

Dolomitização multifásica em rochas metacarbonáticas do Grupo Açungui, Proterozóico do Estado do Paraná, Brasil

Multistage dolomitization in the Açungui Group metacarbonate rocks, Proterozoic of Paraná State, Brazil

Cristina Valle Pinto-Coelho¹, José Manoel dos Reis Neto², Nilo Siguehiko Matsuda³, Salla Talvikki Eeva⁴

resumo

As rochas carbonáticas da Mina Rio Bonito localizada no município de Campo Largo, Estado do Paraná, estão representadas por metamargas, rochas milonitizadas, mármores calcíticos, dolomíticos e brecha dolomítica que se originaram ao longo de episódios de soterramento e metamorfismo. O processo de dolomitização que afetou inicialmente as rochas carbonáticas pode ter se dado em condições de subsuperfície durante o Mesoproterozóico. Essas rochas carbonáticas pretéritas tiveram a matriz substituída em grande parte por dolomita de cristalinidade fina a média, com aspecto turvo (dolomita de substituição denominada Ds), onde estilólitos e fraturas constituíram os condutos principais para a circulação das soluções ricas em magnésio. A brecha dolomítica teria se originado durante o Ciclo Brasileiro (Neoproterozóico) em condições de fraturamento hidráulico originado a partir da devolatilização ocorrida durante o metamorfismo de fácies xisto verde. A dolomitização associada a essa fase gerou dolomita microcristalina (tipo Dp1) que se associa a

preenchimento de fraturas e *vugs*. Apresenta-se rica em ferro e teve sua origem a partir de fluido em desequilíbrio químico com o fluido responsável pela dolomitização anterior. No Paleozóico, uma nova fase de dolomitização teria ocorrido, gerando dolomita cristalina do tipo preenchimento (tipo Dp2), em consequência da reativação de falhas crustais profundas ou intrusões ígneas (diques de diabásio). Essa dolomita caracteriza-se pela presença da variedade em sela, com indivíduos não-planares, cristalinidade grossa, forte extinção ondulante e ocorre preenchendo fraturas tanto na brecha quanto no mármore dolomítico. Processos superficiais no Paleógeno, relacionados à evolução do relevo, promoveram a percolação de fluidos em baixa temperatura, ocasionando o processo de dedolomitização por meio de dissolução da dolomita e posterior preenchimento de cavidades por calcita. O processo de dedolomitização atuou na brecha dolomítica com a precipitação de calcita tardia no preenchimento de cavidades em associação à dolomita da geração Dp2. Quartzo completa a última fase de preenchimento das cavidades.

Palavras-chave: dolomitização | dolomita em sela | rocha metacarbonática | Grupo Açungui

^{1,2,4} Universidade Federal do Paraná (UFPR). Departamento de Geologia (DEGEOL). cristinavpc@ufpr.br; jmreis@ufpr.br; salla82@gmail.com.

³ Petrobras. E&P Exploração. Gerência de Estratigrafia e Sedimentologia. nilo@petrobras.com.br.

abstract

The carbonate rocks of Rio Bonito Quarry, at the State of Paraná, are represented by metamarls, mylonized rocks, calcite and dolomite marbles and dolomite breccias, which were formed in several burial stages. The first dolomitization process which affected the marbles had its origin in a burial environment. The process occurred during Mesoproterozoic, where a precedent calcitic rock had its matrix widely replaced by fine to medium sized dolomite crystals with cloudy aspect, and where stylolites and fractures formed the principal conduits for the circulation of Mg-rich solutions. The dolomite breccia were formed during the Brazilian Cycle (Neoproterozoic), in conditions of hydraulic fracturing, originated by devolatilization which occurred during the metamorphism of green schist facies. The second dolomitization process, caused the formation of Fe-rich microcrystalline dolomite (Dp1), originated through a fluid at chemical disequilibrium with the fluid responsible for the former dolomitization. In the Paleozoic occurred a new phase of dolomitization, developing the Dp2-type dolomite, as the consequence of reactivation of deep crustal faults or igneous intrusions (dykes of microgabro). This dolomite is constituted by saddle dolomite, with non-planar and coarse crystals, strong undulate extinction, which fills fractures in breccias as well as in dolomitic marbles. Superficial processes at the Paleogene, related to the topographic evolution, promoted the percolation of low-temperature fluids, occasioning the process of dedolomitization via dissolution and posterior filling of cavities. The process of dedolomitization occurred in dolomitic breccia with precipitation of late calcite, which filled the cavities, associated to dolomite of generation Dp2. Quartz completes the final phase of the void-filling process.

(Expanded abstract available at the end of the paper)

Keywords: dolomitization | saddle dolomite | metacarbonate rocks | Açungui Group

introdução

Entende-se por dolomitização o processo pelo qual o carbonato de cálcio original é substituído, total ou parcialmente, por carbonato de cálcio e magnésio

(Warren, 2000). A água do mar constitui-se como a única fonte abundante de Mg^{2+} na natureza capaz de formar grandes e extensos volumes de dolomita sedimentar e contém 1.290ppm Mg e 411ppm Ca, com razão Mg/Ca = 3,14. A água doce contém razão molar Mg/Ca = 0,44, com 4ppm Mg e 15ppm Ca. A reação de dolomitização é descrita como sendo: $2CaCO_3 + Mg^{2+} = CaMg(CO_3)_2 + Ca^{2+}$ (Warren, 2000).

As rochas carbonáticas são consideradas importantes fontes armazenadoras de diversos bens minerais, dentre eles o petróleo e os depósitos de Pb e Zn do tipo Mississippi Valley e do tipo *skarn*. Em todo o mundo, cerca de 50% das reservas de petróleo em rochas carbonáticas são encontradas em dolomitos e na América do Norte, aproximadamente 80%. Volumes significativos de reservas de hidrocarbonetos na ex-União Soviética, noroeste e sul da Europa, assim como no norte e oeste da África são igualmente encontrados nessas rochas (Warren, 2000).

A dolomitização é um dos processos mais complexos envolvidos na geração de reservatórios permoporosos, uma vez que pode criar, preservar ou destruir porosidade. A presença ou não de porosidade depende da trama e da textura dos carbonatos a serem substituídos, além da composição do fluido, da taxa de substituição e da duração do processo (Gasparrini, 2003; Qing e Mountjoy, 1994a; Smith, 2004).

Na Mina Rio Bonito, município de Campo Largo, Paraná, as rochas carbonáticas estão representadas por metamargas, rochas milonitizadas, mármore calcíticos, dolomíticos e brecha dolomítica. O processo de dolomitização que atingiu os dois últimos litotipos citados teve evolução multifásica evidenciada por tipos texturais de dolomita que ocorrem substituindo a matriz ou preenchendo fraturas e outros espaços vazios.

Os resultados preliminares da pesquisa ora apresentados inserem-se no projeto Petrocal, convênio firmado entre a Petrobras, o Lamir (Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná) e a Funpar (Fundação da Universidade Federal do Paraná). O projeto constituiu-se de três subprojetos, sendo que os resultados aqui apresentados referem-se ao subprojeto que teve como objetivo principal a caracterização petrográfica e geoquímica de rochas carbonáticas, sobretudo dolomíticas. Este subprojeto teve a finalidade de avaliar a porosidade e caracterizar minerais indicadores de estruturas e texturas de dissolução, possíveis armazenadores de hidrocarbonetos e geradores de rochas reservatórios.

contexto geológico regional

O arcabouço geológico-geotectônico do Pré-cambriano paranaense tem sido objeto de diversas pesquisas de cunho acadêmico e prospectivo desde o início da década de 40. A partir daí, uma série de empilhamentos estratigráficos e modelos geotectônicos foram propostos para a região. Um panorama completo da evolução dos conceitos e das pesquisas é encontrado em Heilbron *et al.* (2004) e Reis Neto (1994); informações referentes à área da Mina Rio Bonito são fornecidas em Gallina (2005). Será feito aqui um breve resumo, baseado em compilação obtida em Heilbron *et al.* (2004) sobre a evolução geológica e geotectônica das unidades litológicas relacionadas à mina e ao seu entorno.

A Província Mantiqueira, desenvolvida durante a orogenia neoproterozóica brasileiro/pan-africana, representa um sistema orogênico situado nas porções sul e sudeste do Brasil, cujo segmento central é constituído pelos terrenos Apiaí, São Roque e Embu. As unidades metassedimentares aflorantes a sudoeste do Terreno Apiaí vinham sendo englobadas sob a designação de Grupo Açungui e, modernamente, esse grupo está sendo considerado como formado por três megasseqüências estratigráficas discordantes (Heilbron *et al.* 2004).

As seqüências mesoproterozóicas englobam faixas alternadas e orientadas NE-SW, controladas por zonas de cisalhamento laterais. A unidade basal metavulcano-sedimentar corresponde à Formação Perau, constituída por quartzitos, mármore, rochas calciossilicáticas, xistos grafitosos, cálcio-filitos, formações ferríferas bandadas, com intercalações de basaltos toleíticos subalcalinos.

A Formação Votuverava, considerada extensa unidade turbidítica, representa o topo das seqüências metavulcano-sedimentares e compõe-se de metarritmitos, metassiltitos, metarenitos e filitos grafitosos; subordinadamente ocorrem metaconglomerados, anfíbolitos, turmalinitos, formações ferríferas bandadas e gonditos.

A Formação Água Clara, na porção norte, constitui-se pelas unidades mesoproterozóicas supramencionadas, tendo caráter essencialmente carbonático. Os litotipos estão representados por mármore, rochas cálcio-silicáticas, cálcio-filitos, quartzitos e *metacherts*, em associação com

anfíbólio-xistos, granada-clorita-biotita xistos, metatufos básicos e intermediários e anfíbolitos.

As seqüências neoproterozóicas representam sucessões carbonáticas plataformais com zonas de cisalhamento laterais onde, na porção norte, encontra-se o Grupo Itaiacoca, limitado pelos sedimentos da Bacia do Paraná e pelo Batólito Três Córregos. Nesse grupo, afloram metassiltitos, metarritmitos, filitos e metavulcânicas na porção basal, sendo sobrepostos por quartzitos ortoderivados e metadolomitos. Na porção sul, ocorre o Grupo Capiru com três conjuntos litológicos:

- I. filitos e quartzitos;
- II. mármore estromatolíticos e brechas intraformacionais subordinadamente com filitos e quartzitos;
- III. alternância entre filitos, quartzitos e mármore.

A implantação da Bacia Açungui teve início no Neoproterozóico, por volta de 1.000-800 Ma, sobre margem litosférica adelgada (Fiori, 1990). Os depósitos iniciais têm evidências de atividade glacial, gradando para seqüências turbidíticas de águas profundas. Posteriormente, em condições deposicionais marinhas rasas e quentes, ocorre intensa atividade biológica testemunhada por estromatólitos em mármore do Grupo Capiru. Estabilidade tectônica gerou subsidência da bacia com a deposição de espessos pacotes carbonáticos e intercalações de quartzitos e filitos, testemunhando variações no nível do mar. Entre 650-700 Ma, ocorreu o fechamento da bacia.

O intenso tectonismo que afetou a bacia é indicado por vastos cavalgamentos originados pela colisão continente-arco-continente (Fiori, 1994). No estágio final da colisão continental e com o fechamento da bacia de retroarco, ocorreram dobramentos, falhamentos transcorrentes e/ou rotação horizontal de blocos. A principal falha transcorrente aí observada é a Lancinha, associada a falhas sintéticas (N60-80E), antitéticas (N20W), empurrões e dobras (N30-40E). A movimentação das falhas transcorrentes propiciou a intrusão de corpos granitoides alojados em dobras escalonadas por volta de 550 Ma (Fiori, 1994).

Os sedimentos carbonáticos foram, durante o Neoproterozóico/Paleozóico e após a diagênese, metamorfisados, recristalizados e submetidos a dobramentos e falhamentos. Eventos magmáticos diversos estão representados por intrusões batolíticas

granodioríticas e graníticas (Três Córregos e Cunhaporanga) entre 650-700 Ma, seguidas por suítes quartzo-monzoníticas (600 Ma) e sienogranítica (550 Ma). A fase pós-orogênica (480-550 Ma) está representada por intrusões de corpos graníticos com filiação alcalina a peralcalina. Na região estudada, esta fase é representada pelo granito Passa Três, de composição quartzo-sienítica e filiação híbrida crosta-manto.

No Cambro-Ordoviciano deu-se a estabilização da área e a deposição da Formação Camarinha, constituída por conglomerados, brechas, arenitos, siltitos e ritmitos imaturos, médios a mal selecionados, característicos de leques progradantes e retrogradantes de ambientes costeiros (Fiori, 1994).

No Eocretáceo, novos fenômenos tectônicos e magmáticos afetaram a região gerando a intrusão de diques de composição básica, pertencentes à Formação Serra Geral, com reativação de falhas pré-cambrianas e geração de novos falhamentos com direção preferencial NW.

a Mina Rio Bonito

A Mina Rio Bonito (MRB) situa-se no município de Campo Largo (PR), a aproximadamente 55km de Curitiba (figs. 1 e 2), tendo como proprietária a Companhia de Cimentos Itambé. A fábrica produz cimentos do tipo Portland e cimentos especiais para construtoras, fabricantes de artefatos de concreto,

pré-moldados, indústrias de fibrocimento, concreteiras e empreiteiras de obras, a partir do mármore calcítico lá extraído.

As rochas carbonáticas da mina foram subdivididas, de acordo com critérios petrográficos, geoquímicos e estruturais, em três grupos:

- I. rochas com estruturas primárias, onde se encontram preservados os acamamentos sedimentares e com deformação mínima ou ausente; tais rochas são constituídas por metamargas e mármore calcítico;
- II. rochas carbonáticas milonitizadas;
- III. rochas dolomitizadas (mármore e brecha dolomítica).

No extremo sudeste da mina, observa-se dique de rocha básica com espessura aproximada de três metros e direção NW. À exceção dos diques de diabásio mais jovens, as demais rochas foram submetidas a metamorfismo em condições de fácies xisto verde durante o evento tectonomagmático neoproterozóico relacionado ao Ciclo Brasileiro.

metamargas

No extremo sul da MRB, foram descritas rochas com cor cinza claro a médio, granulação variando de muito fina a fina, onde se observam a preservação de acamamento sedimentar primário (So) e as vênulas preenchidas por calcita de cor branca, rósea ou



Figura 1 - Mapa de localização da Mina Rio Bonito.

Figure 1 - Location map of the Rio Bonito Quarry.



Figura 2 – Vista geral da Mina Rio Bonito. Imagem obtida em 26 de janeiro de 2006.

Figure 2 – Overview of the Rio Bonito Quarry. Picture taken on January 26th 2006.

amarela. Tais vênulas têm espessuras variáveis (milimétricas a centimétricas) e direções perpendiculares a subperpendiculares entre si e ortogonais a So. Nota-se foliação metamórfica superimposta (Sn) paralela ao acamamento primário e outra foliação metamórfica perpendicular à foliação principal (Sn+1). É notável a variação de cor e de granulometria nestas rochas, disposta segundo o nível paralelo ao acamamento sedimentar.

A deformação associada à foliação (Sn) é mais acentuada nos estratos mais ricos em quartzo. Pirita, em diminutos cristais milimétricos, ocorre freqüentemente disseminada ao longo de planos subparalelos a So e dispersa na rocha. Microscopicamente, esse litotipo exhibe textura granoblástica, localizadamente granolepidoblástica, constituída por carbonato (porcentagens modais estimadas visualmente variando entre 35-70%), quartzo (5-15%), mica branca (5-20%), opacos (5-15%); turmalina e K-feldspato ocorrem sob forma de traços. Os estratos mais espessos são constituídos preferencialmente por quartzo em indivíduos subidioblásticos a xenoblásticos e mica branca em cristais idioblásticos alongados; subordinadamente, observa-se K-feldspato e turmalina de cor verde. Nos estratos mais finos, carbonato predomina em distribuição preferencialmente unimodal, com cristais planares-e a planares-s (Sibley e Gregg, 1987), com contatos lobados entre os indivíduos. Observa-se, localizadamente, variação (deposicional?) marcada pela intensidade da impregnação ferruginosa desse mineral. O contato entre esses dois estratos faz-se por intermédio de estilólitos com baixa amplitude.

mármore calcítico

Em contato aparentemente gradacional com as metamargas, foram descritos mármores calcíticos de cor cinza claro a médio, granulação variando de muito fina a fina, com acamamento primário bem preservado. Tal acabamento é definido por diferenças na granulação e têm intensa venulação, sobretudo nos estratos de granulação mais grossa, com preenchimento por calcita de cor branca a rósea. As vênulas têm espessuras e direções variáveis, sendo milimétricas a centimétricas, anastomosadas e são, majoritariamente, paralelas a So. Por vezes, são observadas concentrações de material de cor preta com composição argilosa e sem estruturação interna que poderia corresponder a variações deposicionais,

onde o aporte de material argiloso foi mais acentuado. Microscopicamente, os estratos mais finos dos mármores calcíticos exibem textura granoblástica, onde o carbonato (porcentagem modal estimada visualmente de 95%) apresenta distribuição unimodal e indivíduos planares-e a planares-s com contatos lobados entre si. Diminutas palhetas de mica branca ocorrem dispersas na rocha; opacos ocorrem sob forma de traços. Vênulas ocorrem com espessuras e direções variáveis e o carbonato que as preenche possui granulação mais grossa que o da rocha hospedeira. Nas vênulas de cristalização tardia, a calcita apresenta aspecto límpido. Comumente, no contato da vênula com a rocha, observa-se a presença de estilólitos. Nos estratos com granulação mais grossa, o carbonato ocorre em indivíduos planares-e a planares-s, distribuição preferencialmente unimodal, podendo ser localizadamente polimodal. A estilolitização parece ser menos abundante do que nos estratos mais finos assim como a venulação que, quando presente, encontra-se preenchida por um carbonato finamente recristalizado.

rochas carbonáticas milonitizadas

Na Mina Rio Bonito ocorrem rochas carbonáticas com deformação intensa ao longo de uma zona de falha que se estende por cerca de dois metros de espessura, com desenvolvimento de foliação milonítica vertical disposta segundo a direção geral N12E/85NW. A foliação do tipo *flaser* preserva macrólitos com até dez centímetros de comprimento; no interior dos mesmos, nota-se preservação de estrutura primária, representada pela intercalação de estratos com diferentes granulações e cores. Isso indica que o desenvolvimento da milonitização deu-se paralelamente a So. Pirita é comum ao longo de planos de fraturas. Por vezes, observa-se, em alguns locais, que a rocha submetida à milonitização é um metaconglomerado com clastos de carbonato centimétricos. Microscopicamente, essas rochas são marcadas por deformação e venulação intensas, acompanhadas por silicificação acentuada. O carbonato (em porcentagem modal média de 80%) mostra cristais planares-s a não-planares em distribuição polimodal. As vênulas preenchidas por carbonato, geradas em episódios distintos e com granulações diversas, assumem padrão anastomosado

onde esse mineral apresenta forte impregnação por material ferruginoso; nas vênulas geradas tardiamente, o carbonato tem aspecto límpido e forte extinção ondulante. Quartzo ocorre desde indivíduos microcristalinos até cristais maiores marcados por acentuada extinção ondulante. Minerais opacos ocorrem entre 5-10%, quartzo em torno de 10%, mica branca e K-feldspato ocorrem sob forma de traços.

rochas dolomitizadas

mármore dolomítico

Em contato abrupto com o mármore calcítico e oblíquas à foliação principal, são observadas na MRB rochas de cor cinza escuro a cinza escuro médio, granulação fina à média, intensamente venuladas, definidas como mármore dolomítico. Essas rochas encontram-se localizadamente brechadas. O conjunto mármore/brecha dolomítica se estende ao longo de 60 metros com direção preferencial N70-80W, subsidiariamente N60-70E, N80-90E e N50-60W (fig. 3).

No mármore dolomítico, o acamamento primário é bem preservado. As vênulas têm espessuras e direções variáveis, sendo milimétricas a centimétricas, anastomosadas. Tais vênulas apresentam-se, predo-

minantemente, paralelas a So, com preenchimento por calcita de cor branca, rósea e levemente amarela; estrutura do tipo em zebra (Nielsen *et al.* 1998; Nadjiwon e Morrow, 2001; Pinto-Coelho, 2007) é freqüente, constituída pela repetição rítmica de dolomita de cor branca e granulação fina. Essa estrutura está disposta ao longo de uma rede horizontal, interceptada por fraturas verticais a subverticais que ocasionam deslocamento. São comuns superfícies de dissolução abertas, vazios preenchidos por material carbonático e porções brechadas. Os tipos texturais de dolomita serão descritos mais adiante neste artigo.

brecha dolomítica

No mármore dolomítico, são encontradas porções intensamente brechadas nas quais são observados fragmentos com tamanhos e formas variadas cimentados por material carbonático gerado em episódios distintos. A cor castanho-amarelada apresentada pela brecha dolomítica é de origem secundária e deve-se à percolação de fluidos ricos em óxidos de ferro, que se precipita em fraturas e *vugs*. A brecha constitui-se por fragmentos de mármore dolomítico de cor cinza com granulação muito fina a fina, angulosos a subangulosos. Tais fragmentos apresentam dimensões médias variando entre subcentimétricas a até dez centímetros (fig. 4), sem evidências de deslocamento nem de deformação intensa



Figura 3 – Vista geral do conjunto de rochas carbonáticas da Mina Rio Bonito mostrando o contato entre o mármore calcítico e as rochas dolomitizadas (mármore e brecha).

Figure 3 – Overview of the set of carbonate rocks at the Rio Bonito Quarry showing the contact between the calcite marble and the dolomitized rocks (marble and breccia).

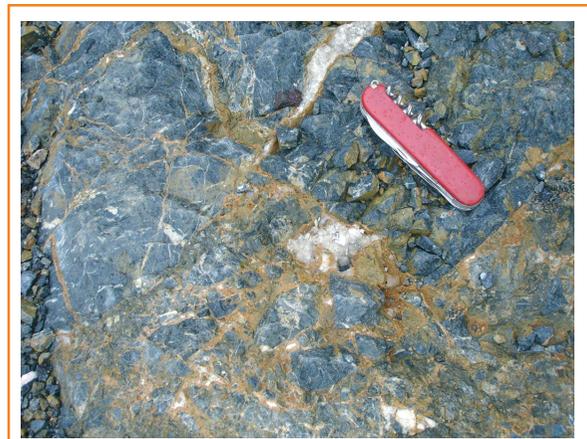


Figura 4 – Brecha dolomítica constituída por fragmentos de mármore dolomítico de granulação fina, cimentados por material carbonático (dolomita + calcita) de cor castanha. A porção branca no centro da fotografia refere-se ao preenchimento de cavidade por quartzo.

Figure 4 – Dolomitic breccia constituted by fine grained dolomitic marble fragments and brown color of dolomite and calcite cements. The white portion at the centre of photo corresponds to a void filled by quartz.

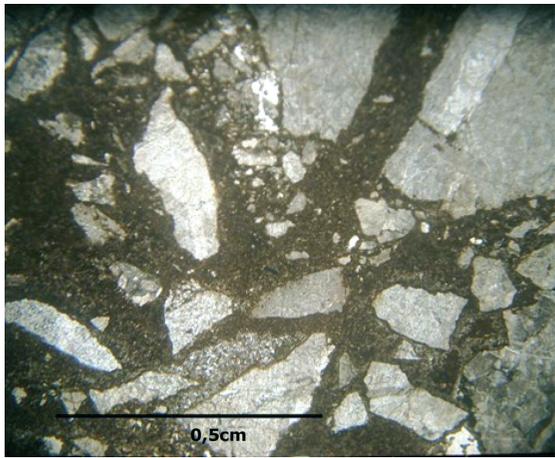


Figura 5 – Detalhe das formas e dimensões dos fragmentos de mármore dolomítico na brecha, onde se observam a ausência de deslocamento e a deformação bem como as dimensões e angulosidades variadas.

Figure 5 – Detail of the shapes and dimensions of dolomite marble fragments in the breccia, where no dislocation or deformation is observed, with various dimensions and angularities.

(fig. 5) sendo, todavia, cortados por intenso sistema de fraturas preenchidas por material ferruginoso e vênulas preenchidas por carbonatos.

Macroscopicamente, observa-se que o preenchimento das cavidades dá-se de forma parcial a completa por cristais de dolomita dispostos em *clusters* com cor castanho-clara, associados secundariamente à calcita e ao quartzo cristalino (fig. 6). A dolomita em *clusters* apresenta textura semelhante à da dolomita geódica mencionada em Boni *et al.* (2000). Nesses casos, as cavidades têm controle estrutural uma vez que se dispõem, na maioria dos casos, paralelamente à direção de xistosidade. Minerais opacos, finamente disseminados, associam-se comumente aos fragmentos de mármore dolomítico da brecha.

tipos texturais de dolomita

Nas rochas dolomitizadas da MRB, foram identificados microscopicamente dois tipos de associação de dolomita:

- I. dolomita de cristalinidade fina a média: substitui a matriz da rocha, designada D_s;
- II. dolomita microcristalina e dolomita do tipo em sela: de cristalinidade grossa, que preenchem fraturas e *vugs*, denominadas D_{p1} e D_{p2}, respectivamente.



Figura 6
Dolomita geódica em brecha com preenchimento de vazios por dolomita, de cor castanha, associada à calcita e quartzo.

Figure 6
Geodic dolomite in breccia, with void-filling brownish dolomite, associated to calcite and quartz.

A dolomita D_s, ou matricial, ocorre em indivíduos não-planares, de acordo com a classificação de Sibley e Gregg (1987), dispostos sob forma de mosaico e distribuição unimodal, cuja cristalinidade varia de fina a média (fig. 7). A cor situa-se entre castanho claro e castanho escuro em função da intensidade da turbidez e da presença de material ferruginoso e/ou inclusões fluidas, estas últimas majoritariamente crepitadas. Esses cristais mostram-se, comumente, com aspecto turvo no centro e límpido nas bordas, além de extinção ondulante. Por vezes, nota-se que o sistema de fraturamento atuou como conduto para o fluido dolomitizante já que os cristais assumem aspecto turvo intenso ao longo das superfícies de fraturas (fig. 8). Não foi observado, ao microscópio petrográfico convencional, qualquer tipo de zoneamento nessa geração de dolomita.

A dolomita D_p ocorre nos mármore dolomíticos da MRB em indivíduos com cristalinidade mais grossa, forte extinção ondulante, aspecto turvo pouco acentuado sendo, por vezes, límpidos e ocorrendo com mais freqüência como preenchimento de superfícies de fraturas que seccionam a dolomita

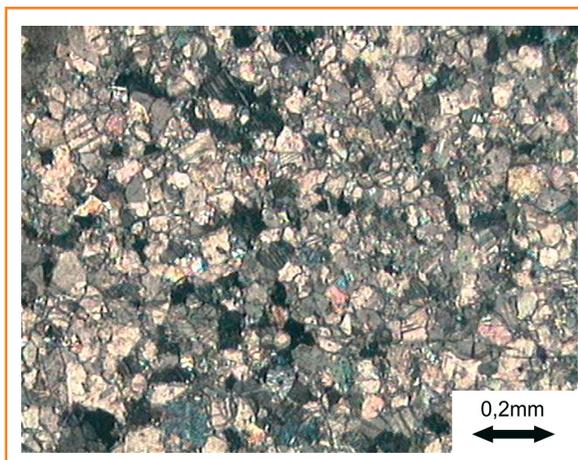


Figura 7
Dolomita do tipo substituição D_s em indivíduos não-planares com distribuição unimodal em mármore dolomítico da Mina Rio Bonito.

Figure 7
Replacement type dolomite (D_s) in non-planar crystals, with unimodal distribution, in dolomite marble at Rio Bonito Quarry.

Figura 8

Aspecto turvo em dolomita Ds do mármore dolomítico desenvolvido a partir de estilólitos e superfícies de fraturas.

Figure 8

Cloudy aspect in Ds-dolomite of the dolomite marble, developed from stylolites and fracture surfaces.

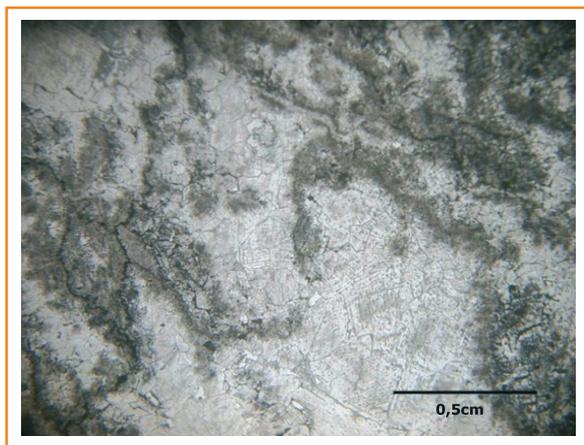


Figura 9

Dolomita Dp com acentuada extinção ondulante em indivíduos não-planares, em distribuição polimodal, preenchendo fratura em mármore dolomítico fino constituído por dolomita Ds.

Figure 9

Void and fracture filling type dolomite (Dp), with strong undulate extinction, in non-planar crystals with polymodal distribution, filling a fracture in fine-grained dolomite marble, constituted by replacement dolomite (Ds).

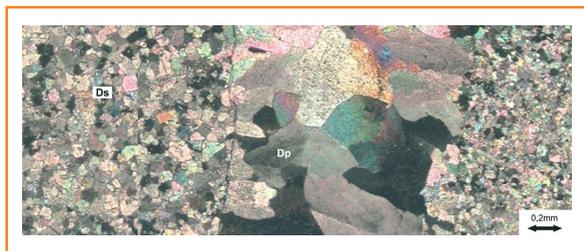
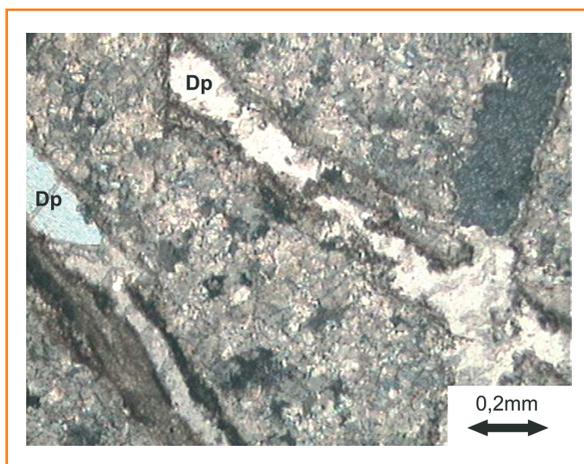


Figura 10

Fraturas subperpendiculares preenchidas por dolomita da geração de preenchimento (Dp) cortando mármore dolomítico constituído por dolomita do tipo Ds.

Figure 10

Sub-perpendicular fractures filled by dolomite of filling generation (Dp), crossing dolomite marble constituted by Ds-type dolomite.



matricial (fig. 9). Os indivíduos têm distribuição polimodal, secundariamente unimodal, sendo planares-s a não-planares. Comumente, preenchem superfícies de fraturas ortogonais entre si, exibindo aspecto límpido e indivíduos com dimensões inferiores aos anteriormente citados (fig. 10). De acordo com critérios texturais e ópticos, essa geração de dolomita tardia tem características de dolomita do tipo em sela (Radke e Mathis, 1980; Searl, 1989).

A dolomita dos mármore da Mina Rio Bonito é não-estequiométrica, cujas porcentagens molares de CaCO_3 situam-se entre 47,70 e 54,67 e grau de ordenamento entre 0,59 e 0,64 (Pinto-Coelho, 2007).

A dolomita do tipo Dp1 em lâmina delgada da brecha dolomítica apresenta-se microcristalina com cor castanha intensa em tons variando do amarelo ao cinza (fig. 11). A análise por difração de raios X, feita após separação manual por broca elétrica, revelou a presença predominante de dolomita, além de calcita, muscovita, goethita e quartzo. Mica branca ocorre em porcentagens modais pouco significativas.

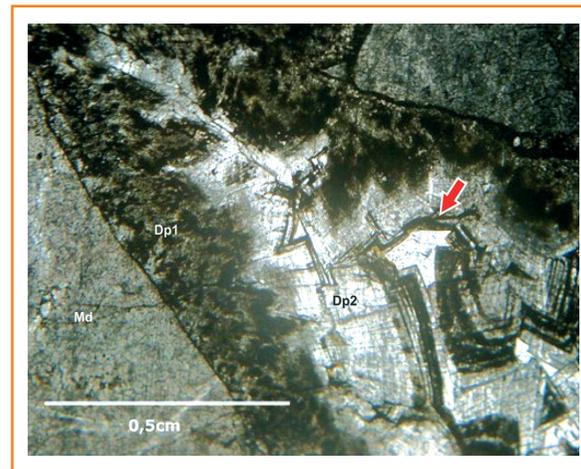


Figura 11 – Cimento dolomítico do tipo Dp1 em contato com fragmento de mármore dolomítico (Md). A seta indica cavidade preenchida por quartzo. Dp2 = dolomita em sela.

Figure 11 – Dp1-type dolomite cement in contact with fragment of dolomite marble (Md). The arrow points to a void filled by quartz. Dp2 = saddle dolomite.

Na brecha dolomítica, a partir da fase carbonática do tipo Dp1, desenvolve-se material de cristalinidade média a grossa constituído por cristais planares-s a não-planares de dolomita com distribuição polimodal. O núcleo comumente exhibe aspecto turvo e bordas límpidas, além de exibir com frequência hábito em ponta de lança, característico da dolomita em sela (fig. 12). Esse material constitui a dolomita do tipo Dp2. Nota-se que essa geração de dolomita desenvolve-se a partir da borda do fragmento cimentado pela dolomita Dp1 na qual é possível identificar germes de cristal dessa última geração de dolomita precipitada como preenchimento de espaço intersticial.

A dolomita do tipo Dp2, quando exhibe o hábito em ponta de lança, mostra-se intensamente turva, em função da presença de inclusões fluidas, a maior parte crepitada, além de exibir exsoluções de goethita ao longo das linhas de crescimento do cristal e dos planos de clivagem (fig. 13a a 13c) o que, segundo Radke e Mathis (1980) seria indicativo de processo de

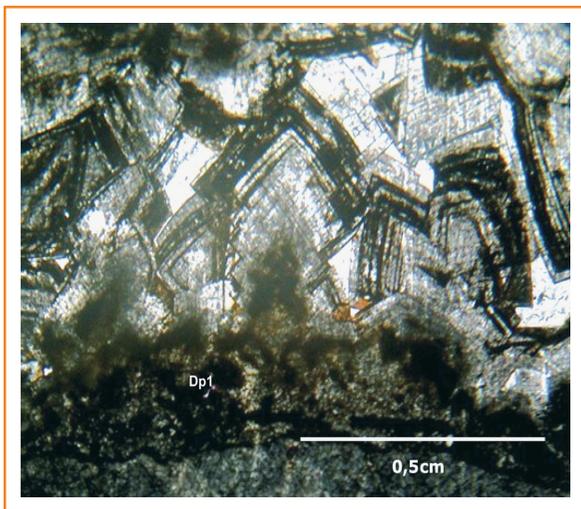


Figura 12 – Detalhe do cimento dolomítico do tipo dolomita em sela Dp2 desenvolvido a partir do cimento Dp1.

Figure 12 – Detail of dolomite cement of void-filling type (saddle dolomite Dp2) developed from cement Dp1.

dedolomitização. Essa geração de dolomita mostra zoneamento acentuado e extinção ondulante. Tal característica é acentuada sobretudo em indivíduos com granulação mais grossa e límpidos, sem exsoluções de goethita (fig. 14). Assim como para as gerações de dolomita encontradas no mármore, na brecha não há evidências de variações na estequiometria nem no grau de ordenamento da dolomita dos tipos Dp1 e Dp2, variando, sistematicamente, entre 49,67 e 51,00 mol % CaCO_3 , ou seja, não-estequiométricas e com graus de ordenamento entre 0,61 e 0,63 (Pinto-Coelho, 2007).

A última fase de precipitação de material carbonático nos espaços vazios da brecha está representada por calcita de cor rósea com cristalinidade fina a média, microscopicamente constituída por indivíduos planares-s a não-planares, distribuição unimodal em mosaico e aspecto límpido; essa associação é atribuída ao processo de dedolomitização e será discutida mais adiante. Quartzo foi identificado em porcentagens modais pouco significativas em associação à dolomita do tipo Dp2 como preenchimento de vazios.

Uma amostra de brecha dolomítica foi analisada para isótopos estáveis de carbono e oxigênio pelo método *offline*. Os resultados obtidos sobre as variedades de dolomita dos tipos Dp1 e Dp2 revelaram possível origem hidrotermal enquanto aqueles referentes ao mármore dolomítico encontram-se próximos à zona de transição entre alta e baixa temperaturas (Pinto-Coelho, 2007).

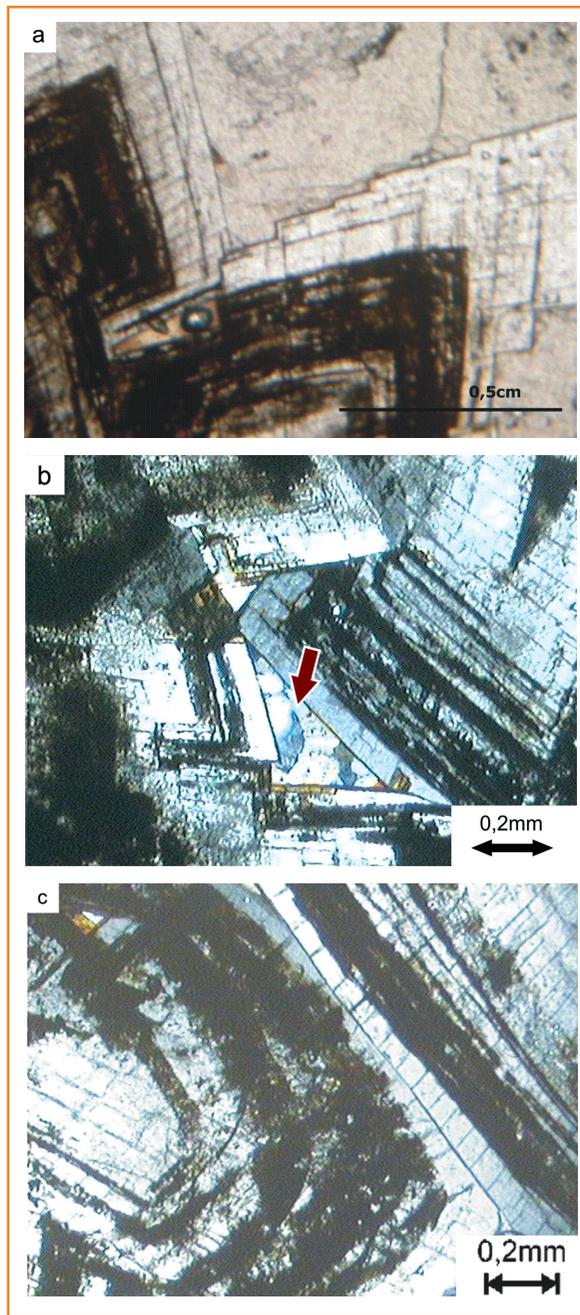


Figura 13

a) Detalhe da dolomita em sela (Dp2) com hábito em ponta de lança, bordas límpidas e exsolução de goethita ao longo de superfícies de clivagem; b) Idem anterior, com preenchimento de interstícios por quartzo (seta); c) Detalhe da dolomita em sela com aspecto turvo na porção interna do cristal, bordas límpidas e exsolução de goethita ao longo de superfícies de clivagem.

Figure 13

a) Detail of the saddle dolomite (Dp2), with a form of arrow-head, containing clear rims and goethite exsolution by cleavage surfaces; b) The same with interstices filled by quartz (arrow); c) Detail of the saddle dolomite, with cloudy aspect in the centre of the crystal, clear rims and goethite exsolution by the cleavage surfaces.

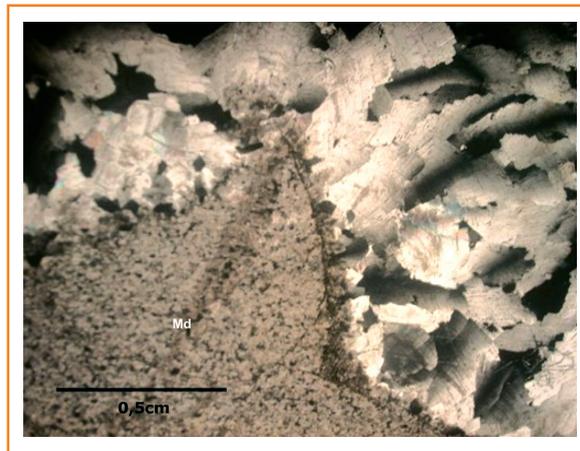


Figura 14

Cristais de dolomita em sela com acentuada extinção ondulante, indivíduos não-planares, como distribuição polimodal. Md = fragmento de mármore dolomítico.

Figure 14

Crystals of saddle dolomite, with strong undulate extinction, non-planar individuals of polymodal distribution. Md = fragment of dolomite marble.

A análise da brecha ao microscópio eletrônico de varredura mostrou, por meio do mapeamento químico feito em espectrometria de energia dispersiva (*energy dispersive spectrometry – EDS*), a distribuição dos principais cátions presentes (Fe, Mg e Ca). Na figura 15a é mostrada a lâmina delgada da brecha, onde se observa fragmento de mármore intensamente venulado. Tal fragmento apresenta vênulas preenchidas por dolomita límpida de cor branca, correspondendo à geração de preenchimento de fraturas (Dp2), há também a presença de dolomita do tipo Dp1 microcristalina e de cor castanha. A cavidade observada

na lâmina é preenchida pela associação entre dolomita em sela e calcita (fig. 15b). Na figura 15c é apresentada a imagem em microscopia eletrônica de varredura (MEV), em microscopia ótica e eletrônica (*backscattered electron – BSE*), onde os pontos analisados correspondem à calcita (ponto 1), dolomita (ponto 2), dolomita com pico de Fe bem evidenciado (ponto 3) e dolomita + calcita (ponto 4). O mapeamento químico do Mg (fig. 15d) revela a distribuição desse elemento ao longo da fase mineral correspondente à dolomita, onde os maiores teores coincidem com a extremidade do cristal que exhibe o hábito em ponta de lança.

Figura 15

a) Fotografia de lâmina delgada da brecha dolomítica mostrando fragmento de mármore dolomítico (Md), cimento Dp1, cavidade e fraturas preenchidas por dolomita do tipo Dp2; b) Detalhe da cavidade da fotografia anterior mostrando o preenchimento por dolomita em sela (Dp2) e calcita tardia (Cc); c) Imagem em microscópio eletrônico de varredura, em BSE, da cavidade anterior. Aumento: 30x. Os pontos 1 a 4 foram analisados em EDS, sendo: 1=calcita; 2=dolomita; 3=dolomita + Fe; 4=dolomita + calcita; (d) Mapeamento químico de Mg, por EDS, da imagem anterior; e) Idem para Ca; f) Idem para Fe.

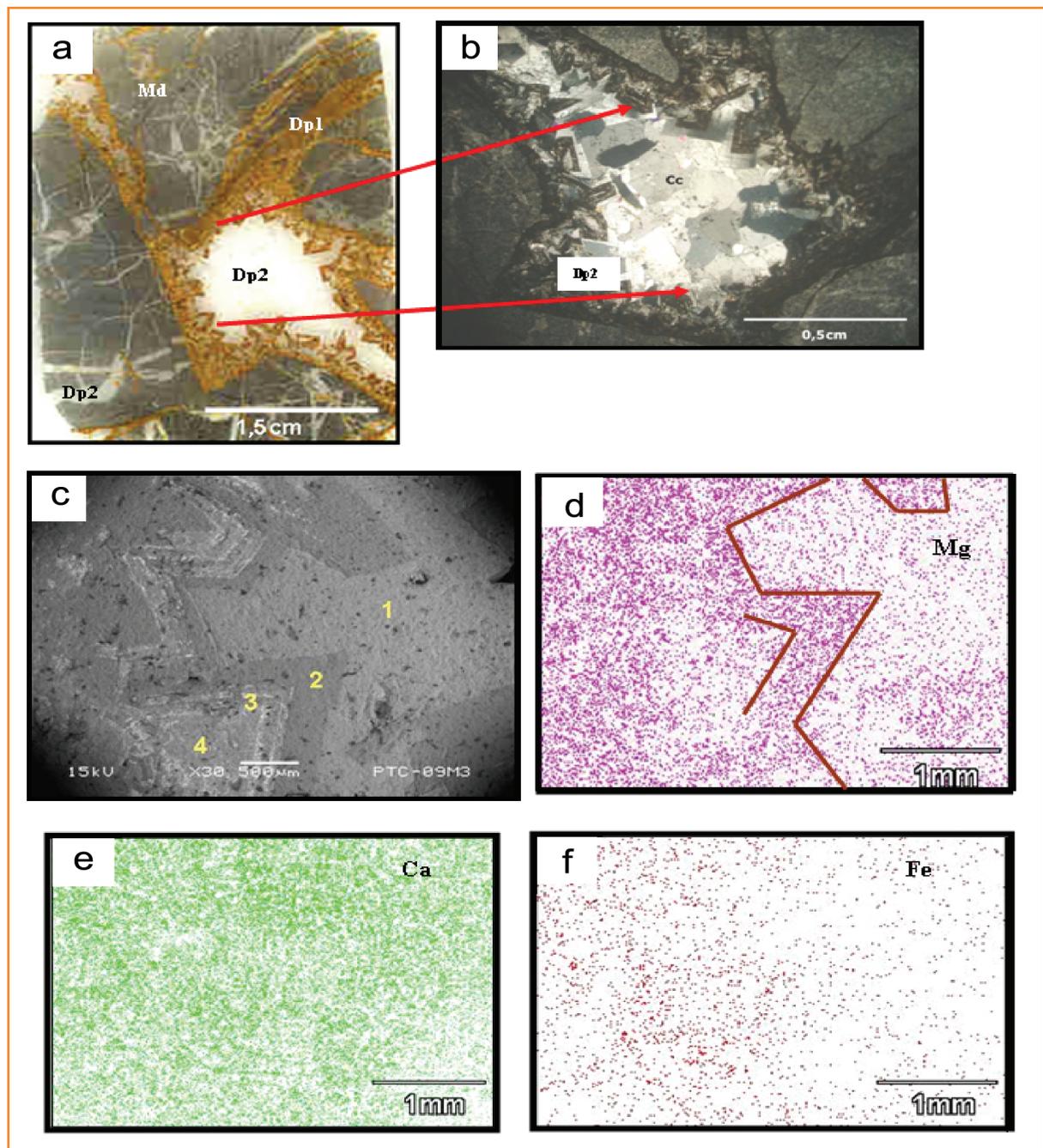


Figure 15

a) Photograph of thin section of dolomite breccia, showing a fragment of dolomite marble (Md), Dp1 cement, voids and fractures filled by Dp2-type dolomite; b) Detail of the voids in (A) filled by saddle dolomite (Dp2) and late calcite (Cc). NX; c) Scanning electron microscope view, in BSE, of the same void. Enlargement: 30x. The points 1 through 4 were analyzed in EDS, being 1=calcite; 2=dolomite; 3=dolomite + Fe; 4=dolomite + calcite; d) Chemical mapping of Mg by EDS, of the latter image; e) The same stands for Ca; f) The same stands for Fe.

A distribuição do Ca, presente em todas as fases minerais analisadas, mostra-se homogênea ao longo da amostra e o Fe concentra-se, preferencialmente, na dolomita. A presença desse elemento associado às porções calcíticas pode dever-se à presença de diminutos cristais de minerais opacos (pirita?).

Teste colorimétrico realizado sobre amostra de material de preenchimento de cavidades na brecha, semelhante ao descrito anteriormente, revela a presença de dolomita na porção interna e calcita nas bordas (fig. 16). Essa associação carbonática foi confirmada, ainda, por difração de raios X (Pinto-Coelho, 2007).

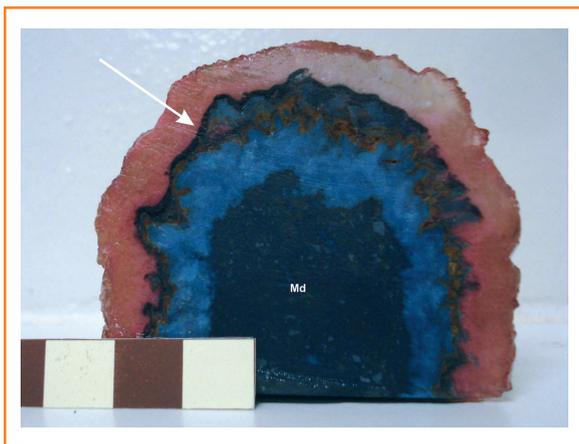


Figura 16 – Teste colorimétrico realizado sobre a associação carbonática de preenchimento de cavidades na brecha dolomítica onde as porções azuis correspondem à dolomita e aquelas em vermelho, à calcita. Notar que as bordas da dolomita próximas à calcita assumem coloração azul mais intensa em função dos maiores teores em Fe (seta). Escala em cm. Md = mármore dolomítico.

Figure 16 – Staining test realized over carbonate association of void-filling type in dolomite breccia, where the blue portions correspond to dolomite, and the red ones, to calcite. Note that the edges of dolomite near calcite assume more intense blue color due to its higher content of Fe (arrow). Scale in cm. Md = dolomite marble.

discussão e conclusões

A classificação de rochas dolomíticas é feita, predominantemente, levando-se em conta critérios texturais desenvolvidos como resultado do processo cinético de nucleação e crescimento da dolomita (Sibley e Gregg, 1987). Tal classificação baseia-se no tamanho dos cristais (conferindo à textura

distribuição unimodal ou polimodal) e na forma de seus limites, surgindo assim as classificações planares ou não-planares. Considerações genéticas podem ser estabelecidas a partir das evidências texturais. A distribuição unimodal resulta de um único evento de nucleação desenvolvido sobre sítios homogêneos e com taxas de crescimento uniformes. A distribuição polimodal desenvolve-se a partir da distribuição heterogênea de sítios de nucleação, períodos múltiplos de nucleação ou variações na taxa de crescimento (Sibley e Gregg, 1987). Cristais classificados como planares têm limites bem definidos e retilíneos, ao contrário dos não-planares que têm limites irregulares, curvos, lobados, serrilhados e exibem, comumente, extinção ondulante; são indicadores de crescimento sob condições de temperaturas superiores a 50°C. Planar-s e planar-e referem-se a formas subédricas ou euédricas, respectivamente, dos cristais.

No mármore dolomítico da MRB, observa-se a predominância de distribuição unimodal da dolomita do tipo substituição ou matricial (geração Ds), onde os indivíduos são não-planares, com cristalinidade fina a média. Na geração do tipo Dp, nota-se, ao contrário, distribuição predominantemente polimodal, onde os indivíduos exibem forte extinção ondulante.

Na brecha dolomítica, o material de preenchimento de vazios, denominado Dp2, tem igualmente distribuição polimodal em cristais planares a não-planares e acentuada extinção ondulante. Tanto no mármore dolomítico quanto na brecha, a dolomita observada corresponde à variedade designada como dolomita em sela. Essa variedade de dolomita é considerada produto comum da diagênese tardia associada à atividade hidrotermal, podendo ocorrer substituindo a matriz da rocha ou preenchendo fraturas e *vugs*. A presença associada a estilólitos e brechas tectônicas é freqüente (Searl, 1989). Dados microtermométricos indicam temperatura de formação entre 60-150°C, podendo atingir 190°C, sendo, assim, empregada como geotermômetro (Radke e Mathis, 1980; Qing e Mountjoy, 1994a, 1994b; Searl, 1989; Matsumoto *et al.* 1988; Duggan *et al.* 2001). A associação entre a dolomita em sela e os depósitos minerais do tipo MVT, Sedex e hidrocarbonetos é amplamente aceita na literatura especializada (Qing, 1998a, 1998b; Adams *et al.* 2000; Warren, 2000; Ahr, 2004; Davies, 2004; Lonnee, 2004; Hitzman, 2004; Sagan, 2004).

Recentemente, a origem hidrotermal da dolomita em sela vem sendo questionada, uma vez que as evidências de hidrotermalismo nem sempre

podem ser obtidas ou não são conclusivas (Machel e Lonnee, 2002; Lonnee 2004; Lonnee e Machel, 2004). De acordo com esses autores, para ser considerado hidrotermal, um mineral deve ter sido formado a temperaturas superiores às da encaixante (> 5-10°C) não importando a temperatura na qual se deu a cristalização. Além disso, a dolomita não requer, obrigatoriamente, fluxo de fluido para transportar Mg, uma vez que pode ocorrer redistribuição de dolomita precoce durante estilolitização ou, ainda, como subproduto de redução térmica de sulfatos.

A ocorrência de dolomita em sela como preenchimento de vazios, sobretudo nas proximidades de estilólitos, pode originar-se pela redistribuição local da dolomita matricial durante o soterramento, de acordo com dados isotópicos e distribuição espacial em campo. Nesses casos, a dolomita não tem origem hidrotermal, mas geotermal, ou seja, é formada a temperaturas próximas às da encaixante (Machel e Lonnee, 2002). Os dados isotópicos obtidos até o momento em uma amostra da brecha dolomítica da MRB levam à possibilidade de uma origem hidrotermal para o material de preenchimento do tipo Dp2 (Pinto-Coelho, 2007). Entretanto, é necessária a obtenção de novos dados por isotopia de carbono e oxigênio além de estudos microtermométricos de inclusões fluidas, em todas as fases carbonáticas das rochas dolomitizadas, para que essa hipótese seja confirmada ou refutada.

As terminações dos cristais da dolomita em sela do cimento Dp2 são enriquecidas em Fe, o que é confirmado pelos elevados teores em Fe_2O_3 e pela presença de goethita evidenciada por difração de raios X (Pinto-Coelho, 2007). Considerando-se que hidróxidos não se precipitam sob a forma de romboedros (Katz, 1971), essas zonas enriquecidas em hidróxido de ferro podem ter se originado como pseudomorfos de zonas de dolomita rica em Fe por meio de oxidação tardia. A presença de dolomita reliquiar dentro da zona de hidróxido (fig. 11), configurando um zoneamento concêntrico, pode ser indicativa da origem por pseudomorfose, em condições oxidantes, dessas zonas. Não obstante, a realização de análise por catodoluminescência torna-se imprescindível para a exata caracterização do zoneamento das fases carbonáticas matriciais e de preenchimento das rochas dolomitizadas da Mina Rio Bonito. Os elementos que causam tanto ativação (Mn) quanto

inibição (Fe) da luminescência (Pierson, 1981; Gregg e Karakus, 1991; Ritche et al. 2003; Sippel e Glower, 1965) encontram-se presentes em teores importantes nessas rochas e mostram correlação fortemente positiva (Pinto-Coelho, 2007).

Nas rochas dolomitizadas da MRB, a dolomita em sela ocorre sob a forma de preenchimento de fraturas no mármore dolomítico (fig. 8) e no preenchimento de fraturas e cavidades na brecha (fig. 12), caracterizando o tipo Dp2. No primeiro caso, é notável a extinção ondulante dos cristais bem como a distribuição polimodal com indivíduos não-planares. Na brecha dolomítica, as características mais marcantes são: o hábito em ponta de lança, as exsoluções de goethita desenvolvidas ao longo de planos de clivagens do cristal, as bordas límpidas e as porções centrais do cristal exibindo intenso aspecto turvo. Essa última característica é indicativa de neomorfismo ou recristalização (Qing, 1998a; Machel, 1997).

A dedolomitização, considerada o processo inverso da dolomitização, consiste na alteração de dolomita para calcita, em presença de soluções com elevada razão Ca^{2+}/Mg^{2+} (Evamy, 1967). Estudos experimentais mostram que a solubilidade da dolomita depende da pressão parcial do CO_2 , onde elevada pCO_2 (1 atm) é responsável por solubilidade congruente da dolomita, ou seja, o mineral é apenas dissolvido; ao contrário, em condições de baixa pCO_2 ($0,3 \times 10^{-3}$ atm) ocorre solubilidade incongruente, onde o mineral se decompõe em água para produzir carbonato de cálcio (Evamy, 1967; Groot 1967).

Na brecha dolomítica da MRB, as principais evidências indicativas do processo de dedolomitização encontradas até o momento são as exsoluções de goethita que acompanham as superfícies de clivagem da dolomita em sela (fig. 12), critério estabelecido por Radke e Mathis (1980), além da associação entre calcita e dolomita no preenchimento de vazios. A preservação de núcleos de dolomita com aspecto turvo, também indicativo de dedolomitização, é encontrada nos mármores dolomíticos da MRB (fig. 7 e 8). Entretanto, a análise por catodoluminescência torna-se imperativa para esclarecer essa questão uma vez que a identificação das texturas associadas à dedolomitização pode ser facilmente realizada com essa técnica (Vierek, 2005). Brechação acompanhada por dedolomitização é descrita por Katz *et al.* (2004) em reservatório carbonático nos Estados Unidos e por Nadjiwon e Morrow (2001) e Duggan *et al.* (2001) no Canadá.

O estudo microtermométrico de inclusões fluidas em dolomita e calcita da fase tardia associada as brechas, com objetivo de determinar a temperatura e a salinidade das soluções, é necessário para a caracterização da natureza dos fluidos responsáveis pela formação dessa associação carbonática. A ausência de bordas de reação entre essas duas fases carbonáticas pode sugerir que o fluido responsável pela precipitação da calcita estava em equilíbrio químico com aquele responsável pela precipitação da dolomita, caso tenha havido, efetivamente, fluidos distintos.

A temperatura surge como um parâmetro extremamente importante e, apesar da possibilidade de mistura de fluidos (inclusive meteóricos) e considerando-se as condições físico-químicas exigidas para o processo de dolomitização, é possível especular que o preenchimento dessas cavidades nas brechas da MRB tenha se dado numa fase pós-metamórfica, em condições intempéricas.

Como a dolomitização é, sobretudo, um processo de substituição (dissolução/precipitação), o fluxo de fluido tem importância considerável, sendo controlado pela permeabilidade da rocha hospedeira, quantidade e assinatura química do fluido dolomitizante e o gradiente hidráulico (Nader *et al.* 2004).

Os fluidos podem exercer grande influência sobre as propriedades térmica, mecânica, química e mineralógica das rochas crustais durante o metamorfismo. Tais fluidos agem como meio de transporte térmico efetivo, afetando a condutividade térmica e elétrica, compressibilidade, permeabilidade e mecanismos de deformação das rochas envolvidas (Davis e Ferry, 1993).

Uma grande quantidade de fluidos é liberada durante o metamorfismo progressivo pelas reações de desidratação mineral onde o fluido, pelo mecanismo de fluviabilidade, ascende a partir de maiores profundidades até a superfície (Nakashima, 1995). Reações metamórficas liberam, continuamente, até 5% de fluidos entre 300 e 700°C (Hanson, 1992). Em rochas sedimentares, H₂O e CO₂ são expulsos durante o soterramento. Nos estágios iniciais do soterramento, a fase volátil consiste, geralmente, de H₂O e sais dissolvidos, encontrando-se sob pressão hidrostática originada pelo fluido em poros interconectados.

As fases minerais sólidas estão submetidas à maior pressão litostática e essa diferença de pressão é mantida pela compressão das fases

sólidas que, por sua vez, diminui com o aumento de temperatura (profundidade). Nessas condições, o espaço poroso é fechado, liberando fluidos (Walther e Orville, 1982), gerando fraturamento hidráulico e, ainda, afetando a migração de elementos de interesse econômico, como hidrocarbonetos (Wang e Xie, 1998). De acordo com esses autores, o fraturamento hidráulico ocorre quando a pressão dos poros (hidrostática) atinge magnitude igual ou superior a 85% da pressão litostática. Assim, em função de a permeabilidade da rocha não-fraturada não ser suficiente para acomodar o fluxo de voláteis liberado, tem início o fraturamento hidráulico que, de acordo com Walther e Orville (1982) assume morfologia semelhante à bacia de drenagem com padrão dendrítico. Na MRB os indícios de fraturamento hidráulico são representados por intensa venulação, observada nas rochas metacarbonáticas, exibindo padrão tipicamente dendrítico (Pinto-Coelho, 2007).

De maneira resumida e esquemática, com base nos dados disponíveis até o momento e de acordo com informações de cunho geológico regional mencionadas na literatura (Pinto-Coelho, 2007), pode-se supor uma cronologia de eventos geológicos-geotectônicos para as rochas da MRB como se segue:

evento 1: durante o Mesoproterozóico, em ambiente marinho profundo, houve a deposição de calcário calcítico com cristalinidades distintas variando de fina a média e com estratificação plano-paralela e ciclos de *shoaling upward*; em resposta ao soterramento, houve a formação de estilólitos;

evento 2: dolomitização de porções do calcário calcítico em condições de subsuperfície;

evento 3: durante o Ciclo Brasileiro (Neoproterozóico), ocorreu metamorfismo em condições de fácies xisto verde, com intensa deformação e geração de fraturamento hidráulico;

evento 4: para a formação da brecha dolomítica são estabelecidas duas hipóteses:

hipótese 1: durante o desenvolvimento do Ciclo Brasileiro, ocorreu fraturamento hidráulico ligado ao metamorfismo e houve o desenvolvimento da dolomitização do tipo Dp1 com formação do material microcristalino. No Paleozóico, ocorreu

nova fase de dolomitização, gerando a dolomita em sela do tipo Dp2, em consequência da reativação de falhas crustais profundas ou intrusões ígneas (diques de diabásio);

hipótese 2: no Cretáceo, ocorreu fraturamento hidráulico, com geração de dolomita dos tipos Dp1 e Dp2 penecontemporâneos, como consequência da reativação de falhas crustais profundas ou intrusões ígneas (diques de diabásio).

evento 5: processos superficiais no Paleógeno, relacionados à evolução do relevo, promoveram a percolação de fluidos em baixa temperatura, ocasionando o processo de dedolomitização por meio de dissolução e posterior preenchimento de cavidades.

agradecimentos

Ao gerente geral de Interpretação e Avaliação da Petrobras Doutor Paulo de Tarso Martins Guimarães pela oportunidade gerada com a iniciativa de pesquisa na área de rochas carbonáticas na Universidade Federal do Paraná (UFPR); ao coordenador do projeto Petrocal, Doutor Almério Barros França pelo apoio, incentivo, sugestões e troca de idéias, e ao geólogo Ricardo Jahnert pela participação no projeto; à gerente Maria Dolores de Carvalho pelas críticas à versão inicial do texto. À Companhia de Cimentos Itambé, na pessoa do engenheiro de minas Osvaldo Lameiras Claus, pela liberação das visitas à Mina Rio Bonito e por todo o apoio durante os trabalhos de campo. Ao acadêmico de Geologia da UFPR, André Ramiro H. Pierin pelo tratamento gráfico das fotomicrografias.

referências bibliográficas

ADAMS, J. J.; ROSTROM, B. J.; MENDOZA, C. A. Evidence for two fluid mixing at Pine Point, NWT. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 69-70, p. 103-108, 2000.

AHR, W. M. Hydrothermal dolomite and hydrocarbon reservoirs. **AAPG Bulletin**, Tulsa, v. 88, n. 13, 2004. Supplement. Paper presented at the American Association of Petroleum Geologists Annual Meeting, Dallas, Texas, April 18-21, 2004.

BONI, M.; PARENTE, G.; BECHSTÄDT, T.; DE VIVO, B.; IANNACE, A. Hydrothermal dolomites in SW Sardinia (Italy): evidence for a widespread late-Variscan fluid flow event. **Sedimentary Geology**, Amsterdam, v. 131, p. 181-200, 2000.

DAVIES, G. R. Hydrothermal (thermobaric) dolomite and leached limestone reservoirs: general principles genetic connections, and economic significance in Canada. In: AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS ANNUAL MEETING, 2004, Dallas, Texas. **Embrace the future, celebrate the past technical program**. Tulsa: AAPG, 2004. Abstract.

DAVIS, S. R.; FERRY, J. M. Fluid infiltration during contact metamorphism of interbedded marble and calc-silicate hornfels, Twin Lakes area, central Sierra Nevada, California. **Journal of Metamorphic Geology**, Oxford, v. 11, p. 71-88, 1993.

DUGGAN, J. P.; MOUNTJOY, E. W.; STASIUK, L. D. Fault controlled dolomitization at Swan Hills Simonette oil field (Devonian), deep basin west central Alberta, Canada. **Sedimentology**, Oxford, v. 48, p. 301-323, 2001.

EVAMY, B. D. Dedolomitization and the development of rhombohedral pores in limestones. **Journal of Sedimentary Petrology**, Tulsa, v. 37, p. 1204-1215, 1967.

FIORI, A. P. **Tectônica e estratigrafia do Grupo Açungui a norte de Curitiba**. 1990. 246 f. Tese (Livro-docência) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.

FIORI, A. P. Evolução geológica da Bacia Açungui. **Boletim Paranaense de Geociências**, Curitiba, v. 42, p. 7-27. 1994.

GALLINA, F. **Fatores controladores da variação de MgO nos mármore da Mina Rio Bonito, PR**. 2005. 93 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

GASPARRINI, M. **Large-scale hydrothermal dolomitization in the southwestern Cantabrian Zone (NW Spain): causes and controls of the process**

- and origin of the dolomitizing fluids. 2003. 193 p. Dissertation (Doctoral) – Faculty of Chemistry and Earth Sciences. Ruprecht-Karls University, Heidelberg, 2003.
- GREGG, J. M.; KARAKUS, M. A technique for successive cathodoluminescence and reflected light petrography. **Journal of Sedimentary Petrology**, Tulsa, v. 61, p. 613-635, 1991.
- GROOT, K. Experimental dedolomitization. **Journal of Sedimentary Petrology**, Tulsa, v. 37, p. 1216-1220, 1967.
- HANSON, R. B. Effects of fluid production on fluid flow during regional and contact metamorphism. **Journal of Metamorphic Geology**, Oxford, v. 10, p. 87-97, 1992.
- HEILBRON, M.; PEDROSA-SOARES, A. C.; CAMPOS NETO, M. C.; SILVA, L. C.; TROUW, R. A. J.; JANASI, V. A. Província Mantiqueira. In: MANTESSA-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C. D. R.; BRITO-NEVES, B. B. (Org.). **Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo: Beca, 2004. p. 203-234.
- HITZMAN, M. W. Hydrothermal dolomitization in the carboniferous of the Irish Midlands – Analogues and implications for new reservoir types. In: AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS ANNUAL MEETING, 2004, Dallas, Texas. **Embrace the future, celebrate the past technical program**. Tulsa: AAPG, 2004. Abstract.
- KATZ, A. Zoned dolomite crystals. **Journal of Geology**, Chicago, v. 79, p. 38–51, 1971.
- KATZ, D. A.; EBERLI, G. P.; SMITH, L. B.; KISLAK, J.; SWART, P. K. Hydrothermal brecciation associated with calcite precipitation and permeability destruction in Mississippian carbonate reservoirs, Montana and Wyoming. **AAPG Bulletin**, Tulsa, v. 88, n. 13, 2004. Supplement. Paper presented at the American Association of Petroleum Geologists Annual Meeting, Dallas, Texas, April 18-21, 2004.
- LONNEE, J. Complex fluid evolution in a hydrothermal dolomite reservoir – Devonian Clarke Lake Gás Field, Canada. In: AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS ANNUAL MEETING, 2004, Dallas, Texas. **Embrace the future, celebrate the past technical program**. Tulsa: AAPG, 2004. Abstract.
- LONNEE, J.; MACHEL, G. Hydrothermal dolomite model: old concept and new challenges. In: AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS ANNUAL MEETING, 2004, Dallas, Texas. **Embrace the future, celebrate the past technical program**. Tulsa: AAPG, 2004. Abstract.
- MACHEL, H. G. Recrystallization versus neomorphism, and the concept of ‘significant recrystallization’ in dolomite research. **Sedimentary Geology**, Amsterdam, v. 113, p. 161-168, 1997.
- MACHEL, H. G.; LONNEE, J. Hydrothermal dolomite – a product of poor definition and imagination. **Sedimentary Geology**, Amsterdam, v. 152, p. 163-171, 2002.
- MATSUMOTO, R.; IJIMA, A.; KATAYAMA, T. Mixed-water and hydrothermal of the Pliocene Shirahama Limestone, Izu Peninsula, central Japan. **Sedimentology**, Oxford, v. 35, p. 979-998, 1988.
- NADER, F. H.; SWENNEN, R.; ELLAM, R. Reflux stratabound dolostone and hydrothermal volcanism-associated dolostone: a two-stage dolomitization model (Jurassic, Lebanon). **Sedimentology**, Oxford, v. 51, p. 339-360, 2004.
- NADJIWON, L.; MORROW, D. W. Brecciation and hydrothermal dolomitization of the Middle Devonian Dunedin, Keg River, and Slave Point Formations of northeastern British Columbia. In: ROCK THE FOUNDATION CONVENTION, 2001. **[Abstracts...]**. Calgary: Canadian Society of Petroleum Geologists, 2001. p. 071-8.
- NAKASHIMA, Y. Transport model of buoyant metamorphic fluid by hydrofracturing in leaky rock. **Journal of Metamorphic Geology**, Oxford, v. 13, p. 727-736, 1995.
- NIELSEN, P.; SWENNEN, R.; MUCHEZ, PH.; KEPPENS, E. Origin of Dinantian zebra dolomites south of the BrabantWales Massif, Belgium. **Sedimentology**, Oxford, v. 45, p. 727-743, 1998.
- PIERSON, B. J. The control of cathodoluminescence in dolomite by iron and manganese. **Sedimentology**, Oxford, v. 28, p. 601-610, 1981.
- PINTO-COELHO, C. V. **Dolomitização multifásica em brecha hidráulica da Mina Rio Bonito – Campo Largo – PR: implicações para o desenvolvimento de porosidade e geração de reservatórios**. 2007. 114 f. Relatório (Pós-Doutorado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

- QING, H. Petrography and geochemistry of early-stage, fine- and medium-crystalline dolomites in the Middle Devonian Presqu'ile Barrier at Pine Point, Canada. **Sedimentology**, Oxford, v. 45, p. 433-446, 1998a.
- QING, H. Geochemical constraints on the origin and timing of paleofluid flow in the Presqu'ile barrier reef, Western Canada Sedimentary Basin. In: PARNELL, J. (Ed). **Dating and duration of fluid flow and fluid-rock interaction**. London: Geological Society of London, 1998b. p. 173-187 (GSL. Special Publications, 144).
- QING, H.; MOUNTJOY, E. W. Rare earth element geochemistry of dolomites in the Middle Devonian Presqu'ile Barrier, Western Canada Sedimentary Basin: implications for fluid-rock ratios during dolomitization. **Sedimentology**, Oxford, v. 41, p. 787-804, 1994a.
- QING, H.; MOUNTJOY, E. W. Formation of coarsely crystalline, hydrothermal dolomite reservoirs in the Presqu'ile Barrier, Western Canada Sedimentary Basin. **AAPG Bulletin**, Tulsa, v. 78, n. 1, p. 55-77, 1994b.
- RADKE, B. M.; MATHIS, R. L. On the formation and occurrence of saddle dolomite. **Journal of Sedimentary Petrology**, Tulsa, v. 50, n. 4, p. 1149-1168, 1980.
- REIS NETO, J. M. **A Faixa Itaiacoca: registro de uma colisão entre dois blocos continentais no Neoproterozóico**. São Paulo. 1994. 253 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- RITCHER, D. K.; GÖTTE, Th., GÖTZE, J.; NEUSER, R. D. Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology. **Mineralogy and Petrology**, Vienna, v. 79, p. 127-166, 2003.
- SAGAN, J. Seismic and structural analysis of a hydrothermally dolomitized Trenton-Black. In: AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS ANNUAL MEETING, 2004, Dallas, Texas. **Embrace the future, celebrate the past technical program**. Tulsa: AAPG, 2004. Abstract.
- SEARL, A. Saddle dolomite: a new view of this nature and origin. **Mineralogical Magazine**, Twickenham, v. 53, p. 547-555, 1989.
- SIBLEY, D. F.; GREGG, J. M. Classification of dolomites textures. **Journal of Sedimentary Petrology**, Tulsa, v. 57, n. 6, p. 967-975, 1987.
- SIPPEL, R. F.; GLOWER, E. D. Structures in carbonate rocks made visible by luminescence petrography. **Science**, Washington, v. 150, p. 1283-1287, 1965.
- SMITH, L. Hydrothermal alteration of carbonate reservoirs: how common is it? In: AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS ANNUAL MEETING, 2004, Dallas, Texas. **Embrace the future, celebrate the past technical program**. Tulsa: AAPG, 2004. Abstract.
- VIEREK, A. Dedolomityzacja w górnourajskich skalach weglanowych z okolic Krakowa. **Przegląd Geologiczny**, Warsaw, v. 53, p. 156-161, 2005.
- WALTHER, J. V.; ORVILLE, P. M. Volatile production and transport in regional metamorphism. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, Heidelberg, v. 79, p. 252-257, 1982.
- WANG, C. Y.; XIE, X. Hydrofracturing and episodic fluid flow in shale-rich basins- a numerical study. **AAPG Bulletin**, Tulsa, v. 82, n. 10, p. 1857-1869, 1998.
- WARREN, J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. **Earth-Science Reviews**, Amsterdam, v. 52, p. 1-81, 2000.

expanded abstract

The carbonate rocks are considered as an important accumulative source for diverse economical deposits, such as hydrocarbons, Pb and Zn deposits of Mississippi Valley Type and the skarn type. About 50% of worldwide petroleum reserves are found in carbonates. In Brazil, during the last years, the discovery of oil by Petrobras within the carbonate rocks of marginal basins opened a new prospective horizon, which introduced the company to invest for research in other targets than those already familiar in siliciclastic rocks.

The dolomitization process is one of the most complex variables involved in the formation of petroliferous reservoirs. The dolomitization can enhance, preserve or destruct the porosity, depending on the fabric and the texture of carbonates to be replaced, the fluid composition, rate of replacement and duration of the process.

In the Açungui Group, the dolomitized metacarbonate rocks of the Água Clara Formation outcrop at the Rio Bonito Quarry, in Campo Largo, at the state of Paraná. These rocks are constituted by dolomite marbles and breccias, originated from multiphase dolomitization processes, responsible for the formation of the void and fracture filling material. The results here exposed were gathered from the Petrocal Project, which is a partnership between the Petrobras, LAMIR (Laboratory of Rock and Mineral Analysis of the Geology Department of the Federal University of Paraná – UFPR) and FUNPAR (Foundation of the UFPR).

The metacarbonate rocks of the Rio Bonito Quarry, exposed to the greenschist facies metamorphism during the Brazilian Cycle, were subdivided into three groups according to petrographic, geochemical and structural criterion: (i) original rocks, where the primary depositional structures are preserved and the deformation is low or absent, constituted by metamarls and calcite marbles; (ii) mylonized carbonate rocks and (iii) dolomitized rocks (marble and breccia). The breccia occurs in association with the dolomite marble, having an abrupt contact to calcite marble, with an extension of approximately 60 meters. This rock has an intense brown color and is composed of dolomite marble fragments with diverse forms and dimensions, cemented by brown, pink and white carbonate material.

The dolomite variety which exhibits deformation within the crystal lattice, giving the mineral its curved form, received the designation of a saddle dolomite. The morphology of the euhedral crystals vary from rhombic with slightly curved faces, and with an increase of the degree of curve, the form similar to saddle is achieved. The arrowhead-like form or the slightly curved forms are due to crystallographic orientation of the mineral. The deformation of crystal lattice occurs as a consequence for the occupation of Mg sites by Ca, causing distortion due to the differences between ionic radii; the Ca occupies preferentially the edges of the crystal, causing expansion in relation to the central part. For its formation, the microthermometric data indicate temperatures ranging from 60 to 150°C, possibly reaching 190°C, being considered and used as a geothermometer.

In the dolomitized rocks of the Rio Bonito Quarry, the saddle dolomite occurs as fracture filling type in the dolomite marbles and as fracture and void filling type in the dolomite breccias, characterizing the filling type cement, designated as Dp2; the Dp1 cement is represented by microcrystalline carbonate which occurs equally as void and fracture filling material. The saddle dolomite of dolomite marble has a notable undulate extinction, characterizing non-planar crystals of polymodal distribution. In the dolomite breccia, the distinct characteristics are an arrowhead-like form, goethite exsolutions developed along the crystal cleavage planes, clear rims and an intense, cloudy aspect at the centre of the crystal. The matrix of the dolomite marble is constituted by the replacement type dolomite (Ds), in non-planar crystals disposed as mosaic, with dominantly unimodal distribution and grain size varying from fine to medium.

The isotopic analysis of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ realized on the dolomite cements Dp1 and Dp2 reveals the "hydrothermal" origin for the saddle dolomite; dolomite marble fragments are located near the transition zone between high and low temperature dolomite. The Fe contents, which can raise up to 100.000 ppm, are common in the saddle dolomite of the Rio Bonito Quarry dolomite breccias, a frequent characteristics described among the specialized literature.

The dolomite breccias of Rio Bonito Quarry displays dolomitization of void and fracture filling type, responsible for precipitation of material (Dp1), of dolomite composition, with high ferroan content, originated from fluid at chemical disequilibrium with

the fluid responsible for dolomitization of replacement type. The second phase of dolomitization generated the Dp2-type cement, constituted by the saddle dolomite, with non-planar and large crystals of undulate extinction, which also occurs as fracture filling material in breccia as well as in dolomite marble. The dedolomitization process occurred in the dolomite breccias, with precipitation of late calcite which fills the cavities, in association with the dolomite of Dp2 generation. Quartz completes the final phase of the void-filling process.

The temperatures required for the dolomite crystallization are inferior to those observed during the greenschist facies metamorphism at Group Açungui marbles, leading to conclusion that this mineral was formed after the tectonomagmatic event of Brazilian Cycle (Neoproterozoic). During superficial conditions, with temperatures lower than 50°C, the dedolomitization process took place, with the formation of late calcite.