul. Universidade de São Paulo (unpublished PhD thesis).
- Franz, G., Spear, F.S., 1985. Aluminous titanite (sphene) from the Eclogite Zone, south-central Tauern Window, Austria. *Chemical Geology* 50, 33–46. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(85\)90110-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(85)90110-X)
- Frost, B.R., Chamberlain, K.R., Schumacher, J.C., 2001. Sphene (titanite): Phase relations and role as a geochronometer. *Chemical Geology* 172, 131–148. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00240-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00240-0)
- Gao, X.Y., Zheng, Y.F., Chen, Y.X., Guo, J., 2012. Geochemical and U-Pb age constraints on the occurrence of polygenetic titanites in UHP metagranite in the Dabie orogen. *Lithos* 136–139, 93–108. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.03.020>
- Garber, J.M., Hacker, B.R., Kylander-Clark, A.R.C., Stearns, M., Seward, G., 2017. Controls on trace element uptake in metamorphic titanite: Implications for petrochronology. *Journal of Petrology* 58, 1031–1057. <https://doi.org/10.1093/petrology/egx046>
- Gastal, M.C., Lafon, J.M., 2006. Reinterpretação Do Complexo Intrusivo Lavras Do Sul, Rs, De Acordo Com Os Sistemas Vulcano-Plutônicos De Subsidência. Parte 2: Química Mineral, Geoquímica E Isótopos De Pb-Sr-Nd. *Revista Brasileira de Geociências* 36, 125–146. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2006361125146>
- Gee, D.G., Ladenberger, A., Dahlqvist, P., Majka, J., Be'Eri-Shlevin, Y., Frei, D., Thomsen, T., 2014. The baltoscandian margin detrital zircon signatures of the central scandes. *Geological Society Special Publication* 390, 131–155. <https://doi.org/10.1144/SP390.20>
- Goulart, R.V., Remus, M.V.D., Reis, R.S., 2013. Composição isotópica de Sr, C e O e geoquímica de ETR das rochas carbonáticas do Bloco São Gabriel, Rio Grande do Sul. *Pesquisas em Geociências* 40, 75–97. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.40831>



- Hartmann, L.A., Chemale, F., Philipp, R.P., 2007. Evolução geotectônica do Rio Grande do Sul no precambriano. In: Ianuzzi, R., Frantz, J.C., Org (Eds.), 50 anos de Geologia. Instituto de Geociências. Contribuições. first ed. Editora Comunicação e Identidade, CIGO Porto Alegre Editora Comunicação e Identidade, CIGO. IG-UFRGS, pp. 97–123.
- Hartmann, L.A., Leite, J.A.D., Da Silva, L.C., Remus, M. V.D., McNaughton, N.J., Groves, D.I., Fletcher, I.R., Santos, J.O.S., Vasconcellos, M.A.Z., 2000. Advances in SHRIMP geochronology and their impact on understanding the tectonic and metallogenic evolution of southern Brazil. *Australian Journal of Earth Sciences* 47, 829–844. <https://doi.org/10.1046/j.1440-0952.2000.00815.x>
- Hartmann, L.A., Philipp, R.P., Santos, J.O.S., McNaughton, N.J., 2011. Time frame of 753-680Ma juvenile accretion during the São Gabriel orogeny, southern Brazilian Shield. *Gondwana Research*. 19, 84–99. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2010.05.001>
- Hartmann, L.A., Nardi, L.V., Formoso, M.L., Remus, M.V.D., Lima, E.F., Mexias, A.S., 1999. Magmatism and Metallogeny in the Crustal Evolution of Rio Grande do Sul Shield, Brazil. *Pesquisas em Geociências* 26, 45. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.21123>
- Hartnady, M.I.H., Kirkland, C.L., Clark, C., Spaggiari, C. V., Smithies, R.H., Evans, N.J., McDonald, B.J., 2019. Titanite dates crystallization: Slow Pb diffusion during super-solidus re-equilibration. *Journal of Metamorphic Geology* 37, 823–838. <https://doi.org/10.1111/jmg.12489>
- Hayden, L.A., Watson, E.B., Wark, D.A., 2008. A thermobarometer for sphene (titanite). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 155, 529–540. <https://doi.org/10.1007/s00410-007-0256-y>
- Hoerlle, G., 2021. Metassomatismo Polifásico em Rochas Carbonáticas: Evolução e Metalogênese dos Escarnitos Associados à intrusão do Complexo Granítico Caçapava do Sul (RS, Brasil). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Hoerlle, G.S., Vinicius, M., Remus, D., Dani, N., 2022. Metamafic dyke and sill swarms in the Dom Feliciano Belt: Insights for post-collisional strike-slip tectonics and fluid-assisted metamorphism. *Precambrian Research*. 383, 106906. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2022.106906>

- Holder, R.M., Hacker, B.R., 2019. Fluid-driven resetting of titanite following ultrahigh-temperature metamorphism in southern Madagascar. *Chem. Geol.* 504, 38–52. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.11.017>
- Jackson, S.E., Pearson, N.J., Griffin, W.L., Belousova, E.A., 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chemical Geology*. 211, 47–69. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.017>
- Janikian, L., De Almeida, R.P., Da Trindade, R.I.F., Fragoso-cesar, A.R.S., D'Agrella-Filho, M.S., Dantas, E.L., Tohver, E., 2008. The continental record of Ediacaran volcano-sedimentary successions in southern Brazil and their global implications. *Terra Nova*. 20, 259–266. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2008.00814.x>
- Kinny, P.D., McNaughton, N.J., Fanning, C.M., Maas, R., 1994. 518 Ma Sphene (Titanite) from the Khan Pegmatite, Namibia, Southwest Africa: a potential ion-microprobe standard. In: Abstract Presented at the 8th International Conference on Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology, vol. 1107. USGS; Circular, p. 171
- Kohn, M.J., 2017. Titanite Petrochronology. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 83, 419–441. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.83.13>
- Kohn, M.J., Corrie, S.L., 2011. Preserved Zr-temperatures and U-Pb ages in high-grade metamorphic titanite: Evidence for a static hot channel in the Himalayan orogen. *Earth and Planetary Science Letters* 311, 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.09.008>
- Konopásek, J., Janoušek, V., Oyhantçabal, P., Sláma, J., Ulrich, S., 2018. Did the circum-Rodinia subduction trigger the Neoproterozoic rifting along the Congo–Kalahari Craton margin?, *International Journal of Earth Sciences*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/s00531-017-1576-4>
- Lana, C., Gonçalves, G.O., Mazoz, A., Buick, I., Kamo, S., Scholz, R., Wang, H., Moreira, H., Babinski, M., Queiroga, G., 2022. Assessing the U-Pb, Sm-Nd and Sr-Sr Isotopic Compositions of the Sumé Apatite as a Reference Material for LA-ICP-MS Analysis. *Geostandard. Geoanalytical Research*. 46, 71–95. <https://doi.org/10.1111/ggr.12413>
- Leinz, V., Barbosa, A.F. & Teixeira, E., 1941. Mapa Geológico Caçapava-Lavras. *Boletim da Secretaria de Agricultura, Indústria e Comércio*, 90:39.

- Leite, J.A.D., Hartman, L.O.A., McNaughton, N.J., Chemale, F., 1998. Shrimp U/Pb zircon geochronology of neoproterozoic juvenile and crustal-reworked terranes in southernmost Brazil. *International Geology Review* 40, 688–705. <https://doi.org/10.1080/00206819809465232>
- Li, X.P., Wang, X., Chen, S., Storey, C., Kong, F.M., Schertl, H.P., 2018. Petrology and zircon U–Pb dating of meta-calcsilicate from the Jiaobei terrane in the Jiao-Liao-Ji Belt of the North China craton. *Precambrian Research*. 313, 221–241. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2018.04.018>
- 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, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2014.11.004>
- Ludwig, K. R., 2003. User's manual for Isoplot 3.00, a geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center special publication n° 4. Components.
- Martello, F. L., 2005. Estudo da trajetória P-T-t (pressão, temperatura e tempo) para a porção sul do Cinturão Metamórfico Passo Feio, Caçapava do Sul-RS. Salão de Iniciação Científica (17.: 2005: Porto Alegre). Livro de resumos. Porto Alegre: UFRGS, 2005. <http://hdl.handle.net/10183/38065>.
- Mattinson, J.M., 1978. Age, origin, and thermal histories of some plutonic rocks from the Salinian block of California. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 67, 233–245. <https://doi.org/10.1007/BF00381451>
- Mezger, K., Raunsey, C.M., Bohlen, S.R. and Hanson, G.N., 1991. U-Pb garnet, sphene, monazite and rutile ages: Implications for the duration of high-grade meta-morphism and cooling histories, Adirondack Mtns., New York. *The Journal of Geology*, 99: 415-428. <https://doi.org/10.1086/629503>
- Moser, A.C., Hacker, B.R., Gehrels, G.E., Seward, G.G.E., Kylander-Clark, A.R.C., Garber, J.M., 2022. Linking titanite U–Pb dates to coupled deformation and dissolution–reprecipitation. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 177, 1–27. <https://doi.org/10.1007/s00410-022-01906-9>
- Nabelek, P.I., Labotka, T.C., O'Neil, J.R., Papike, J.J., 1984. Contrasting fluid/rock interaction between the Notch Peak granitic intrusion and argillites and limestones in western Utah: evidence from stable isotopes and phase

- assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 86, 25–34.  
<https://doi.org/10.1007/BF00373708>
- Nardi, L.V.S., Bitencourt, M.F., 1989. Geologia, Petrologia e Geoquímica do Complexo Granítico de Caçapava Do Sul, RS. *Revista Brasileira de Geociências*. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1989153169>
- Novo, T.A., Pedrosa-Soares, A., Vieira, V.S., Dussin, I., da Silva, L.C., 2018. The Rio Doce Group revisited: An Ediacaran arc-related volcano-sedimentary basin, Araçuaí orogen (SE Brazil). *Journal of South American Earth Sciences* 85, 345–361. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2018.05.013>
- Percival, J.J., Konopásek, J., Anczkiewicz, R., Ganerød, M., Sláma, J., de Campos, R.S., Bitencourt, M. de F., 2022. Tectono-Metamorphic Evolution of the Northern Dom Feliciano Belt Foreland, Santa Catarina, Brazil: Implications for Models of Subduction-Driven Orogenesis. *Tectonics* 41. <https://doi.org/10.1029/2021TC007014>
- Pertille, J., Hartmann, L.A., Santos, J.O.S., McNaughton, N.J., Armstrong, R., 2017. Reconstructing the Cryogenian–Ediacaran evolution of the Porongos fold and thrust belt, Southern Brasiliano Orogen, based on Zircon U–Pb–Hf–O isotopes. *International Geology Review*, 59: 1532–1560.
- Philipp, R.P., Pimentel, M.M., Basei, M.A.S., Salvi, M., De Lena, L.O.F., Vedana, L.A., Gubert, M.L., Lopes, C.G., Laux, J.H., Camozzato, E., 2021. U–Pb detrital zircon dating applied to metavolcano-sedimentary complexes of the São Gabriel Terrane: New constraints on the evolution of the Dom Feliciano Belt. *Journal of South American Earth Sciences* 110. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103409>
- Philipp, R.P., Pimentel, M.M., Chemale, 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. <https://doi.org/10.1590/2317-4889201620150016>
- Porcher, C.A., Lopes, R.C., 2000. Carta Geológica: Cachoeira do Sul: folha SH.22-Y-A: estado do Rio Grande do Sul. Brasília: CPRM. Escala 1:250.000. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - PLGB. Porto Alegre.
- Rapa, G., Groppo, C., Rolfo, F., Petrelli, M., Mosca, P., Perugini, D., 2017. Titanite-bearing calc-silicate rocks constrain timing, duration and magnitude

- of metamorphic CO<sub>2</sub> degassing in the Himalayan belt. *Lithos* 292–293, 364–378. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2017.09.024>
- Reis, R.S. dos, Remus, M.V.D., Dani, N., Anzolin, H.D.M., 2018. Alteração clorítica no flanco leste do Granito Caçapava, Rio Grande do Sul: evolução do metassomatismo e sulfetos de Cu-Fe associados. *Geologia USP. Série Científica* 17, 61. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v17-121013>
- Remus, M.V.D., Dani, N., Gazzoni, C.P., Hoerlle, G. S., and Reis, R. S., 2011. Minério de Cu (Au) de alto teor em zonas de alteração clorítica em escarnitos magnesianos de Caçapava do Sul, RS. In: XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica; III Simpósio de Geoquímica Dos Países Do Mercosul. Gramado. pp. 1485–1488.
- 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 Cacapava Granite of the Brasiliano cycle in southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 13, 191–216. [https://doi.org/10.1016/S0895-9811\(00\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0895-9811(00)00017-1)
- Remus, M.V.D.; Massonne, H.-J.; Hartmann, L.A.; Theye, R.; Braetz, H., 2010. Garnet zonation and monazite ages as monitors of contrasting metamorphic evolution in the Brasiliano schist belts of southern Brazil, in: 45° Congresso Brasileiro de Geologia.
- 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 Dom Feliciano Belt. In: Symposium on Archean Terranes of the South American Plataform (Brasília e DF): Extended Abstract, pp. 67 e 70.
- Ribeiro, M., 1970. Geologia da folha de Bom Jardim: Rio Grande do Sul- Brasil. In: Boletim: Divisão de Geologia e Mineralogia. Brasília, 247: p. 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, 159–175.  
<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2004.10.006>.
- Santos, M.M., Lana C., Scholz R., Buick I., Schmitz M.D., Kamo S.L., Gerdes A., Corfu F., Tapster S., Lancaster P., Storey C.D., Basei M.A.S., Tohver E., Alkmim A., Nalini H., Krambrock K., Fantini C. and Wiedenbeck M. (2017) A new appraisal of Sri Lankan BB zircon as a reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology and Lu-Hf isotope tracing. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41, 335–358.
- Sartori, P.L.P., Kawashita, K., 1985. Petrologia e geocronologia do Batólito Granítico de Caçapava do Sul-RS, In: *II Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia*. SBG, Florianópolis, pp. 102–115.
- Scott, D.J., St-Onge, M.R., 1995. Constraints on Pb closure temperature in titanite based on rocks from the Ungava orogen, Canada: implications for U-Pb geochronology and P-T-t path determinations. *Geology* 23, 1123–1126.  
[https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1995\)023<1123:COPCTI>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<1123:COPCTI>2.3.CO;2)
- Schmitt, R.S., Trouw, R.A.J., Van Schmus, W.R., Pimentel, M.M., 2004. Late amalgamation in the central part of West Gondwana: New geochronological data and the characterization of a Cambrian collisional orogeny in the Ribeira Belt (SE Brazil). *Precambrian Research*. 133, 29–61.  
<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2004.03.010>
- Silva, J.P.A., Lana, C., Mazoz, A., Buick, I., Scholz, R., 2022. U-Pb/ Saturn: New U-Pb/Pb-Pb/Data Reduction Software for LA-ICP-MS. *Geostandard. Geoanalytical Research*. <https://doi.org/10.1111/ggr.12474>
- Silva, L.C., McNaughton, N.J., Armstrong, R., Hartmann, L.A., Fletcher, I.R., 2005. The neoproterozoic Mantiqueira Province and its African connections: A zircon-based U-Pb geochronologic subdivision for the Brasiliano/Pan-African systems of orogens. *Precambrian Research*. 136, 203–240.  
<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2004.10.004>
- Sláma, J., Košler, J., Condon, D.J., Crowley, J.L., Gerdes, A., Hanchar, J.M., Horstwood, M.S.A., Morris, G.A., Nasdala, L., Norberg, N., Schaltegger, U., Schoene, B., Tubrett, M.N., Whitehouse, M.J., 2008. Plešovice zircon - A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chemical Geology*. 249, 1–35.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.11.005>

- Soliani Jr, E., 1986. Os Dados Geocronológicos do Escudo Sul-Rio-Grandense e Suas Implicações de Ordem Geotectônica. PhD Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, p.417.
- Souza, T.L., 2020. Gênese dos Serpentinitos e Esteatitos do Complexo Passo Feio (RS-Brasil): Evidências Mineralógicas, Geoquímicas e Isotópicas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Spandler, C., Hammerli, J., Sha, P., Hilbert-Wolf, H., Hu, Y., Roberts, E., Schmitz, M., 2016. MKED1: A new titanite standard for in situ analysis of Sm-Nd isotopes and U-Pb geochronology. *Chemical Geology*. 425, 110–126. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.01.002>
- Stacey, J.S., Kramers, J. D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(75\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(75)90088-6).
- Thompson, J., Meffre, S., Maas, R., Kamenetsky, V., Kamenetsky, M., Goemann, K., Danyushevsky, L., 2016. Matrix effects in Pb/U measurements during LA-ICP-MS analysis of the mineral apatite. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(6), 1206–1215. <https://doi.org/10.1039/c6ja00048g>
- Thomson, S.N., Gehrels, G.E., Ruiz, J., & Buchwaldt, R., 2012. Routine low-damage apatite U-Pb dating using laser ablation-multicollector ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. <https://doi.org/10.1029/2011GC003928>.
- 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. *Journal of South American Earth Sciences* 16, 699–713. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2004.01.001>
- UFRGS, 1998. Projeto Caçapava do Sul: geological mapping. 1:25.000. Porto Alegre
- Verts, L.A., Chamberlain, K.R., Frost, C.D., 1996. U-Pb sphene dating of metamorphism: The importance of sphene growth in the contact aureole of the Red Mountain pluton, Laramie Mountains, Wyoming. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 125, 186–199. <https://doi.org/10.1007/s004100050215>



- Walters, J.B., Cruz-Urbe, A.M., Song, W.J., Gerbi, C., Biela, K., 2022. Strengths and limitations of in situ U–Pb titanite petrochronology in polymetamorphic rocks: An example from western Maine, USA. *Journal of Metamorphic Geology* 40, 1043–1066. <https://doi.org/10.1111/jmg.12657>
- Walters, J.B., Kohn, M.J., 2017. Protracted thrusting followed by late rapid cooling of the Greater Himalayan Sequence, Annapurna Himalaya, Central Nepal: Insights from titanite petrochronology. *Journal of Metamorphic Geology*. 35, 897–917. <https://doi.org/10.1111/jmg.12260>
- Whitney, D.L., Evans, B.W., 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist* 95, 185–187. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3371>
- Winter, J.D., 2010. *Principles of Igneous and Metamorphic Petrology*, second ed. Pearson Education, Inc. Harlow, UK.
- Zhang, L.S., Schärer, U., 1996. Inherited Pb components in magmatic titanite and their consequence for the interpretation of U-Pb ages. *Earth and Planetary Science Letters* 138, 57–65. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(95\)00237-7](https://doi.org/10.1016/0012-821x(95)00237-7)
- Zhao, Y., Ao, W., Yan, J., Zhai, M., Zhang, H., Wang, Q., Sun, Y., 2019. Paleozoic tectonothermal event in Mt. Dongbatu, Dunhuang terrane, southernmost Central Asian Orogenic Belt (CAOB): Implications for petrogenesis and geological evolution. *Lithos* 326–327, 491–512. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.12.037>



<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação:
<b>“Inversão gravimétrica e modelamento geológico tridimensional do Maciço Sienítico Piquiri, região sul do Brasil”</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: <b>Victor Soares Cardoso</b>
Orientadora: Profa. Dra. Maria de Fátima Bitencourt
Examinador: Prof. Dr. Giuseppe Betino De Toni
Data: 24/02/2023
Conceito: A
<b>PARECER:</b>
<p>A dissertação de mestrado de Victor Soares Cardoso, intitulada “INVERSÃO GRAVIMÉTRICA E MODELAMENTO GEOLÓGICO TRIDIMENSIONAL DO MACIÇO SIENÍTICO PIQUIRI, REGIÃO SUL DO BRASIL”, apresenta novos dados de gravimetria terrestre integrados à dados estruturais, geofísicos e geocronológicos da bibliografia, desenvolvidos na forma de 9 perfis de inversão gravimétrica e modelagem tridimensional do maciço, resultando em um modelo de evolução temporal de construção do maciço multi-intrusivo. O trabalho apresentado está muito bem ilustrado e bem escrito, com exceção de pequenos erros gramaticais ou de digitação. Ressalta-se a robustez em termos de dados inéditos apresentados e na integração de dados (novos e prévios) através de processamento computacional com uso de <i>softwares</i>, trazendo uma contribuição relevante para a compreensão deste importante corpo rochoso em particular, assim como implicações significativas para a geologia regional. Estas implicações podem vir a ser mais profundamente exploradas na versão definitiva (publicada) do manuscrito, caso os autores considerem pertinentes algumas provocações/comentários/sugestões que serão aqui apresentadas.</p> <p>A dissertação está dividida em duas seções, uma primeira parte intitulada Texto Integrador, em português, e uma segunda parte que é o manuscrito submetido ao <i>Journal of Geodynamics</i>, em inglês. As duas seções possuem grande sobreposição de conteúdo, e a maior parte dos comentários a seguir referem-se a ambas, exceto quando for especificado. Detalhes de forma estão marcados diretamente no .pdf da dissertação, que será disponibilizado ao autor.</p> <p>O <b>resumo/abstract</b> inicia falando do Batólito Pelotas enquanto constituinte do Cinturão Dom Feliciano, e do Maciço Sienítico Piquiri como parte deste batólito. Logo no segundo parágrafo da <b>introdução</b> já fala sobre o Bloco Encruzilhada, sem no entanto explicar do que se trata o referido bloco. Acredito que seria útil para um leitor desavisado compreender o que significa este bloco antes dessa aparição “de supetão”.</p> <p>Para complementação do item <b>1.3.3. Posicionamento de intrusões ígneas</b>, com relação aos esforços tectônicos e dinâmica interna de câmaras magmáticas, sugiro a leitura do artigo de Saint Blanquat et al. (2011), cuja referência completa está no</p>

fim deste documento.

Sobre a primeira seção, item **1.5 Resultados – 1.5.2 Inversão Gravimétrica**, seguem alguns comentários às **figuras** que podem também ser aproveitados no manuscrito:

- Poderia ser útil incluir a orientação dos perfis (Norte à esquerda - Sul à direita);
- O Granito Butiá ficou um pouco parecido em tonalidade com o Pulso 3 do MSP. Talvez uma cor mais forte para um deles pudesse tornar mais fácil a distinção;
- Na **figura 6a** não está compreensível o significado do polígono mais claro acima do Complexo Porongos (depois, no manuscrito, foi explicado que foi feito um ajuste de densidade).

No item **1.5.3. Modelamento geológico, Fig. 9:**

- Seria interessante mencionar na legenda que a **Fig. 9b** tem este corte frontal representando um perfil NE-SW no meio (?) do MSP. Ficou muito bom! Curiosa aquela forma "vazia" dentro do P2.
- O N de norte, na flecha, tá virado ao contrário (espelhado)?

**Figura 10:**

- O estereograma C não seria o do polígono tracejado vermelho? (foliação subhorizontal)
- O estereograma D não seria o do polígono tracejado azul, com estruturas de alto ângulo de mergulho?
- O que é o polígono tracejado verde? Os corpos aflorantes isolados? Ok, depois o texto fala, mas acho que seria importante estar na legenda.

**1.6.4. Evolução do Maciço Sienítico Piquiri**

Quando menciona que os valores da transição rúptil-dúctil de 10 a 15 km seriam compatíveis com os modelados pela inversão gravimétrica, neste caso estaria considerando a profundidade de intrusão igual a profundidade modelada?

Na época da intrusão, possivelmente havia uma coluna de rochas acima da intrusão, resultando em uma profundidade de intrusão, na época possivelmente maior. Acredito que seria necessário considerar a erosão associada à exumação do MSP nesta equação.

Na **seção um** o autor não descreve o comportamento das rochas circundantes, apenas dos 3 pulsos do MSP. Já na **seção dois** (manuscrito), essas outras rochas são descritas na inversão gravimétrica.

No perfil **NS-3**, o contato CVC-CP é subvertical com mergulho aparente (?) de alto ângulo para norte (nordeste?), enquanto o GE é uma intrusão rasa ("folha").

Já no **NS-4**, não foi citada a presença do CVC aflorante e abaixo do MSP (metade norte), em profundidade fazendo contato com o CP (metade sul), com mergulho aparente de médio ângulo para sul (SW?). Como o autor imagina compatibilizar este contato entre os dois perfis?

**Questões finais:**

Se o comportamento do MSP durante o posicionamento dos pulsos 1 e 2 era de diapirismo e *ballooning*, e posteriormente passou a intrusão por diques e sills, além de uma mudança de *strain* deve ter havido uma mudança na profundidade das intrusões. Portanto, qual seria o papel da exumação do Bloco Encruzilhada nesse processo? Existe uma forma de estimar a diferença de profundidade entre as intrusões dos diferentes pulsos?

O autor conclui que a Zona de Cisalhamento Passo das Canas foi uma descontinuidade aproveitada pela intrusão. Qual o papel do contato entre os complexos Várzea do Capivarita e Porongos como descontinuidade?

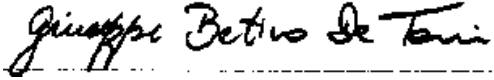
Uma implicação dos resultados de inversão é a de que em 3 perfis EW o contato

entre CVC e CP é subvertical, com mergulhos para leste, tendo sido aproveitado pela intrusão do MSP. Enquanto em um dos perfis NS o contato é subvertical com mergulho aparente para norte (nordeste?), e em outro o contato entre os complexos é de médio ângulo aparente para sul (sudoeste?). Pensando na configuração pré-MSP, o autor considera que há possibilidade de inferir uma geometria original para o contato entre os complexos?

**Referência sugerida:**

Saint Blanquat et al., 2011. Multiscale magmatic cyclicity, duration of pluton construction, and the paradoxical relationship between tectonism and plutonism in continental arcs. *Tectonophysics*, 500, 20-33.

(Apesar do contexto de arcos magmáticos enquadrado pelo trabalho, é possível aproveitar muito da discussão transpondo para o cenário pós-colisional.)

Assinatura: 

Data: 24/02/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

## ANEXO I

Título da Dissertação:

**TITANITA, APATITA E ZIRCÃO: TRAÇADORES DO  
POLIMETAMORFISMO DE ROCHAS CALCIOSSILICÁTICAS  
NO COMPLEXO PASSO FEIO, CINTURÃO DOM FELICIANO- RS**

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **DANIEL DA ROSA MADRUGA**

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Dorneles Remus

Examinadora: Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes

Data: 27/02/2023

Conceito: A

### PARECER:

O trabalho "TITANITA, APATITA E ZIRCÃO: TRAÇADORES DO POLIMETAMORFISMO DE ROCHAS CALCIOSSILICÁTICAS NO COMPLEXO PASSO FEIO, CINTURÃO DOM FELICIANO - RS" trata de uma temática de grande interesse científico, qual seja, a abordagem petrocronológica dos eventos metamórficos com o uso integrado de minerais acessórios. Este estudo também traz interesse mais amplo por contribuir para o entendimento geológico/geotectônico desta porção do escudo sul-rio-grandense.

O estudo das rochas calciossilicáticas do Complexo Passo Feio foi bem concebido, tendo objetivos claros a desenvolver: integração de dados geocronológicos de titanita, apatita e zircão e aplicação da geotermometria da titanita para discutir o significado das idades obtidas e as suas implicações para o modelo evolutivo do complexo metamórfico.

Novos dados foram obtidos, incluindo a aplicação do método Zr-em titanita por microsonda eletrônica e estes constituem uma importante contribuição ao conhecimento geológico. Os resultados são plenamente condizentes com uma dissertação de mestrado.

A monografia está bem estruturada, sendo constituída pelo estado da arte sobre a petrocronologia de titanita, a metodologia e técnicas analíticas aplicadas, e o contexto geológico em que se situam as rochas estudadas, seguidas da apresentação dos dados produzidos no estudo e do artigo científico submetido à revista Lithos.

O texto é objetivo e permite uma leitura fluida, sem grandes problemas na escrita. Cabe destacar alguns aspectos que podem ser corrigidos no futuro, como: problemas nas referências de teses/dissertações/?; algumas figuras aparecem muito distantes da sua citação no texto; melhorar as legendas das figuras de modo que elas contenham as informações que o autor quer transmitir através da figura (erros de digitação, etc estão apontados no texto enviado ao autor).

O autor apresenta uma extensa e bem atualizada revisão sobre os principais aspectos e as limitações do uso da titanita na petrocronologia, citando os textos que são referência neste tema o que constitui uma importante contribuição deste

trabalho.

A metodologia utilizada para o desenvolvimento da pesquisa em geral está bem descrita. Entretanto, em relação à determinação do Zr por microsonda eletrônica, a descrição dos procedimentos e das condições analíticas deveria estar melhor desenvolvida pois se trata de análise não convencional. O texto está mal estruturado, misturando informações de distintas naturezas e com algumas imprecisões. Sugiro a revisão deste texto para a publicação.

A descrição dos minerais acessórios, zircão, apatita e titanita aparece em dois itens deste trabalho, na “Petrografia e Litoquímica”, baseada na análise de lâminas delgadas de cada litologia e na “Geocronologia U-Pb”, em que é feita com base na observação das sessões de concentrados destes minerais. A integração dos dois tipos de observação poderia subsidiar melhor os resultados obtidos. Além disso, para qualificar mais a descrição da titanita, poderiam ter sido exploradas outras ferramentas analíticas que o autor dispunha, como a produção de mapas composicionais em BSE – MEV ou em microsonda eletrônica, especialmente para evidenciar a presença ou a ausência de zonações.

A determinação da química mineral da titanita e o estabelecimento da termometria pelo método do Zr-na titanita são resultados importantes deste trabalho. Os dados químicos não estão disponíveis no volume, embora seja citada a tabela S4 e alguns dados sejam apresentados no texto. A apresentação destes resultados é imprescindível, portanto sugiro que estes sejam adicionados a este volume na forma de um anexo. No item Petrocronologia de titanita no Estado da Arte (pg.8), há um erro na descrição da estrutura da titanita que aparece como formada por 7 sítios dodecaédricos. Também, no item “Titanite chemistry and thermometry” são apresentados valores incorretos de Ti na titanita (pg.52) e é sugerida pelo autor a substituição de  $Al + Fe^{3+}$  por F, o que também está incorreto. Estes dados devem ser corrigidos, talvez na forma de uma errata. As relações entre os elementos poderiam ser apresentadas na forma de gráficos para a visualização do comportamento dos elementos, o que qualificaria a interpretação destes resultados.

De modo geral, os resultados são apresentados de acordo com as diferentes técnicas empregadas. Para isso, são utilizadas figuras e tabelas que validam os dados e demonstram as interpretações.

As discussões e as conclusões são pertinentes, bem traçadas e correlacionadas com a revisão teórica. A termometria por Zr-na titanita e o seu uso em associação com as idades obtidas, em que pese a não apresentação dos dados da química mineral, representa uma importante contribuição para o estabelecimento dos limites de utilização e validação deste método que é ainda bastante discutido pela comunidade científica.

O estudo como um todo se constitui em uma importante contribuição para o entendimento da evolução do metamorfismo das rochas calciosilicáticas do Complexo Passo Feio do Cinturão Dom Feliciano – RS.

Por todos estes aspectos o conceito atribuído a este trabalho é A.

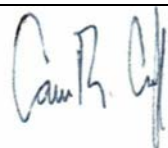
Assinatura  Data 27/02/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:



<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação:
<b>“TITANITA, APATITA E ZIRCÃO: TRAÇADORES DO POLIMETAMORFISMO DE ROCHAS CALCISSILICÁTICAS NO COMPLEXO PASSO FEIO, CINTURÃO DOM FELICIANO – RS”</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: <b>Daniel da Rosa Madruga</b>
Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Dorneles Remus
Examinador: Prof. Dr. Caue Rodrigues Cioffi
Data: 24/02/2013
Conceito: A
<p>PARECER: O presente trabalho apresenta novos dados geocronológicos U-Pb em titanita, apatita e zircão e dados de química mineral de titanita de amostras de rochas calcissilicáticas do Complexo Passo Feio, Cinturão Dom Feliciano (Rio Grande do Sul). Também são apresentados dados de geoquímica de rocha-total e a caracterização petrográfica das amostras estudadas. O trabalho é bem escrito e organizado, sendo apresentado um artigo científico submetido para revista internacional arbitrada com conceito CAPES A1. A fundamentação bibliográfica é baseada em trabalhos recentes da literatura internacional sobre titanita. Algumas pequenas deficiências na revisão bibliográfica são indicadas no PDF comentado da dissertação enviado para o autor. As análises U-Pb foram realizadas por LA-ICP-MS e as análises de química mineral de titanita por microsonda eletrônica. Os métodos utilizados são adequados e os dados obtidos aparentam ser de boa qualidade, apesar dos dados obtidos nos padrões U-Pb secundários, que permitiriam uma avaliação da precisão e acurácia dos dados, não serem reportados. A partir dos resultados obtidos, o autor interpreta a ocorrência de três eventos metamórficos no Cinturão Dom Feliciano entre 644 e 565 Ma e sugere que a população de titanita mais jovem registra alteração hidrotermal em temperaturas em torno de 300 °C. O autor destaca que as temperaturas obtidas pelo método Zr na titanita para a população mais jovem são superestimadas e sugere que o evento hidrotermal foi capaz de resetar o sistema U-Pb, mas não os conteúdos de Zr na titanita. Os dados obtidos são relevantes para o entendimento da evolução tectônica do Cinturão Dom Feliciano e a discussão sobre a correlação entre idades U-Pb e temperaturas Zr na titanita é bastante relevante para estudos petrocronológicos. Dessa maneira, acredito que os objetivos centrais da dissertação foram alcançados com êxito. No PDF comentado faço uma série de comentários em relação a aspectos que acredito que possam ser melhorados visando contribuir de maneira construtiva para futuros trabalhos.</p>

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'C. R. C.', is located at the top center of the document.

Assinatura:

Data: 24/02/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: