



Universidade Eduardo Mondlane

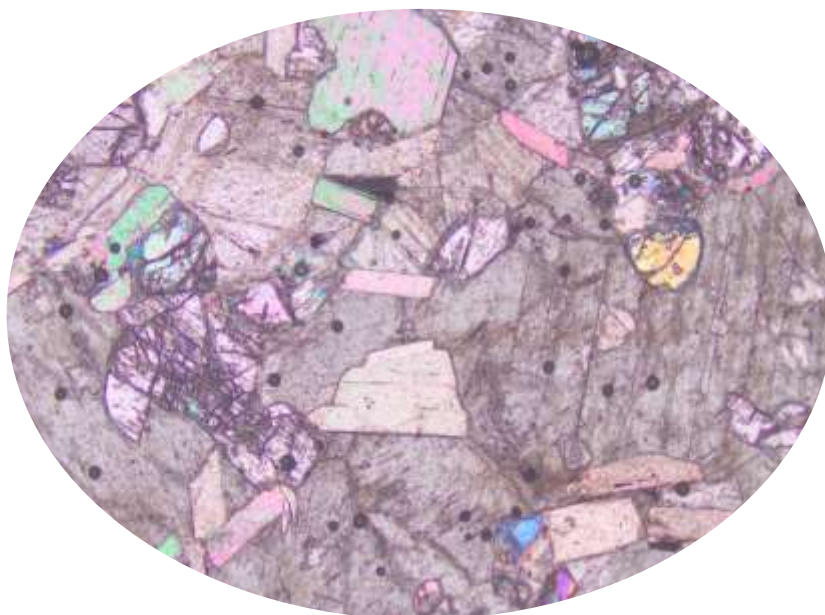
Faculdade de Ciências

Departamento de Geologia

Curso de Licenciatura em Cartografia e Pesquisa Geológica

Projecto Científico

**Caracterização Petrográfica e Geoquímica dos Mármorees da Formação
Nhamessolo na Localidade de Mungári, Província de Manica**



Autor/a: Camila Bahule

Supervisor/a: Doutora Fátima Chaúque Nampete



Universidade Eduardo Mondlane

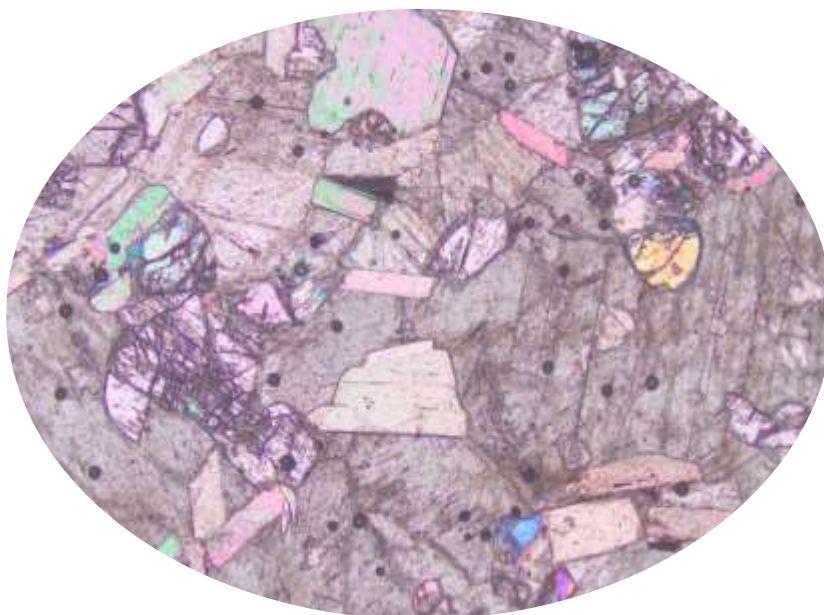
Faculdade de Ciências

Departamento de Geologia

Curso de Licenciatura em Cartografia e Pesquisa Geológica

Projecto Científico

**Caracterização Petrográfica e Geoquímica dos Mármore da Formação
Nhamessolo na Localidade de Mungári, Província de Manica**



Autor: Camila Alda Bahule

Supervisor/a: Doutora Fátima Chaúque Nampete

Dedicatória

*Ao Meu Pai, Cláudio Gabriel
Bahule e a minha mãe Carla Bahule*

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer a DEUS, pelo dom da vida e por ser o meu suporte por toda minha vida e moldar os meus caminhos até me tornar o que sou hoje.

Agradeço de forma especial aos meus pais Cláudio Bahule e Carla Bahule, pelo amor e cuidados que me proporcionaram, pela educação e pelo esforço que sempre fizeram para o meu desenvolvimento sociocultural e acadêmico. Não haverá um só dia em que não serei grata por serem meus pais. Outro especial agradecimento ao meu avô Sebastião Bahule, pelo apoio durante a minha formação, os incentivos e o patrocínio que me proporcionou.

À minha supervisora Doutora Fátima Chaúque, pela paciência e pelo conhecimento que me proporcionou durante a elaboração do projecto bem como durante o curso na Faculdade que me edificou como pessoa, como estudante, e como geóloga, meu muito obrigado.

Agradeço muito a equipe dos Serviços Laboratório de Geologia (SLG), a Dra Carolina, Dra Gertrudes, Eng. Agostinho, dra Irene, dr Gonçalves, dr Cornélio, pelos ensinamentos durante a minha estadia. E um especial agradecimento ao meu colega de laboratório Yussufo Alfândega, pelo apoio e as discussões que me levaram a melhorar o projecto. Agradecer também em especial ao Sr Teófilo, pelos ensinamentos e sua dedicação para evolução projecto.

Aos docentes do departamento de Geologia da UEM, um especial obrigado, pelos conhecimentos partilhados e as sementes de amor a geologia que cultivaram em mim que brotaram e um dia darão bons frutos.

Aos meus colegas e amigos da Faculdade, Edna Massequeza, Aníbal Maungue, Humilde Onésia, Clayton Manhique, Neyma Chirindza, Kelvin Maluleque, Guedes Sitora, Laura Sande, Maria Portugal, e todos que souberam com sua amizade contribuir positivamente para a minha formação. Aos meus amigos dr Nélio Miguel e dr Lázaro Mavaieie, pelos conselhos e explicações durante a minha formação.

Por fim agradeço a todos que de forma directa ou indirecta contribuíram na minha formação académica.

Declaração de Honra

Eu **Camila Alda Bahule**, declaro por minha honra que o presente trabalho é da minha autoria e nunca tinha sido apresentado ou submetido a outra instituição académica nacional ou estrangeira, e constitui fruto da minha investigação, sendo que todas as bibliografias consultadas foram devidamente citadas e referenciadas.

Maputo, Junho de 2026

Camila Alda Bahule

Resumo

Os mármore da Formação Nhamessolo, objecto do presente projecto, encontram-se sotopostos a Nappe Mungari, proposta por (Cháuque 2012), localizada a NW do Complexo de Báruè (GTK Consortium, 2006), a norte Cinturão de Moçambique.

Com intuito de contribuir para a correlação petrogenética entre os mármore da Formação Nhamessolo e do Grupo de Rushinga foram seleccionadas 14 amostras, dentre estas 11 são da Formação Nhamessolo e 3 da Formação Monte Pitão do Grupo de Rushinga, colhidas no âmbito do projecto de cartografia geológica na escala 1:50 000 da Folha 712 desenvolvido pelos Serviços de Pesquisa Geológica (SPG) do INAMI, para o estudo petrográfico, geoquímico e isotópico de carbono e oxigênio.

Os mármore da Formação Nhamessolo variam de calcíticos puros a silicáticos puros ao passo que os da Formação Monte Pitão são calcite-dolomíticos puros, de acordo com o diagrama de classificação de Storey e Vos (1981). Ambas Formações foram sujeitas a dois eventos metamórficos distintos, o primeiro relacionado ao metamorfismo de contacto, evidenciado pela presença de minerais de alto grau como olivina, diopsídios, tremolite e flogopite e o segundo, relacionado ao metamorfismo hidrotermal entre 500-600° C, evidenciado pela presença de minerais de alteração como a serpentina. As assinaturas isotópicas de carbono e oxigênio dos mármore da Formação Nhamessolo são concordantes com um protolito formado num ambiente impuro e aberto propenso a deposição de material silicioso e matéria orgânica que durante o metamorfismo desencadeou reações que formaram uma variedade de minerais acessórios. Por outro lado, a pouca variedade nos minerais acessórios da Formação Monte Pitão indica que o mesmo é oriundo de um protolito formado num ambiente com pouca interação com material silicioso.

De modo grosso, os mármore da Formação Nhamessolo mostram-se petrograficamente variáveis, contendo calcite como principal constituinte seguida pela dolomita. Olivina, flogopite, diopsídio, argilominerais, ortopiroxena e grafite ocorrem como acessórios em algumas amostras.

Os mármore em estudo são classificados como “puros “ mesmo com tantos minerais acessórios impuros, pois concentração do silício nos minerais acessórios pode ser relativamente baixa em termos de percentagem de massa total. O empobrecimento de NaO e K₂O nos mármore em estudo, indica um metamorfismo de alto grau (de contacto)

e/ou interação com fluidos que removeram os elementos alcalinos incorporando novos minerais

A análise dos isótopos de O e C na Formação Nhamessolo mostram uma ampla variação de $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ de -23,01‰ a -8,43‰ e -3,91‰ a 0‰ respectivamente indicando uma heterogeneidade no protolito original e/ou nos processos de metamorfismo. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ indicam o protolito oriundo de um ambiente marinho, e seus valores baixos são explicados por processos de descarbonatação (liberação de CO_2). Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ muito baixos são explicados pela troca isotópica por meio de interação entre os mármore e fluidos externos (meteóricos e/ou hidrotermais). Os mármore da Formação Monte Pitão, mostram pouca variação de $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ de -10,35‰ a -13,77‰ e -1,44‰ a -3‰ respectivamente, sugestivos a pouca variação no protolito original e/ou nos seus processos de metamorfismo.

Dados isotópicos de GTK consortium (2006) nos mármore da Formação Nhamessolo apresentam valores anômalos de $\delta^{13}\text{C}$ semelhantes aos do grupo de Rushinga, contudo não há evidências claras de uma relação tectônico- estrutural entre ambas. E no presente trabalho pode verificar-se que a Formação Nhamessolo e Formação Monte Pitão foram afectados pelos mesmos processos geológicos que foram de uma escala regional, o que justifica a sua similitude no que diz respeito ao comportamento dos valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, porém, o seu conteúdo mineral e a geoquímica são relativamente diferentes isso porque o ambiente de deposição dos seus protolitos é diferente.

Palavras-Chave: Petrografia; Geoquímica; Metamorfismo; Formação Nhamessolo

Lista de Abreviaturas, Acrônimos e Símbolos

BRIC- Complexo Intrusivo Basal de Rushinga

Cal- Calcite

Flgt-flogopite

Gft-grafite

INAMI- Instituto Nacional de Minas

MaGT- Marginal Gneiss Terrane

MiGT- Migmatitic Gneiss Terrane

Ol- olivina

Qtz-quartzo

Sr- Serpentine

RMC- Rushinga Metamorphic Complex

SLG- Serviços de Laboratório de Geologia

Índice

Dedicatória.....	I
Agradecimentos	II
Declaração de Honra.....	III
Resumo	IV
Lista de Abreviaturas, Acrônimos e Símbolos.....	VI
1. Generalidades	1
1.1. Introdução.....	1
1.2. Objectivos.....	3
1.2.1. Objectivo geral.....	3
1.2.2. Objectivos específicos.....	3
2. Enquadramento geológico	4
2.1. Geologia Regional.....	4
2.1.1. Cratão de Zimbabwe.....	5
2.1. 2. Rochas Metassedimentares Paleoproterozóicas	6
2.1.2.1. Gupo de Rushinga	6
2.1.2.2. Grupo de Gairezi	10
2.1.2.3. Formação Chidué.....	10
2.2. Geologia Local	11
2.2.1 Formação Nhamessolo	12
3. Metodologia	13
3.1. Pesquisa Bibliográfica.....	14
3.2. Trabalhos Laboratoriais.....	14
3.2.1. Petrografia	14
3.2.2. Difração de Raios-x	15
3.2.3. Geoquímica	16
3.3. Tratamento de dados	17
3.4. Edição do relatório final	17

4. Conceitos Básicos.....	17
4.1. Metamorfismo.....	17
4.1.1. Metamorfismo de Mármore.....	19
4.2. Geoquímica elementar dos Mármore	22
4.2.1. Geoquímica isotópica dos mármore.....	23
4.2.1.1. Princípio de fracionamento de isótopos estáveis.....	23
4.2.1.1.1. Razão isotópica e a notação δ.....	24
4.2.1.1.2. Isótopos de O.....	25
Isótopos de Carbono C.....	26
5. Apresentação de Resultados.....	26
5.1. Petrografia	26
5.1.1. Formação Nhamessolo	26
5.1.2. Formação Monte Pitão.....	30
5.2. Geoquímica	32
5.2.1. Comportamento dos elementos maiores.....	32
5.2.2. Química Isotópica.....	35
6. Discussão dos resultados.....	38
6.1. Relação entre a Formação Nhamessolo e a Formação Monte Pitão.....	40
6.2. Síntese Geológica da Formação Nhamessolo.....	41
7. Conclusões e Recomendações.....	43
7.1. Conclusões.....	43
7.2. Recomendações.....	45
Bibliografia.....	46
Anexos	49

Lista de Figuras

Figura 1: localização geográfica da área de estudo.....	3
Figura 2: Diagrama concórdia (A) e histograma (B) mostrando dados isotópicos U-Pb em zircões detríticos de um paragneisse do Grupo de Chimoio por LA-ICPMS. A principal população detrítica mostra dispersão entre cerca de 700 e 1100 Ma, e um pico em aproximadamente 900 Ma (extraído de (Cháuque F. C., 2019)).....	5
Figura 3: Diagrama concórdia (A) e histograma mostrando dados isotópicos U-Pb em zircão detrítico por LA-ICP-MS. Histograma B mostra o pico de ca. 850 Ma. O pico de ca. 500 Ma observado nos histogramas (B) e reflectido pelos pontos concordantes no diagrama A representa idade obtida em bordas de sobrecrecimento metamórfico (extraído de Cháuque, 2012).	7
Figura 4: Mapa geologia ilustrativo da área de estudo (extraído de Chauque et al. 2019)	Erro! Indicador não definido.
Figura 5: Mapa geológico da área de estudo.....	13
Figura 6: fluxograma ilustrativo das fases Metodológicas levadas a cabo para a realização do presente projecto.....	14
Figura 7: a) lâminas delgadas em preparação; b) microscópio óptico usado na análise microscópica.....	15
Figura 8: a) Amostra pulverizada, prensada em molde; b) Equipamento usado na análise mineralógica por meio de XRD.....	16
Figura 9: a) pastilhas prensadas; b) equipamento usado para a leitura multielementar por reflexão de raios-x.....	17
Figura 10: Esquema de nomenclatura e distribuição no espaço P-T de fácies metamórficas mais comum (com base em Smulikowsky et al., 2002 e Spear, 1993)....	19
Figura 11: Diagrama de fases pressão-temperatura calculado para uma composição específica de mármore. Os principais pontos de interesse são: 1) A calcite é substituída pela aragonite a alta pressão e baixa temperatura. 2) A K-mica é o principal hospedeiro do K ₂ O a baixas temperaturas, substituído por K-feldspato a temperatura intermédia e por feldspatóides a alta temperatura (os feldspatóides são minerais semelhantes ao feldspato, como a nefelina e a kalsilita). 3) o dolomite é perdido a alta temperatura tanto pela dissolução em calcite como pela descarbonatação e reação com sílica e outros componentes químicos para produzir silicatos. 4) A temperaturas ainda mais elevadas, o quartzo é perdido para produzir mais silicatos, incluindo a volastonite a baixa pressão	

(Hollocher, 2014). Este diagrama é mostrado apenas como exemplo e não deve ser utilizado para estimar as pressões e temperaturas de formação de mármore em geral.	21
Figura 12: fotomicrografias das amostras CG108/12 e CG126/23 respectivamente, A e C a nicois cruzados e B e D a nicois paralelos/ descruzados. Clt-mcalcite, Ol- olivina, Dps-diopsídio, Flgt-flogopite, Sr-serpentinite alterada da olivina.	29
Figura 13: Amostra de mão CG127/23 (A), e respectiva fotomicrografia a luz reflectida a nicois cruzados (B). Vesículas causadas por fluidos hidrotermais (A). Clt-calcite, Qzt-quartzo, Gft-grafite.	30
Figura 14: Fotomicrografia da Amostra CG210/23, em luz reflectida a nicois cruzados. Marcas de fluídos no cristal de calcite (A); alteração de cristais de olivina para serpentina. Clt- calcite, Ol-olivina.....	31
Figura 15: A- Diagrama ternario CaO- SiO ₂ -MgO. 1.Mármore calcítico puro, 2. Mármore calcite-dolomítico puro, 3. Mármore dolomite-calcítico, 4. Mármore dolomítico puro, 5. Mármore calcítico silicoso, 6. Mármore calcite-dolomítico silicoso, 7. Mármore dolomite-calcítico silicoso, 8. Mármore dolomítico silicoso 9. Mármore calcítico calcossilicatado ,10. Mármore calcite-dolomítico calcossilicatado,11. Mármore dolomite-calcítico calcossilicatado, 12. Mármore dolomitico silicatado (Editado de: Storey e Vos 1981. B- Diagrama SiO ₂ -CaO-MgO. 1a), 1b): mármore dolomíticos á mármore calcite-dolomítico, 2a) e 2b): mármore calcossilicatados MgO (Bucher &Fray, 1994).	32
Figura 16: Diagrama CaO-SiO ₂	34
Figura 17: Diagrama CaO-MgO	34
Figura 18: localização das amostras de rochas carbonáticas para análise isotópica de C e O, Grupo de Rushinga. O marmore é mostrado na cor laranja no mapa. (GTK Consortium 2006).	37
Figura 19: variação das assinaturas isotópicas C e O. (Harada, et al., 2020); (Hoefs, 2021) (Attanasio, Brilli, & Ogle, 2006) (CASTRO, et al., 2005) (Paepe, Dapper, Donder, & Moens, 2006) (Parnell, Boyce, Armstrong, Schito, & Muirhead, 2023).	38

Lista de Tabelas

Tabela 1: comparação estratigráfica das divisões do Grupo de Rushinga (GTK Consortium,2006).....	8
Tabela 2: padrões internacionais de razões isotópicas (Wener & Brand, 2001).....	25
Tabela 3: proporções de Calcite em relação a Dolomite nos mármore da Formação Nhamessolo	27
Tabela 4: proporções de calcite em relação a dolomite nos mármore da formação Monte pitão.....	30
Tabela 5: Relação entre os mármore da Formação Nhamessolo e a Formação Monte Pitão.....	41

Lista de anexos

Anexo 1: Elementos maiores dos mármore em estudos. Dados em %peso	49
Anexo 2: Proporções mineral nos mármore em estudo, por meio de XRD	49
Anexo 3: proporções de Dolomite nos mármore do Grupo de Rushinga, por GTK consortium 2006 (figura: 18).....	50
Anexo 4: Caracterização isotópica dos mármore em estudo.....	50

1. Generalidades

1.1. Introdução

Há cerca de duas décadas que o país é alvo de mapeamento de escala 1:250 000, a maior escala de cobertura nacional, que culminou com a descoberta de distintas regiões de potencialidades geológicas. O Estado através do Instituto Nacional de Minas (INAMI), instituição reguladora da área mineira, vem priorizando estas áreas geologicamente potenciais, para mapeamento de detalhes, por estabelecimento de um programa de cartografia geológica sistemática de escala 1:50 000, do qual o presente trabalho é integrante. O projeto do qual o presente trabalho está sob *umbrela*, é de cartografia geológica sistemática de escala 1:50 000 da folha 712, levado a cabo pelo INAMI em 2023, que cobre parte dos distritos de Macossa a Sul, e Guro a Norte na província de Manica, (Figura 1). A formação Nhamessolo, objecto de estudo do presente trabalho, corresponde a uma das unidades com enquadramento litoestratigráfico pouco robusto da Folha 712, carecendo de uma intervenção investigativa adicional.

A Formação Nhamessolo, localizada ao longo da estrada Mungári-Buzua, aparentemente do Grupo Rushinga, é uma das unidades com o posicionamento litoestratigráfico considerado problemático por GTK Consortium (2006) pois ao contrário dos mármorees do Grupo Rushinga, que ladeiam a borda do embasamento Arcáico, a Formação Nhamessolo, dominada por mármorees, está distante do Cratão, e não está facilmente vista como equivalente lateral do Rushinga.

A geoquímica e a petrografia são estudos realizados em rochas com intuito de definir seus processos de formação, ambiente e transformações ao longo do tempo. A geoquímica consiste numa análise da distribuição e abundância dos elementos químicos e seus isótopos, levando a identificação da origem das rochas, os processos que a modificaram e o ambiente em que ocorreram essas transformações. A petrogénese envolve uma análise mineral, sua textura, estruturas incluindo a identificação de condições de pressão, temperatura e como essas condições resultaram na composição química e mineralógica atual da rocha (Costa Jr, Medeiros Junior, & Marque, 2018), (Vieira, Dussin, & Velasquez, 2018).

O estudo geoquímico e petrogenético dos mármore proporcionam importantes informações sobre a reconstrução de condições de formação, pois a sua associação mineralógica e a obtenção das suas assinaturas preservadas em elementos maiores e traço, com destaque para assinaturas isotópicas de C e O permitem a identificação da origem dos mármore e entender suas rotas de formação e transporte (Gama, 2021), (Costa Jr, Medeiros Junior, & Marque, 2018).

Análises químicas realizadas por GTK consortium (2006) nos mármore da Formação Nhamessolo apresentam valores anômalos de isótopos $\delta^{13}\text{C}$ semelhantes aos do grupo de Rushinga, contudo não há evidências claras de uma relação tectônico- estrutural entre ambas. Para a realização do presente projecto, o INAMI disponibilizou 14 amostras selecionadas, 11 das quais pertencem a Formação Nhamessolo, e para efeitos de comparação foram selecionadas 3 amostras de mármore da Formação Monte Pitão no Grupo de Rushinga (Figura 5), afim de comparar seus processos geoquímicos e petrogenéticos.

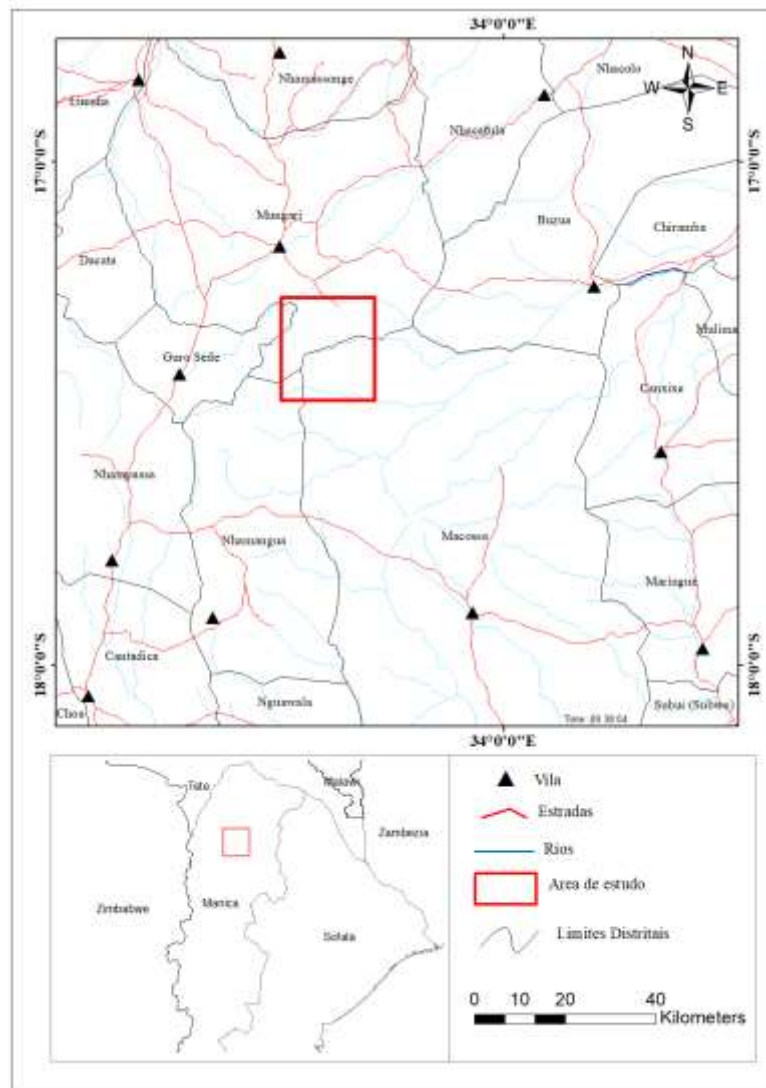


Figura 1: localização geográfica da área de estudo

1.2. Objectivos

1.2.1. Objectivo geral

- Caracterizar a Petrografia e a Geoquímica dos mármoreis da Formação Nhamessolo

1.2.2. Objectivos específicos

- Caracterizar petrograficamente;
- Determinar a Geoquímica de elementos maiores;
- Determinar a Geoquímica isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$;

- Analisar as proporções mineralógicas;
- Correlacionar os mármore da Formação Nhamessolo e do Grupo de Rushinga;

2. Enquadramento geológico

2.1. Geologia Regional

A região Centro-Oeste de Moçambique, onde se enquadra área de estudo, foi palco de vários eventos tectônicos e metamórficos que culminaram com a formação de várias feições geológicas atuais. No Paleoproterozóico, onde subesistiu o supercontinente Columbia (também chamado de Nuna ou Hudsonland), que teve um impacto significativo nos processos geológicos que influenciaram a formação e estruturação de cinturões orogênicos, como o exemplo o cráton de Kaapval e o cráton de Zimbabwe que colidiram e formaram o cinturão de Lipompo a 2 bilhões de anos (Rogers & Santosh, 2002). O supercontinente Columbia foi acompanhado pela orogenia Kibara que foi responsável por várias interações tectônicas que ocorreram antes e após a fragmentação do Columbia. As feições do Paleoproterozóico não são facilmente identificadas, por causa dos eventos subsequentes que afetaram as entidades rochosas (Aspler & Chiarenzelli, 1998; Meert J. G., 2001). Após a fragmentação do Colúmbia no Mesoproterozóico, formou-se o supercontinente Rodinia, que veio a fragmentar em vários blocos continentais na primeira metade do Neoproterozóico, e as sucessivas colisões e amalgamação destes blocos levou a formação do Gondwana e vários cinturões móveis no final do Neoproterozóico e início do Paleozóico. Esses eventos foram importantes na formação das principais referências geológicas na região centro-oeste (Exemplo: Cráton do Zimbabwe e o Cinturão de Moçambique) (Meert J. G., 2001; Meert J. G., 2011).

A área de estudo, incluindo as rochas metassedimentares da região centro-oeste localizam-se na parte oriental do Cráton do Zimbabwe, (GTK Consortium, 2006) traçou um esquema estratigráfico onde essas rochas foram separadas em quatro unidades litológicas principais, mantendo a designação do grupo de Umkondo para aquela diretamente ligada ao zimbabwe e subdividindo-a nos grupos de Rushinga e Gairezi, com base na diferença de fácies. A estas sequências GTK Consortium (2006), atribuiu idade Paleoproterozóica com base na datação de zircões detríticos de uma biotite-granada-silimanita-xisto, cujo os valores de tempo mais baixos foram próximos de 2040Ma. GTK

Consortium (2006) mapeou outras três unidades metassedimentares constituídas principalmente por paragneisses e rochas associadas, o grupo de Chimoio, o grupo de Macossa e o granada granito-migmatítico de Mungari, cuja a idade máxima de deposição obtida por (Cháuque F. C., 2019), é de cerca de 700Ma (Figura 2).

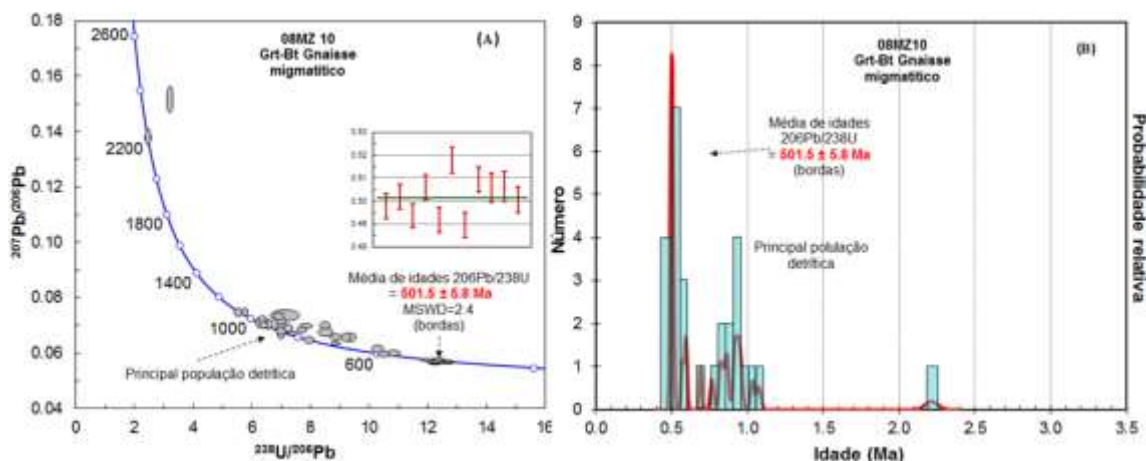


Figura 2: Diagrama concórdia (A) e histograma (B) mostrando dados isotópicos U-Pb em zircões detríticos de um paragneisse do Grupo de Chimoio por LA-ICPMS. A principal população detrítica mostra dispersão entre cerca de 700 e 1100 Ma, e um pico em aproximadamente 900 Ma (extraído de (Cháuque F. C., 2019)).

2.1.1. Cratão de Zimbabwe

O Cratão do Zimbabwe é composto por uma grande variedade de rochas graníticas, sedimentares e vulcânicas básicas cobertas por grauvaques, xistos e conglomerados. O Cinturão de Rochas verdes (greenstone belt) de Manica, é uma das unidades mais importantes do Cratão do Zimbabwe, que se prolonga até o Moçambique com os nomes de Odzi-Mutare (Sumburane, 2011). O Cratão do Zimbabwe está envolvido por cinturões móveis altamente metamorfizados, como os do Limpopo, Moçambique e Zambeze, que representam material cratónico arcaico remobilizado. O Greenstone Belt de Manica apresenta-se envolvido e instruído por granitoides de vários tipos e idades, bem como por doleritos e felsitos. É dominado por complexo granito-gnaiss ocasionalmente migmatizado em certos locais de composição tonalítica-trondjemítica-granodiorítica (Sumburane, 2011).

2.1. 2. Rochas Metassedimentares Paleoproterozóicas

GTK Consortium (2006), definiu três unidades litoestratigráficas no período Paleoproterozóico, o grupo de Rushinga, Grupo de Gairezi e a Formação Chidué. Todos localizados na margem leste a Nordeste do Cratão do Zimbabwe.

2.1.2.1. Grupo de Rushinga

As rochas do Grupo de Rushinga em Moçambique pertencem à borda Este do Cratão do Zimbabwe, onde teriam constituído as suas margens passivas (Cháuque F. R., 2012). O Grupo de Rushinga compreende rochas metassedimentares de alto a médio grau metamórfico, incluindo quartzitos, xistos, mármore, rochas cálcio-silicatadas, paragneisses com intercalações de anfibolitos bandados (Cháuque F. R., 2012). O seu correlativo no Zimbabwe, o Complexo Metamórfico de Rushinga (RMC), é o principal componente do Terreno Gneissico Marginal (MaGT). Tectonicamente, as rochas do RMC, foram enterradas abaixo de granulitos, ou de porções de granada granulito do Terreno Alóctono do Zambeze, compreendendo o Complexo Metamórfico Mavuradonha e a Suite Metamórfica Masoso. No Zimbabwe, a superfície basal do Grupo Rushinga é em grande parte submersa pelo Complexo Intrusivo Basal de Rushinga (BRIC) de cerca de 830 Ma, que compreende batólitos graníticos em forma de placas, colocados ao longo de um plano de empurrão entre o Grupo Rushinga e as rochas do Terreno Gnaiss Migmatítico (MiGT). Antes de chegar a Moçambique, o BRIC sai e a sequência de Rushinga repousa directamente, com um contacto tectónico, sobre o MiGT (GTK Consortium, 2006).

Com base em dados geocronológicos do complexo metamórfico de Rushinga, (BARTON, CARNEY, CROW, & DUNKLEY, 1991) classificou o RMC como diacrono, composto por uma sequência Paleoproterozóica mais antiga de rochas supracrustais e uma sucessão Neoproterozóica mais jovem de gneisses quartzo-feldspáticos e migmatíticos. Embora ambos possam pertencer à mesma unidade estrutural, os dois são separados lithostratigraficamente em Suite de Grupo Neoproterozóica e Grupo de Rushinga Paleoproterozóica Inferior (GTK Consortium, 2006). Por outro lado, estudos geocronológicos recentes (Cháuque F. R., 2012), em zircões detríticos de um quartzito feldspático, atribui ao Grupo de Rushinga uma idade máxima de sedimentação

Neoproterozóica de cerca de 750 Ma, com possível fonte principal de seus protolitos os granitóides da Suite de Guro, sugerida pelo pico de histograma de frequência de idades concordantes que situou-se por volta de 850 Ma (figura 3).

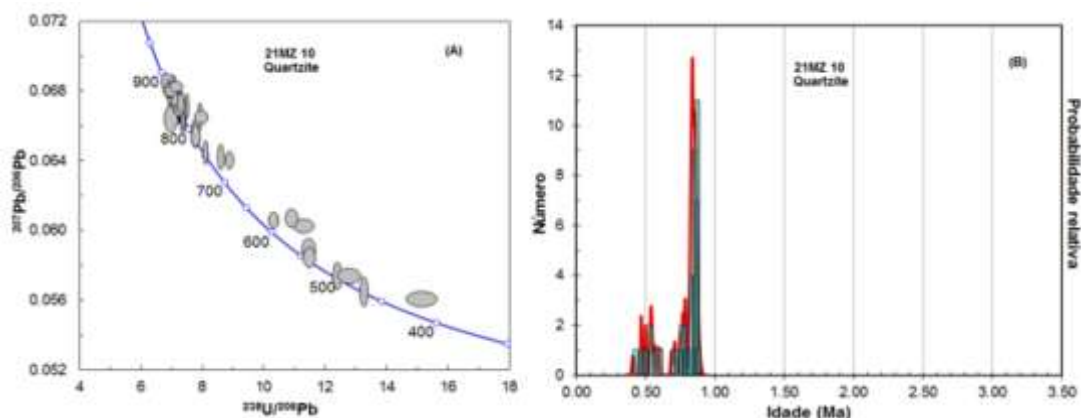


Figura 3: Diagrama concórdia (A) e histograma mostrando dados isotópicos U-Pb em zircão detrítico por LA-ICP-MS. Histograma B mostra o pico de ca. 850 Ma. O pico de ca. 500 Ma observado nos histogramas (B) e reflectido pelos pontos concordantes no diagrama A representa idade obtida em bordas de sobrecrecimento metamórfico (extraído de Chaúque, 2012).

Baseado na secção estratigráfica Chave no Monte Pitão, localizada a Este da aldeia de Cuchamano, GTK Consortium (2006), dividiu o Grupo de Rushinga em Moçambique em (a) Formação Rio Embuca, constituída de rochas quartzo-feldspáticas a pelíticas e (b) Formação Monte Pitão, constituída de mármore e rochas calco-silicatadas. A sucessão difere fortemente da coluna estratigráfica estabelecida por Barton et al. (1991) em Zimbabwe, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: comparação estratigráfica das divisões do Grupo de Rushinga (GTK Consortium, 2006)

Complexo Metamórfico de Rushinga (Barton at.(1991))		Grupo de Rushinga e Suíte de Guro (GTK,2006b)					
Gnaisses Migmatíticos	Granulitos Máficos	Neoproterozóico	Suíte de Guro	Gneisses migmatíticos aplíticos da Serra Banguaterra			
	Anfibolitos bandado			Gnaisses Félsico-Máfico do Monte Calinga Muci			
				Gneisse Migmatítico Leococrático			
				Metagabros de Magasso		Anfibolitos bandados	
Gnaisses Feldspáticos Massivos	Meta- Anortozitos					Meta-Anortozitos	
		Paleoproterozóico	Grupo de Rushinga	Monte Pitão	Ortoquartzitos		
Gnaisses Micáceos					Mármore Superior		
Micaxistos					Gneisse Biotitixos com nódulos de quartzo- silimanite		
Mármore e Rochas calcossilicáticas					Mármore inferiores		
					Gneisses		
				Calco-silicatados			
				Anfibolitos Bandados			
				Rio Embuca	Xistos gartet-biotiticos-silimaníticos		
Quartzitos meta-acósico/ arcósicos							
Meta-arcósicos							
Metaquartzitos	Metaconglomerados			Quartzitos		Metaconglomerados	

Formação Rio Embuca

É composto (de baixo para cima) por quartzito inferior, gnaisses quartzo-feldspáticos, quartzitos meta-arcóico/arcósicos e xistos biotite-granada-silimanite. O *quartzito Inferior*, é de composição feldspática á orto-quartzítica, com lentes de Metaconglomerados, é exposta principalmente ao longo de suaves cristas e restando directamente sobre os gneisses do embasamento Arcaico, com um contacto supostamente tectónico. Os *Gnaisses quartzo-feldspáticos* são leucocráticos equigranulares, maciços variadamente foliados e foram interpretados como sendo de origem paragneíssica (BARTON, CARNEY, CROW, & DUNKLEY, 1991), no entanto, de acordo com GTK Consortium (2006), a textura bastante homogénea e a composição modal "granítica" também sugerem uma possível correlação com gnaisses felsicos do Complexo Bimodal de Guro ou BRIC. O *Meta-Arcóico/ Quartzito Arcóico*, é uma rocha quartzo-feldspática levemente amarelada a castanho-rosada, de granulação mediana e finamente bandada. Esta é

geralmente associada com anfibolitos bandados. A sua similaridade geral com algumas variedades félsicas da Suíte Guro podem localmente dificultar a separação entre estas unidades rochosas. O biotite Xisto, que geralmente contém granada e silimanite, forma horizontes finos mas contínuos ao longo das rochas supracrustais do Rushinga. As variedades transicionais de quartzitos a silimanita a gneisses feldspáticos com nódulos de silimanite são comuns. Os xistos aluminosos compreendem localmente só porfiroblastos de granada e silimanite fibrolítica, com teores de Al_2O_3 de até 24%, sugerindo assim, um protólito de paleosolo (GTK Consortium, 2006).

Formação Monte pitão

Compreende (de baixo para cima) em anfibolitos bandados, gnaisses cálcio-silicáticos, mármore inferiores, biotite-silimanite gneisses, mármore Superiores e quartzitos Superiores. Os anfibolitos bandados e gnaisses associados a hornblenda formam horizontes subcontínuos, seguindo a tendência geral da sequência de Rushinga e representem interleitos vulcânicos máficos em sedimentos psamíticos a pelíticos. As rochas cálcio-silicatadas estão tipicamente associadas a mármore, gnaisses pelíticos e anfibolitos e ocorrem como unidades alongadas e espessas, variavelmente foliadas e tipicamente têm bandas composicionais distintas. Os Mármore da Formação Monte Pitão são de textura granular média a grosseira chegando mesmo a muito grosseira, e essencialmente de composição dolomítica. O tamanho e a cor do grão estão muitas vezes relacionados a estratificação (GTK Consortium, 2006).

Os Mármore das Formações Chidué e Nhamessolo, em estudos isotópicos realizados por GTK Consortium (2006), apresentam valores $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ semelhantes aos registrados para o Grupo Rushinga, sugerindo uma correlação entre elas, embora os mármore das formações Nhamessolo e Chidué sejam dificilmente vistas como equivalentes das rochas carbonáticas de Rushinga, pois estas são supostamente mais jovens (GTK Consortium, 2006).

2.1.2.2. Grupo de Gairezi

O Grupo Gairezi é composto por metasedimentos fortemente deformados, empurrados e dobrados junto com gnaisses Arcaicos e repousam inconformavelmente sobre estes. É constituído predominantemente por xistos pelíticos, ortoquartzitos e quartzitos, contendo também mármore e meta-conglomerados polimíticos.

As análises SHRIMP de zircões detríticos do xisto granada-cianite, realizadas por GTK Consortium (2006) no Grupo Gairezi sugerem uma idade máxima de 2041 ± 15 Ma e proveniência Arcaica para sedimentos metapelíticos do mesmo. Esta idade máxima é marcadamente similar à idade máxima encontrada nos metasedimentos do Grupo Rushinga. As similaridades litológicas entre os grupos Gairezi e Rushinga, especialmente na sua parte basal (Formação Rio Embuca), junto com os resultados das idades e a continuidade regional ininterrupta, sugerem que o Grupo Gairezi e a parte basal do Grupo Rushinga sejam estratigráficamente equivalentes (GTK Consortium, 2006).

2.1.2.3. Formação Chidué

Formação Chidué é dominada por mármore e xistos psamíticos, contendo outras litologias como rochas cálcio-silicáticas, anfibolitos e filões de quartzo-Feldspato. As rochas carbonáticas da formação Chidué são resultantes da reação entre fluídos siliciosos e carbonatitos (GTK Consortium, 2006). Os mármore são brancos á cinzentos de grão grosseiro e segundo (HUNTING, 1984), a formação Chidué contem mármore de apatite-flogopite.

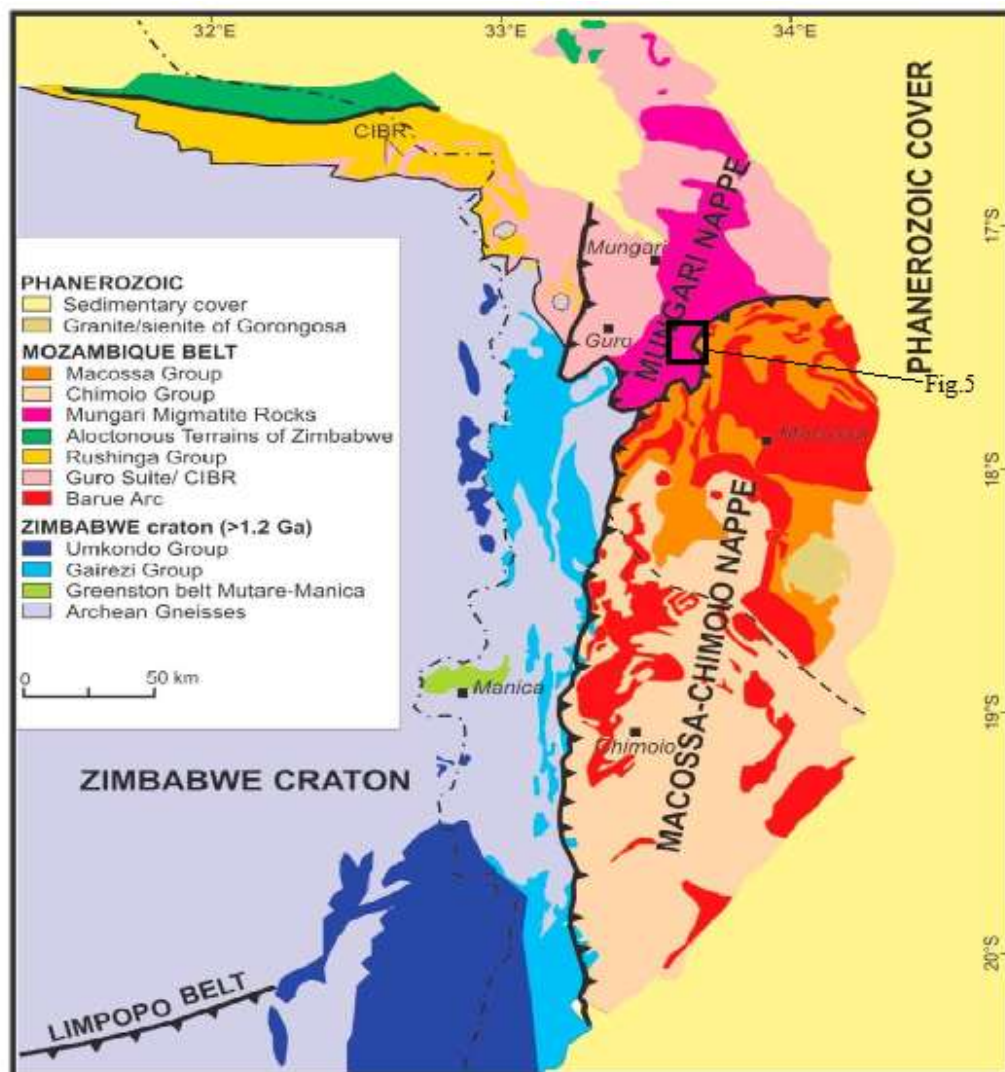


Figura 4: Mapa geologia ilustrativo da área de estudo na escala regional (extraído de Chauque et al. 2019)

2.2. Geologia Local

A Formação Nhamessolo é tectonicamente enquadrada na Nappe Mungari (figura 4), proposta por Chauque (2012), caracterizada como consistindo de terrenos alóctonos, formados por material de idade variada, em grande parte Mesoproterozóica, sotoposto a rochas supracrustais com zircões detríticos do Neoproterozóico. Esses terrenos seriam parte dos muitos fragmentos cratônicos que se juntariam em episódios sucessivos ao Gondwana Oeste, e sofreriam metamorfismo de alto-grau durante a orogênese Pan-Africana. A Nappe Mungari é composta pelos granitos e migmatitos associados aos

granulitos Mungari, agregados a vários granitóides indicados nos mapas GTK Consortium (2006) como Suite de Guro, mas que revelaram idades Mesoproterozóico. As rochas que constituem a Nappe de Mungari estariam relacionadas com as unidades tectônicas que se encontram na parte NW de Moçambique, com idades principalmente Mesoproterozóica.

2.2.1 Formação Nhamessolo

Compreende (de baixo para cima) numa sequência de quartzitos granatíferos, rochas calco-silicáticas e mármore. Os *quartzitos granatíferos* formam um cume com tendência NW-SE no lado norte do rio Pômpuè, perto da zona de contacto Proterozóico--Fanerozóico. Intercamadas de quartzitos semelhantes também foram encontradas dentro das rochas calco-silicatadas ao longo do rio Ludezilicura, a posição estratigráfica precisa dos quartzitos dentro da formação é desconhecida, mas sua localização sob mármore e rochas de calco-silicáticas é notável. Nas rochas foliadas e dobradas, bandas regulares de pequenos porfiroblastos de granada representam camadas pelíticas originais. Os *Gnaisses calco-silicáticos* são expostos ao longo do rio Ludezilicura, juntamente com rochas calco-silicatadas de cor verde escura. O gnaiss calco-silicático contém interestratificações de mármore e quartzito. Provavelmente, os mármore subjacentes as rochas calco-silicatadas são frequentemente intruídas por granitóides granatíferos foliados com piroxenas e granadas da Suite de Guro (LÄCHELT, 2014). Os *mármore* da Formação Nhamessolo são esbranquiçados, maciços cinzentos de grão grosseiro a muito grosseiro. As variedades de grão mais grosso são frequentemente compostas unicamente de calcite, sendo o único mineral acessório flocos de grafite disseminados. Ao aumentar a quantidade de bandas e interestratificações cálcio-silicatadas e de depósitos clásticos, os mármore evoluem gradualmente para rochas cálcio-silicatadas com camadas de mármore aleatórias (GTK Consortium, 2006)// (LÄCHELT, 2014).

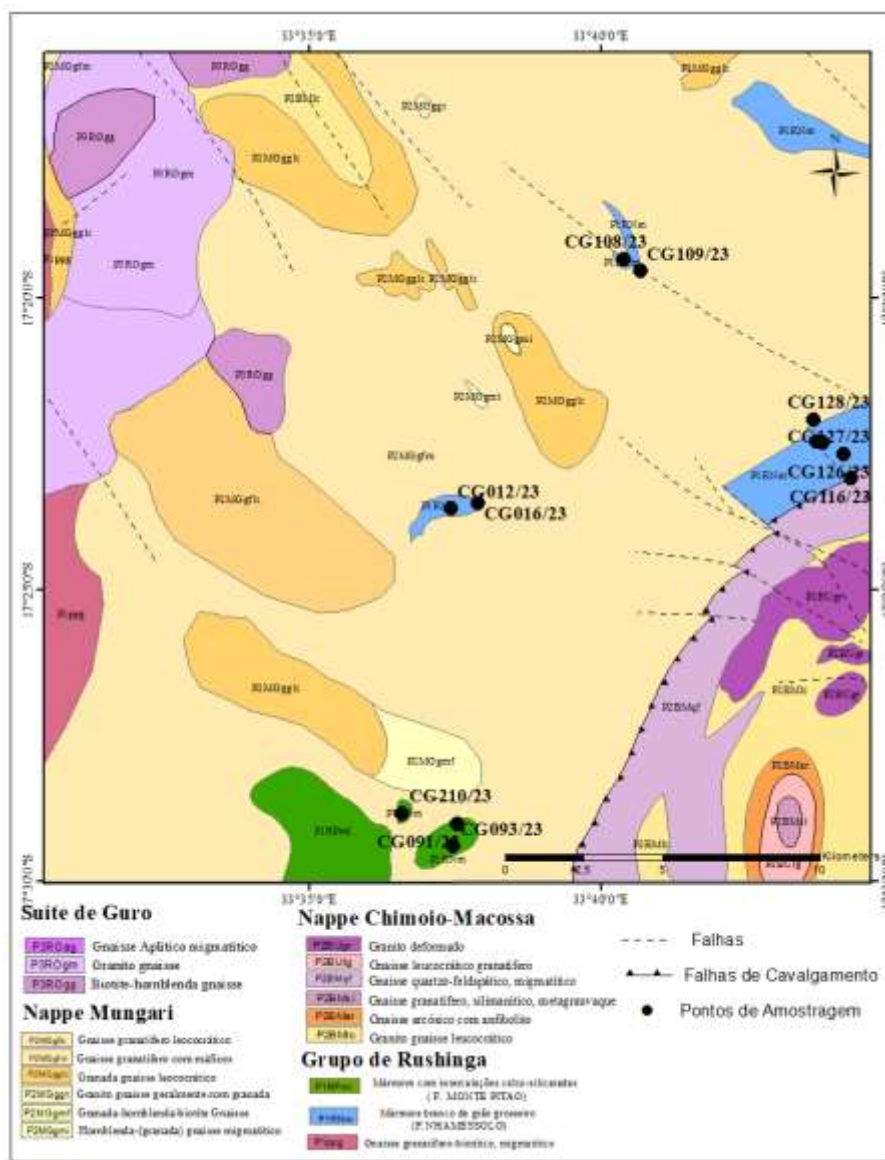


Figura 5: Mapa geológico da área de estudo

3. Metodologia

O presente trabalho, foi realizado com base em amostras de mármore selecionadas da Formação Nhamessolo e Formação Monte pitão (Grupo de Rushinga), produto de trabalhos de Mapeamento na Folha 712, levado a cabo pelos Serviços de Pesquisa Geológica do INAMI. Para o alcance dos objectivos preconizados foi desenvolvida uma série de etapas consecutivas e interdependentes, incluindo: Pesquisa bibliográfica;

trabalho de laboratório; tratamento e análise dos dados e por fim a compilação do relatório final (Figura 6).

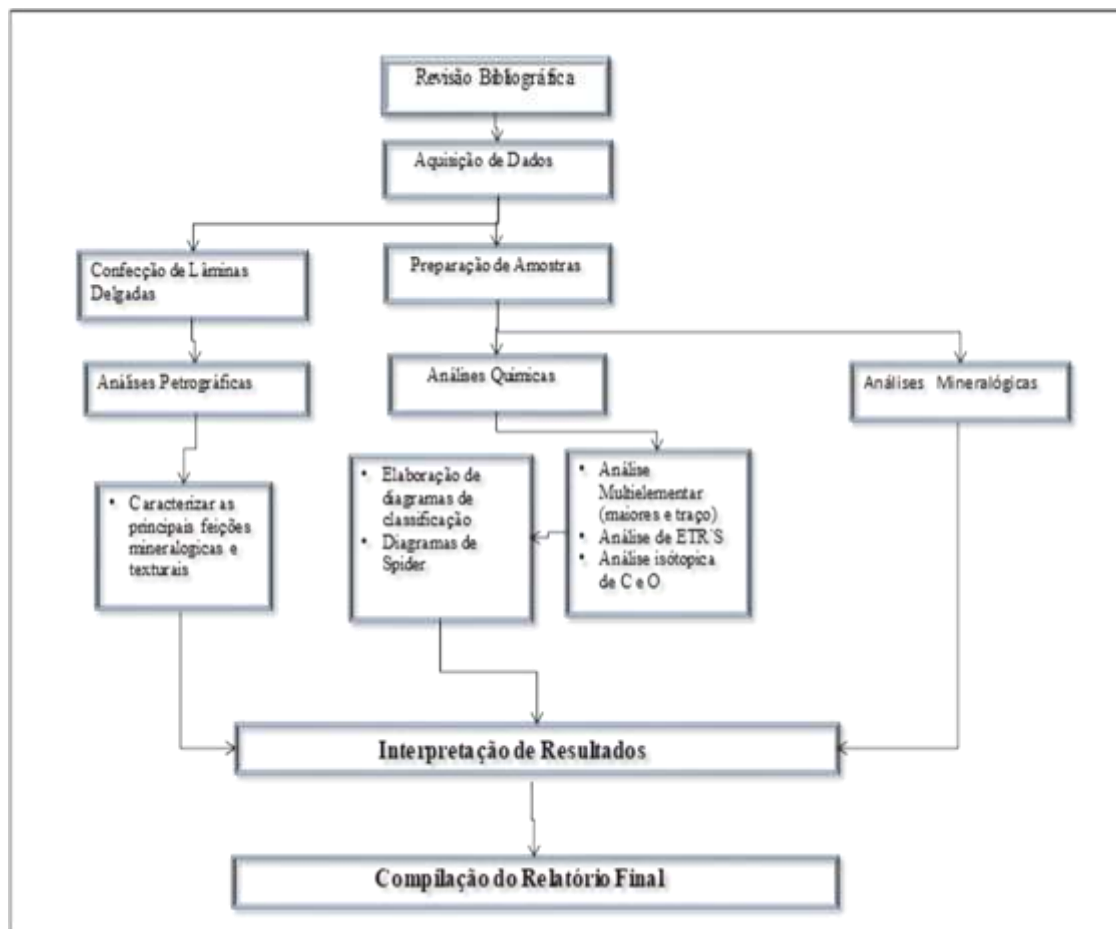


Figura 6: fluxograma ilustrativo das fases Metodológicas levadas a cabo para a realização do presente projecto

3.1. Pesquisa Bibliográfica

Nesta etapa foram feitas consultas de trabalhos percursores na área de estudo, revisão bibliográfica de projectos científicos existentes relacionados, Notícias Explicativas, mapas temáticos, artigos e outros materiais relacionados ao trabalho.

3.2. Trabalhos Laboratoriais

3.2.1. Petrografia

Para fins de descrição petrográfica, foi confeccionado um total de 14 lâminas delgadas, correspondentes ao mesmo número representativo de amostras de mármore, no

laboratório de laminação dos Serviços de Laboratório de Geologia (SLG) do INAMI. Na preparação das lâminas, foi usada uma máquina de corte de *Metkon* modelo *Servocut 402*, para cortar a parte representativa da amostra em tamanho e forma, na qual se ajustasse as medidas do vidro. Em seguida as esquírolas foram coladas ao vidro, por uma resina que corresponde a uma mistura de um polipóxido e um catalisador ou “endurecedor” no caso, 3ml de resina e 25ml do endurecedor. Subsequentemente, as esquírolas foram submetidas a um segundo corte para reduzir a espessura, e desgastadas em um disco de ferro, com abrasivos de sílica 80, 220, 320, 800 e 1200 combinados sequencialmente para reduzir a amostra até 0,03mm (Figura 7a). Em seguida a amostra foi polida por uma lixa (papel abrasivo) 1200, com o objetivo de retirar as impurezas. A descrição microscópica foi realizada no laboratório de microscopia do Departamento de Geologia (DEGEO) da UEM usando o microscópio óptico da marca *Leica* de modelo *DM 750p* (Figura 7b) em luz transmitida. As fotomicrográficas foram tiradas no DEGEO, num microscópio de marca Olympus modelo BX53, equipada com uma câmara colorida e uma monocromática, associada ao software Stream Start. As descrições macroscópicas foram realizadas no laboratório de macroscopia do SLG/INAMI, onde foram utilizadas técnicas clássicas de macroscopia petrográfica. O estudo microscópico minucioso visou caracterizar as principais feições mineralógicas e texturais.

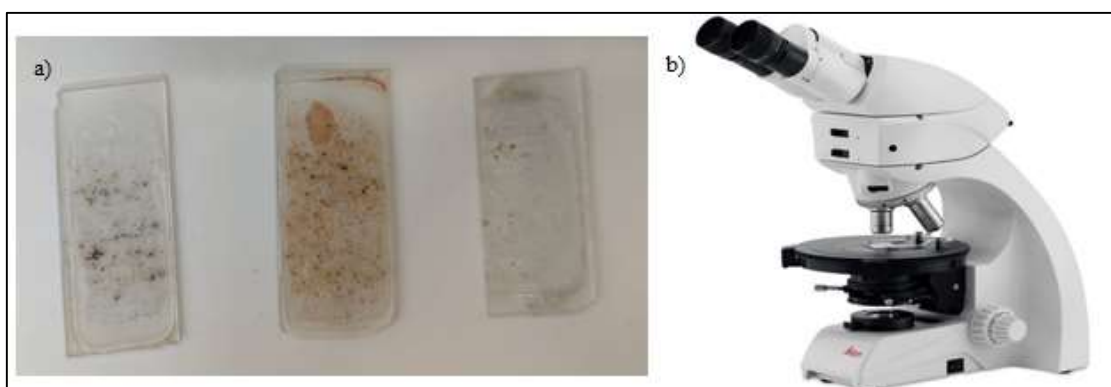


Figura 7: a) lâminas delgadas em preparação; b) microscópio óptico usado na análise microscópica

3.2.2. Difração de Raios-x

A técnica de Difração de raios-x foi usada como auxiliar durante o estudo petrográfico, com o objectivo principal de determinar as proporções de calcite em relação a dolomite

em cada amostra de mármore. Realizada no laboratório de Mineralogia no SLG do INAMI, esta análise foi efetuada em uma porção representativa de cada amostra que foi pulverizada (reduzida a pó), e cuidadosamente preenchidas nos moldes (Figura 8a) do *PANalytical* modelo *EMPYREAN* (Figura 8b), equipamento usado para análise mineralógica por meio do XRD, o equipamento é acoplado ao software *High Score Plus* onde foram produzidos e analisados 14 difratogramas.

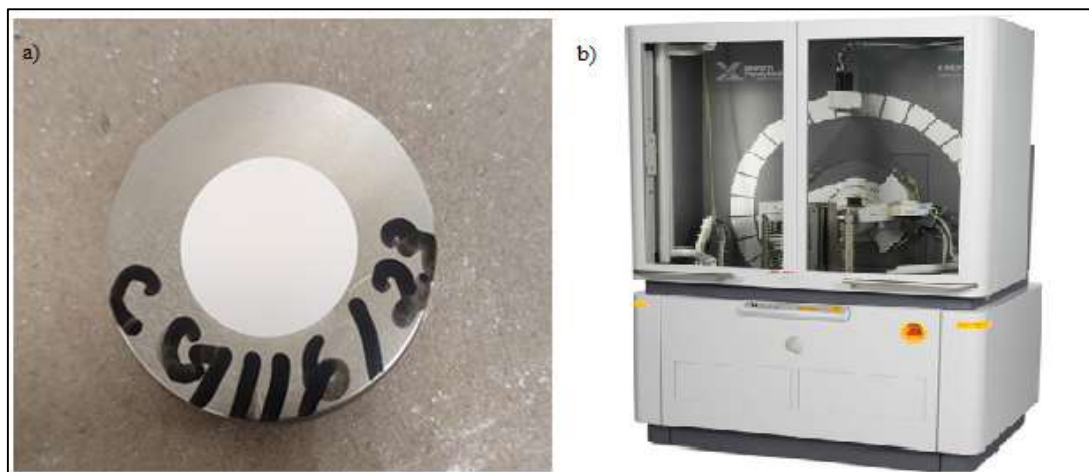


Figura 8: a) Amostra pulverizada, prensada em molde; b) Equipamento usado na análise mineralógica por meio de XRD.

3.2.3. Geoquímica

Um total de 14 amostras representativas de mármore foi selecionado para a geoquímica dos elementos maiores, bem como análise isotópica de C e O. A análise química multielementar foi realizada nos SLG do INAMI, pelo método de Fluorescência de Raio-X (XRF). Primeiramente as amostras foram trituradas numa britadeira de mandíbula de marca *RETSCH* modelo *BB500*, e depois de quartejadas foram pulverizadas em um moinho de bolas de ferro de marca *Retsch* modelo *PM400*, e posteriormente foram misturadas 8g da amostra pulverizada e 2g de wax para produzir pastilhas prensadas (Figura 9a) de modo que encaixassem nos moldes do *PANalytical* modelo *Zetium* (Figura 9b), equipamento utilizado para a fazer a leitura multielementar por meio de XRF. A análise de isótopos de O e C foi realizada no Instituto de Geociências da Universidade São Paulo, Brazil, por espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (*ICP-MS*).

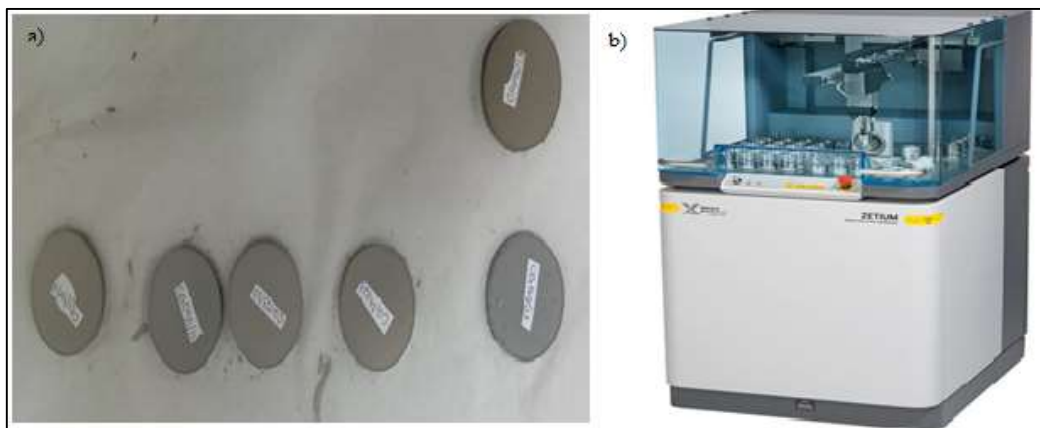


Figura 9: a) pastilhas prensadas; b) equipamento usado para a leitura multielementar por reflexão de raios-x

3.3. Tratamento de dados

Esta etapa consistiu no processamento e interpretação dos dados das análises petrográficas e geoquímicas. Para tal foram usados os softwares *ArcGis versão 10.8* para a produção de mapas e lançamentos dos pontos de amostragem; *Excel* para organizar e editar os dados das análises usados no programa *GCDkit* (utilizado apenas para fazer diagramas ternários $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ que posteriormente foram editados de acordo com a classificação de carbonatos), *OriginLab* e *CorelDraw*, para o plot de diagramas composicionais.

3.4. Edição do relatório final

A edição do relatório final constitui a fase final do trabalho e envolveu a combinação dos resultados obtidos nas fases anteriores do projecto.

4. Conceitos Básicos

4.1. Metamorfismo

Metamorfismo corresponde aos processos de transformação por meio dos quais, em resposta as novas condições de pressão e temperatura, uma rocha pré-existente, (protólito), originalmente formada em um ambiente ígneo ou sedimentar, recristaliza-se formando uma rocha metamórfica (Bucher & Grapes, 2011). Este evento está associado as atividades geodinâmicas que atuam na crosta e no manto, gerando condições de

pressão, temperatura provocando mudanças mineralógicas e texturais/estruturais. O metamorfismo é por definição, considerado um processo isoquímico, pois durante o processo de transformação das rochas não ocorre perda ou adição significativa dos elementos químicos, ou seja, as características químicas da rocha original são preservadas, embora as propriedades físicas e estrutura mineral mudem. Quando, durante metamorfismo as rochas sofrem mudanças significativas na composição química são consideradas metassomáticas (Winge, 1996) .

Fácies Metamórficas

Em rochas metamórficas, há uma relação sistemática entre composição global e associação mineral em equilíbrio para certas condições metamórficas. Esta observação levou ao desenvolvimento do conceito de fácies metamórfica no início do século XX (Eskola, 1915).

As fácies metamórficas podem ser definidas como o conjunto de associações minerais que em diferentes composições globais representam condições específicas de metamorfismo (Figura 10). Este conceito é particularmente útil para classificação (genética) e estimativa das condições aproximadas em que uma rocha recristalizou a partir de observações de petrográficas (grupo composicional e principal associação mineral).

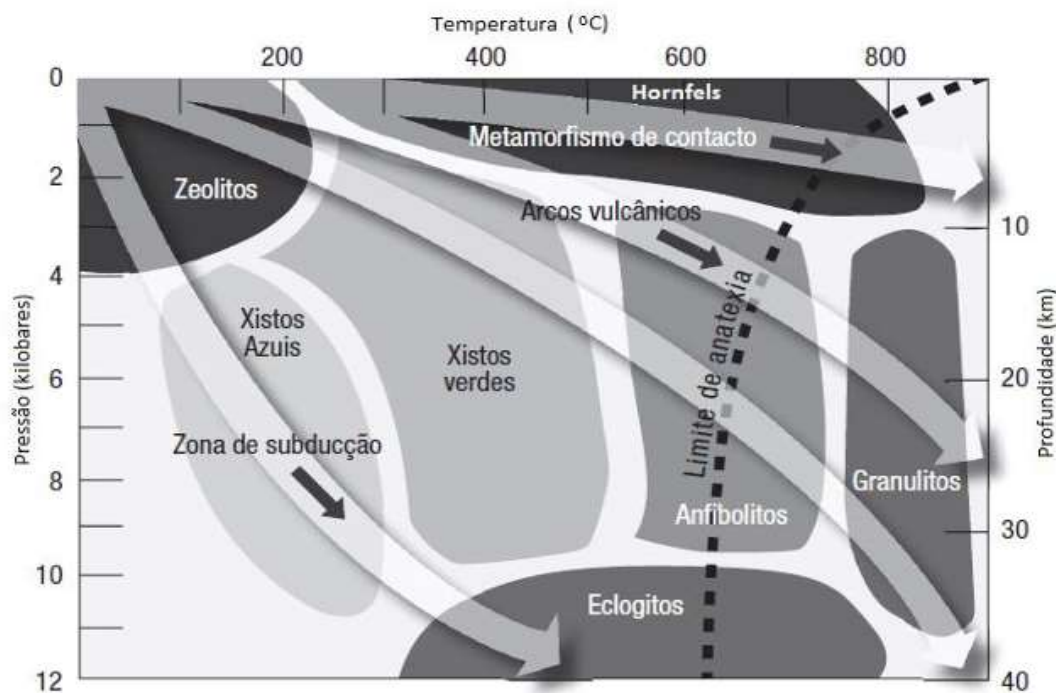
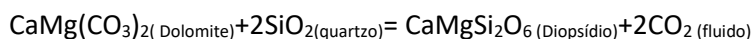


Figura 10: Esquema de nomenclatura e distribuição no espaço P-T de fácies metamórficas mais comum (com base em Smulikowsky et al., 2002 e Spear, 1993).

4.1.1. Metamorfismo de Mármore

Mármore formam-se a partir da recrystalização de rochas carbonáticas, como calcário em altas temperaturas e pressões. A aparência dos mármore pode variar amplamente dependendo da sua composição original, condições metamórficas e quantidade de deformação. (Hollocher, 2014; Frost & Frost, 2014).

Os calcários que contêm originalmente calcite, ou dolomite e quartzo, não sofrem grandes alterações químicas e mineralógicas durante o processo de metamorfismo, excepto se processo decorrer em temperaturas muito elevadas ou pressões muito baixas, como em metamorfismos de contacto. Os mármore dolomíticos contendo quartzo tendem a ser mais reativos, pois o aumento da pressão e da temperatura causa descarbonatação dos carbonatos liberando componentes como MgO e CaO que reagem prontamente com o quartzo para formar diopsídio, olivina e outros minerais (Hollocher, 2014). Por exemplo:



As reações que ocorrem dependem da composição do fluido local, para além da pressão e da temperatura. Os fluidos ricos em H, tendem a estabilizar os minerais carbonatados a temperaturas mais elevadas e pressões mais baixas, enquanto que os fluidos ricos em O, tendem a desestabilizar os minerais carbonatados e estabilizar os minerais hidratados. Para além do quartzo, o mármore pode conter outras impurezas como argilas, óxidos de ferro, e outros componentes menores que são fontes de Al, Na, K, Fe e Ti, dependendo da composição do fluido, estes podem desencadear reações formando minerais como talco, diopsídio, tremolite, plagioclase cálcica, k-feldspato, muscovite, biotite e outros (Hollocher, 2014 ; Frost & Frost, 2014).

A figura 11, apresenta um diagrama de fases para uma composição mineralógica padrão dos mármore impuros, mostrando a progressão característica da mineralogia: os minerais hidratados e a dolomite a baixas temperaturas são substituídos por minerais anidros e há perda da dolomite a altas temperaturas, a aragonite ocorre apenas a altas pressões e baixas temperaturas e a wolastonite só se forma a baixas pressões e temperatura relativamente alta. Muitos calcários contêm também alguma matéria orgânica que se transforma em grafite durante o processo de metamorfismo (Frost & Frost, 2014; Hollocher, 2014; Winter, 2009).

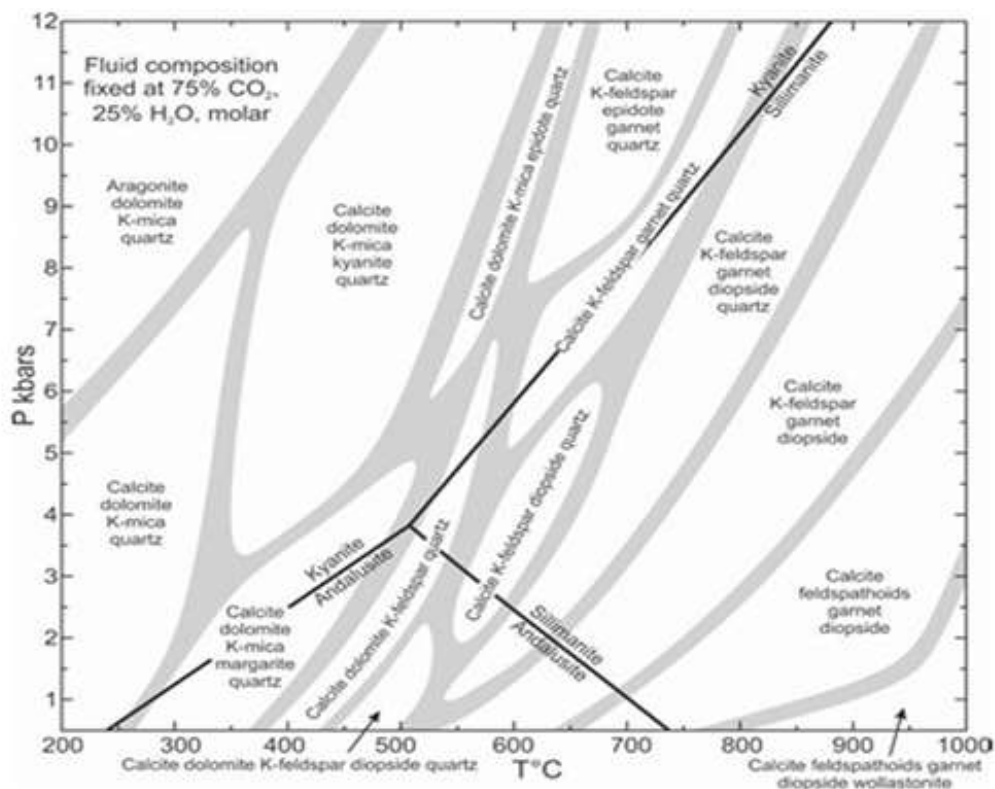


Figura 11: Diagrama de fases pressão-temperatura calculado para uma composição específica de mármore. Os principais pontos de interesse são: 1) A calcite é substituída pela aragonite a alta pressão e baixa temperatura. 2) A K-mica é o principal hospedeiro do K₂O a baixas temperaturas, substituído por K-feldspato a temperatura intermédia e por feldspatóides a alta temperatura (os feldspatóides são minerais semelhantes ao feldspato, como a nefelina e a kalsilita). 3) o dolomite é perdido a alta temperatura tanto pela dissolução em calcite como pela descarbonatação e reação com sílica e outros componentes químicos para produzir silicatos. 4) A temperaturas ainda mais elevadas, o quartzo é perdido para produzir mais silicatos, incluindo a wollastonite a baixa pressão (Hollocher, 2014). Este diagrama é mostrado apenas como exemplo e não deve ser utilizado para estimar as pressões e temperaturas de formação de mármore em geral.

Segundo Tiley 1948, durante o metamorfismo dos calcários dolomíticos o talco é o primeiro mineral silicato a se formar, e com o aumento do grau metamórfico o talco reage com a calcite para formar tremolite, porém, se não tiver talco a tremolite forma-se diretamente a partir da reação entre dolomita e quartzo. Na fácies Anfíbolito, a tremolite pode desidratar em diopsídio, que é considerado o silicato de grau mais elevado encontrado em carbonatos metamorfizados, mas nos mármore pobres em sílica no lugar do diopsídio forma-se a fosterite resultante da reação entre tremolite e dolomite.

Em condições de facie anfibolito superior a granulito, onde não existem minerais hidratados presentes nos carbonatos metamorfizados, são possíveis três associações dependendo da quantidade relativa de sílica. Em rochas siliciosas a associação é calcite-quartzo-diopsídio. Embora estas rochas possam ser consideradas relativamente siliciosas, o protólito não apresentava necessariamente um elevado teor de quartzo; apenas tinha uma elevada relação quartzo/dolomite. Como todo o magnésio da rocha é fornecido pelo dolomite, se a abundância de dolomite for baixa, o quartzo permanecerá após o esgotamento da dolomite. As rochas com uma relação dolomite/quartzo ligeiramente superior no protólito apresentam a assembleia calcite-diopsídio-forsterite, enquanto as que apresentam uma maior relação dolomite/quartzo apresentam a assembleia calcite-dolomite-forsterite. Um conceito importante nos dolomites siliciosos metamorfizados: se um silicato que contém Mg é estável, seja tremolite, diopsídio ou forsterite, então o quartzo e o dolomite são incompatíveis. Assim, numa rocha carbonatada que contenha silicatos de Mg e quartzo, é bastante provável que todo o carbonato seja composto maioritariamente por calcite e a dolomite não esteja presente (Frost & Frost, 2014).

4.2.Geoquímica elementar dos Mármore

A análise química consiste na determinação dos componentes de uma amostra, no caso de uma rocha, existem dois tipos de análises químicas. A primeira é a análise qualitativa que tem por objetivo isolar e identificar os elementos, iões, funções orgânicas ou inorgânicas que compõem a substância. O segundo tipo é a análise quantitativa que têm por finalidade, determinar a proporção em que se encontram diferentes componentes de uma amostra (Fillippi,2014). Neste trabalho o método escolhido para a análise química dos mármore é a análise quantitativa. O estudo é feito mediante a avaliação dos elementos maiores e análise de isótopos de O e C, através de métodos de XRF e ICP_MS respectivamente.

4.2.1. Geoquímica isotópica dos mármore

4.2.1.1.Princípio de fracionamento de isótopos estáveis

Todo o poder discriminatório da técnica de isótopos estáveis deve-se aos efeitos de fracionamento isotópico, ou seja, os processos que causam mudanças nas abundâncias relativas dos isótopos entre reagentes e produtos, em determinadas reações. Dessa forma, os processos químicos, físicos e biológicos geram razões isotópicas específicas que podem ser diagnósticas da origem, do grau de pureza e dos processos de formação sobre os quais a rocha foi submetida.

Os dois principais mecanismos de fracionamento isotópico são o efeito isotópico cinético e o efeito isotópico termodinâmico. O efeito cinético refere-se a diferenças nas taxas de reação de isótopos distintos. Quando um elemento ou molécula envolve-se em uma reação, o isótopo mais leve forma ligações atômicas mais fracas do que o isótopo mais pesado. Dessa forma, o isótopo leve é mais reativo, concentrando-se nos produtos da reação, enquanto o isótopo pesado concentra-se nos reagentes. Exemplos clássicos são os processos físicos de evaporação e condensação, que geram produtos isotopicamente mais leves (com menor razão isotópica) do que os materiais iniciais. O efeito isotópico termodinâmico reflete a mudança na energia livre do sistema quando um átomo em um composto é substituído pelo seu isótopo (Galimov, 1985). Um composto que possui um isótopo mais pesado apresenta uma menor reserva de energia livre, em comparação ao mesmo composto com um isótopo mais leve. Este efeito está relacionado a diferenças nas propriedades físico-químicas das amostras analisadas, evidentes em processos onde não há quebra ou formação de ligações químicas, por exemplo, durante mudanças de fase da água (sólido-líquido-vapor). Este fracionamento isotópico ocorre como resultado das diferenças da pressão de vapor das moléculas de água. Em mármore composição isotópica é influenciada pela composição da rocha original e pelas condições de temperatura e fluido durante o metamorfismo.

4.2.1.1.1. Razão isotópica e a notação δ

Normalmente, a quantidade relativa de um determinado isótopo em uma amostra é representada pela razão entre este isótopo e outro isótopo estável do mesmo elemento. Este último é o isótopo leve e mais abundante do elemento em questão, sendo as análises reportadas na forma da razão isótopo pesado/ isótopo leve. Assim sendo, a ênfase das análises é na diferença relativa entre amostras analisadas sob as mesmas condições, e não no valor absoluto de cada determinação. A principal vantagem dessa abordagem é o erro analítico significativamente menor, pois medidas relativas têm menos fontes de erro do que medidas absolutas (Werner & Brand, 2001).

A notação δ é usada para representar as razões dos isótopos estáveis em relação a um padrão de referência. Por exemplo, $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{17}\text{O}$ representam os desvios das razões isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ de uma amostra em partes por mil (‰) em relação as mesmas razões no padrão (Albarède, 2011). As razões isotópicas são determinadas através da fórmula:

$$\delta = \left[\frac{(R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}})}{R_{\text{padrão}}} - 1 \right] \times 100$$

Onde, R_{amostra} = razão isotópica medida na amostra e $R_{\text{padrão}}$ = a mesma razão de um padrão que geralmente é um material de referência do laboratório que por sua vez é calibrado contra um padrão internacional. Dessa forma, valores δ são reportados em comparação a um padrão internacionalmente reconhecido, que é arbitrariamente fixado em 0‰. A tabela 1 mostra os principais padrões utilizados e suas razões isotópicas reconhecidas internacionalmente. A aplicação do prefixo V a essas siglas (V-PDB, V-SMOW) significa que o valor utilizado para a razão isotópica é aquele determinado pela International Atomic Energy Agency (IAEA), em Viena, Áustria. Um valor de δ negativo significa que a amostra é enriquecida no isótopo leve (ou empobrecida no isótopo pesado), enquanto valores positivos de δ são observados quando a amostra é enriquecida no isótopo pesado (Caxito & Silva, 2015).

Tabela 2: padrões internacionais de razões isotópicas (Wener & Brand, 2001)

Razão isotópica	Padrão Internacional	Valor do Padrão
$^2\text{H}/^1\text{H}$ ou D/H	Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW)	0,00015575
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB)	0,0111802
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	Ar atmosférico (AIR)	0,0036782
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW)	VSMOW=0,0020052
	Ou Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB)	VPDB= 0,0020672
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	Vienna Canyon Diablo Troilite (V-CDT)	0,0451509

4.2.1.1.2. Isótopos de O

O oxigênio tem três isótopos de massas 16, 17 e 18, cuja as abundâncias relativas medias são de 99.76, 0.037 e 0.204%, respectivamente. Para o oxigênio assim como para o hidrogênio o material de referência mais usado é a água média padrão dos oceanos (*standard mean ocean water*, SMOW), dados isotópicos estáveis de oxigênio em carbonatos de baixa temperatura também são apresentados em relação ao carbonato de um bellemnite da formação pee dee (*Pee Dee Belemnite*, PDB), que é cerca de 30‰ mais pesado que o padrão de SMOW. O valor terrestre médio $\delta^{18}\text{O} \approx +5.5\text{‰}$, é correspondente a composição isotópica das rochas do manto, que são o maior reservatório geológico de oxigênio (Albaréde, 2011). Se o oxigênio atmosférico estivesse em equilíbrio com o oxigênio seu $\delta^{18}\text{O}$ seria muito próximo ao padrão SMOW. Nos mármore os valores de $\delta^{18}\text{O}$, são sensíveis à temperaturas e à composição do fluido durante o metamorfismo. Mármore formados em temperaturas mais altas tendem a valores de $\delta^{18}\text{O}$ mais baixos. A presença de fluidos hidrotermais também pode alterar significativamente os valores de $\delta^{18}\text{O}$ (Albaréde, 2011).

4.2.1.1.3. Isótopos de Carbono C

O carbono possui dois isótopos de massa 12 e 13, com abundâncias relativas de 98.89% e 1.11% respectivamente. O padrão consagrado de $\delta^{13}\text{C}$ é o carbonatado de fósseis de bellemnite da formação Pee Dee (*Pee Dee Bellemnites, PDB*). O valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ terrestre é possivelmente próximo a -5‰ (Albaréde, 2011). Em mármore o valor de $\delta^{13}\text{C}$ é principalmente influenciado pela composição da rocha carbonática original (calcário marinho, calcário de água doce, etc.) e pode sofrer alguma alteração durante a decarbonatação metamórfica (Albaréde, 2011).

O $\delta^{13}\text{C}$, é importante para o estudo dos mármore pois contribui para:

- Reconstrução de climas passados
- Datação das rochas e minerais
- Traça ciclos de carbono nas amostras de estudo
- Decifrar a origem e evolução dos mármore
- Interpretação do ambiente de formação

5. Apresentação de Resultados

14 amostras (Figura 3) foram selecionadas e preparadas para as análises químicas e petrográficas, sendo onze mármore da Formação Nhamessolo e três da Formação Monte Pitão.

5.1. Petrografia

As análises petrográficas foram feitas com base na macroscopia e microscopia das rochas em estudo associado a análise mineralógica por meio de difração de raios-x (XRD) (capítulo 2), no intuito de avaliar o seu conteúdo mineral, as principais feições mineralógicas e texturais.

5.1.1. Formação Nhamessolo

Os mármore da formação Nhamessolo afloram ao longo da estrada Mungari-Buzua arredores da aldeia Nhamessolo, mármore megacrístico ao longo da crista com mais de

20km entre o Complexo Barué e a oeste do monte Bongurro. Os mármore da Formação Nhamessolo apresentam macroscopicamente uma textura granoblástica, com granulação variando de média a grossa. A calcite e a dolomite constituem a mineralogia principal. Para quantificar a calcite em relação a dolomite foi usado o método de XRD, onde verificou-se que nos mármore da Formação Nhamessolo as proporções de calcite são maiores em relação as de dolomite (Tabela 3), com exceção da amostra CG126, a NE da área de estudo que possui 27.6 % de calcite e 65.8% de dolomite (Figura 5, anexo 2).

Tabela 3: proporções de Calcite em relação a Dolomite nos mármore da Formação Nhamessolo

Amostra	Calcite (%)	Dolomite (%)
CG126/23	27.6	65.8
CG108/23	83.6	4.8
CG016/23	76.4	24.6
CG012/23	88.9	10.7
CG099/23	88.1	11.8
CG118/23	77.4	15.8
CG109/23	94.7	4.4
CG117/23	98.6	0
CG128/23	99.9	0
CG116/23	87.9	11.8
CG127/23	99.5	0

Os mármore com textura granular grosseira, como é o caso das amostras CG117/23 e CG127/23 a E da Formação (Figura 5) são compostas apenas de calcite tendo a grafite como o único acessório disseminado em pequenos flocos. Os mármore de granulometria média, possuem flogopite, diopsídios, olivinas, Plagioclases, fluorite, ortopiroxenas e argilominerais como minerais acessórios e é possível observar algumas entidades biológicas, identificadas como raízes de plantas.

Os cristais de calcite na lâmina delgada apresentam tamanhos médios a grosseiros 0,80 mm, alguns chegando até 1,2mm tendo contornos irregulares, resultando em cristais subédricos apresentando pequenas fracturas rectilneas (Figura 12A). A dolomita também se apresenta em grãos médios 0,50mm com as mesmas características da calcite. Os contornos irregulares e as pequenas fracturas rectilneas nos cristais de dolomite e calcite sugerem que os mármore foram submetidos a uma deformação pós-cristalização.

A presença de cristais como olivina, diopsídio, tremolite e flogopite nos mármore indicam um metamorfismo de alto grau, a altas temperaturas, possivelmente um metamorfismo de contacto ou regional (Figura 12A). A flogopite, formada por processos de dolomitização (formação e/ou alteração), a altas temperaturas provavelmente durante um metamorfismo de contacto, onde a rocha carbonática teve contacto com fluidos ricos em Al, K e SiO_2 para formar minerais de flogopite.

A olivina, apresenta-se em grãos (em média 0,60mm), numa forma anédrica arredondada com cores de interferência muito altas de terceira ordem. Esses cristais encontram-se frequentemente fraturados, em alguns casos substituídos parcialmente ou totalmente pela serpentina (Figura 12C). Quando a alteração é completa é preservada apenas a forma dos grãos (pseudomorfose) de olivina, um indicador claro de hidrotermalismo de baixo grau. Nas suas bordas por vezes é alterada para magnetite (figura 12C).

Presença da fluorite em algumas amostras, também é um indicador de um processo hidrotermal, onde fluídos ricos em F^- , interagem com o mármore em zonas de alteração hidrotermal de temperaturas moderadas a altas.

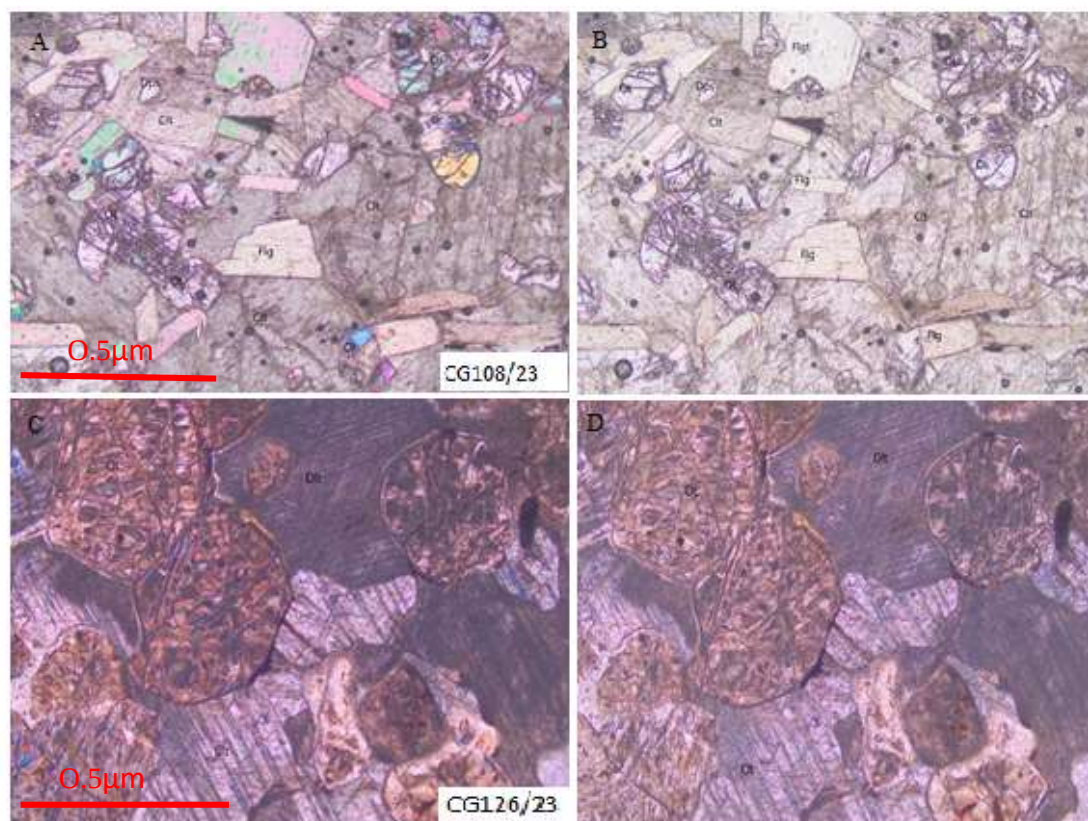


Figura 12: fotomicrografias das amostras CG108/12 e CG126/23 respectivamente, A e C a nícois cruzados e B e D a nícois paralelos/ descruzados. Clt-muscovite, Ol- olivina, Dps-diopsídio, Flgt-flogopite, Sr-serpentinite alterada da olivina.

As amostras CG117/23, CG127/23 a NE da Formação Nhamessolo (Figura 5), constituem em sua mineralogia 99% de calcite (Tabela 4), com granulometria muito grosseira, tanto que na escala microscópica não é possível estimar o tamanho dos cristais. Essas rochas sofreram uma pressão mecânica que forçou a compactação dos cristais de calcite, e contem vesículas de fluidos, algumas preenchidas por quartzo formando veios finos (Figura 13B). Possuem cristais menores de olivina (0,1-0,2mm) e pequenos flocos de grafite como acessórios, que indica que o protolito continha matéria orgânica incorporada. A rocha foi submetida a um metamorfismo de alto grau que transformou a matéria orgânica pré-existente em flocos de grafite.

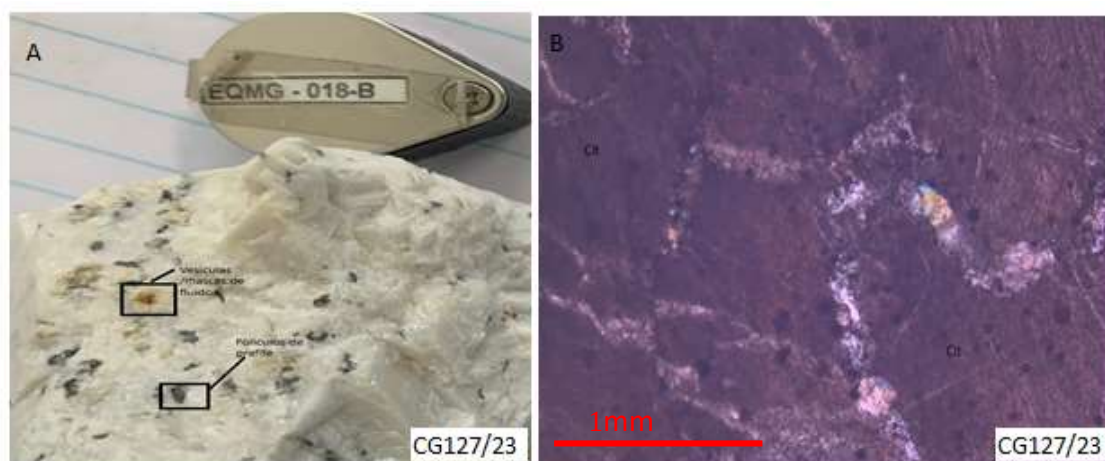


Figura 13: Amostra de mão CG127/23 (A), e respectiva fotomicrografia a luz reflectida a nicois cruzados (B). Vesículas causadas por fluidos hidrotermais (A). Clt-calcite, Qzt-quartzo, Gft-grafite.

5.1.2. Formação Monte Pitão

Os Mármore da Formação Monte Pitão, afloram ao longo da extensa crista que circunda o soco arcaico a norte e Cuchamano e na encosta de Python para os mármore superiores, ao passo que os mármore inferiores afloram a SE da área de Chioco (1632) e no canto SW da área de Tete (1633) (GTK Consortium, 2006). Os mármore da Formação Monte Pitão apresentam uma textura granoblastica, com granulação média. Em sua mineralogia contem calcite como o mineral mais a abundante, sendo a dolomite a segundo mais abundante (Tabela 4). Os mármore da Formação Nhamessolo possuem alguns minerais acessórios como Olivina, serpentina como produto de alteração da olivina e grafite na amostra CG210/23. Os minerais acessórios manifestam-se em tamanhos menores (0,01-0,1mm), excepto os folículos de grafite com 0,50mm.

Tabela 4: proporções de calcite em relação a dolomite nos mármore da formação Monte pitão

Amostra	Calcite (%)	Dolomite (%)
CG210/23	67.4	25.1
CG091/23	79.6	20.1
CG093/23	91.7	8.2

Os Cristais de calcite na Formação Monte Pitão de grão grosseiro de razoavelmente 0,80mm com contornos irregulares sugerindo uma deformação pós-cristalização. Alguns cristais apresentam marcas de fluidos (Figura 14A), que registam a interação dos mármore com fluidos.

Os cristais de olivina em geral mostram-se alterados parcial ou totalmente em serpentina, quando a alteração é completa é preservada apenas a forma dos grãos (pseudomorfose), de olivina, indicando hidrotermalismo (Figura 14B).

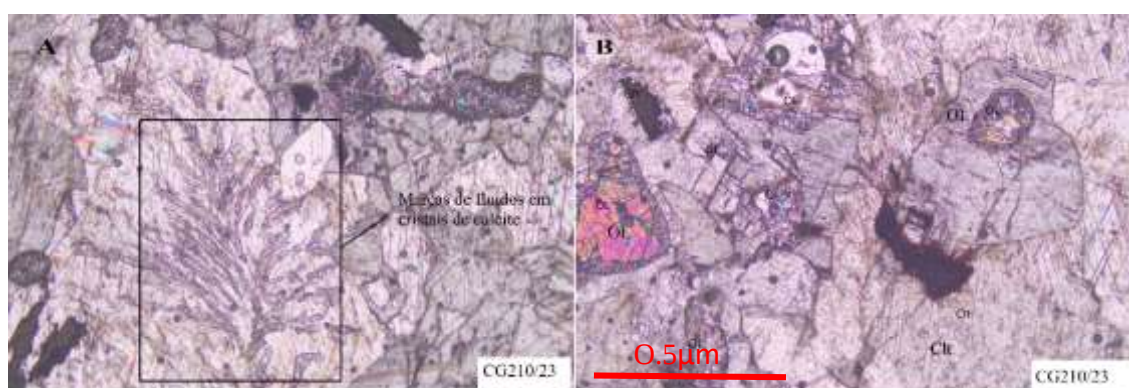


Figura 14: Fotomicrografia da Amostra CG210/23, em luz reflectida a nicois cruzados. Marcas de fluídos no cristal de calcite (A); alteração de cristais de olivina para serpentina. Clt- calcite, Ol-olivina

O mármore da Formação Nhamessolo possui uma gama de minerais acessórios em relação a Formação Monte Pitão, o que sugere que o mármore Formação Nhamessolo é possivelmente oriundo de um calcário formado num ambiente susceptível a deposição de impurezas e matéria orgânica. Enquanto que, o mármore da Formação Monte Pitão com pouca variabilidade mineral no que se refere aos acessórios, sugere um ambiente com pouca interação com material impuro. Os mármore de ambas Formações possuem minerais como olivinas que sugere um metamorfismo de alto grau e alguns dos cristais de olivina teriam passado por um processo de hidratação alterando para serpentina, sugerindo que os mármore tiveram uma interação com fluídos hidrotermais pos-metamorfismo.

5.2. Geoquímica

Os Elementos maiores SiO_2 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , MnO , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O e TiO_2 foram determinados por Fluorescência de raios-x (Capítulo 2). Cujos teores maiores constam no anexo 1. Os isótopos de C e O, foram determinados por meio de ICP_MS (capítulo 2), cujos os teores constam anexo 3.

5.2.1. Comportamento dos elementos maiores

Os resultados das análises dos elementos maiores mostram a pureza relativamente alta nos mármore em estudo, posicionadas no campo de mármore calcítico puro e mármore calcite-dolomítico puro, sendo que duas amostras da Formação Nhamessolo se posicionam no campo dos mármore silicatados (Figura 15). Os mármore correspondentes aos mármore silicatados são empobrecidos em NaO ($< 0.08\%$) e K_2O ($< 0.62\%$) (Anexo 1), facto incomum para rochas calcossilicatadas, que normalmente contêm percentuais significativos desses componentes e apresentam uma composição mineralógica complexa.

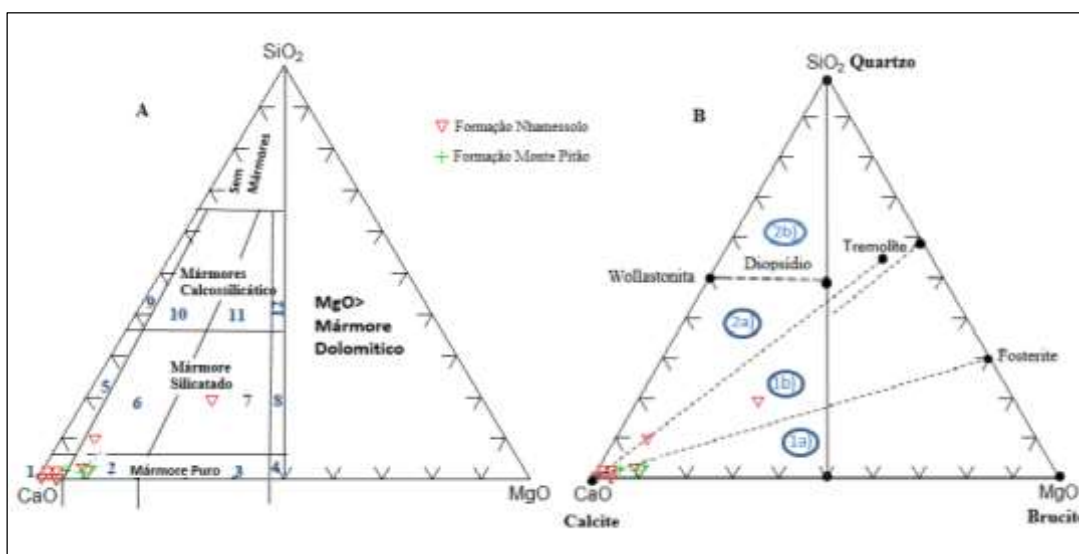


Figura 15: A- Diagrama ternario CaO- SiO₂-MgO. 1. Mármore calcítico puro, 2. Mármore calcite-dolomítico puro, 3. Mármore dolomite-calcítico, 4. Mármore dolomítico puro, 5. Mármore calcítico silicoso, 6. Mármore calcite-dolomítico silicoso, 7. Mármore dolomite-calcítico silicoso, 8. Mármore dolomítico silicoso 9. Mármore calcítico calcossilicatado ,10. Mármore calcite-dolomítico calcossilicatado,11. Mármore dolomite-calcítico calcossilicatado,

12. Mármore dolomítico silicatado (Editado de: Storey e Vos 1981. B- Diagrama $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$. 1a), 1b): mármore dolomíticos á mármore calcite-dolomítico, 2a) e 2b): mármore calcossilicatados MgO (Bucher & Fray, 1994).

Os marmores calcíticos, têm valores de $\text{SiO}_2 < 2.5\%$, as rochas silicatadas assumem valores de SiO_2 entre 9.57 a 18.37%. Os mármore da Formação Nhamessolo apresentam valores de CaO que variam de 80.82% a 98.77%, com exceção da amostra CG126/23 com 52%. Os de MgO estão entre 0.61% a 9.42% com exceção da amostra CG126/23 com 24,46%. Apresentam ainda valores relativamente baixos, de Fe_2O_3 (0.05-1.87) %, MnO (0.03-0.08%), Al_2O_3 (0.01-0.18%), K_2O (0.01-0.62%), Na_2O (0.02-0.08%) e TiO_2 (0.06-0.23%), algumas amostras com conteúdo abaixo do limite de detecção conforme é mostrado no anexo 1.

Os mármore da Formação Monte Pitão apresentam valores de CaO que variam de 86.33% a 88.86%. Apresentam conteúdos relativamente baixos de Fe_2O_3 (0.29-0.61)%, MnO ($\leq 0.03\%$), Al_2O_3 (0.26-0.39%), K_2O (0.02-0.30%), Na_2O ($\leq 0.05\%$) e TiO_2 (0.07-0.09%), algumas amostras com conteúdo abaixo do limite de detecção (anexo 1).

Nos mármore calcite-dolomíticos o CaO apresenta uma correlação inversa com o MgO (Figura 16) que justifica a presença da dolomite nas rochas em estudo. O CaO mostra uma correlação positiva com SiO_2 (Figura 16), indicando que grande parte da sílica está em fase combinada e não na fase livre (quartzo). O SiO_2 apresenta correlação negativa forte com MgO o que explica as altas concentrações de CaO dando aos mármore a classificação de mármore calcítico. Fe_2O_3 mostra uma correlação positiva com o Al_2O_3 em algumas amostras principalmente as amostras da Formação Nhamessolo, o que justifica a presença da flogopite na qual Mg pode ser substituído por Fe_2O_3 (Dana, 1983). O K_2O e o Na_2O , embora com teores baixos, indicam presença de feldspatos.

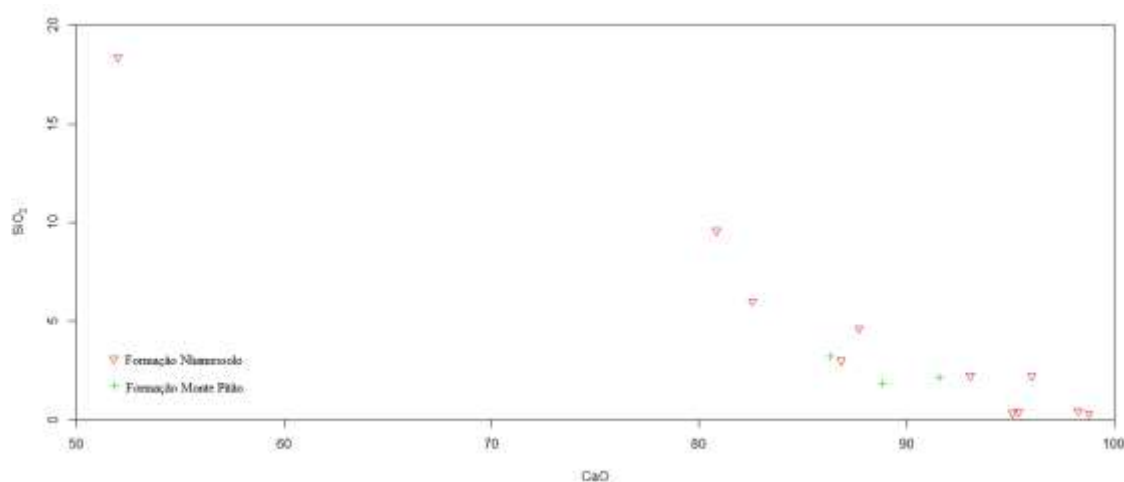


Figura 16: Diagrama CaO-SiO₂

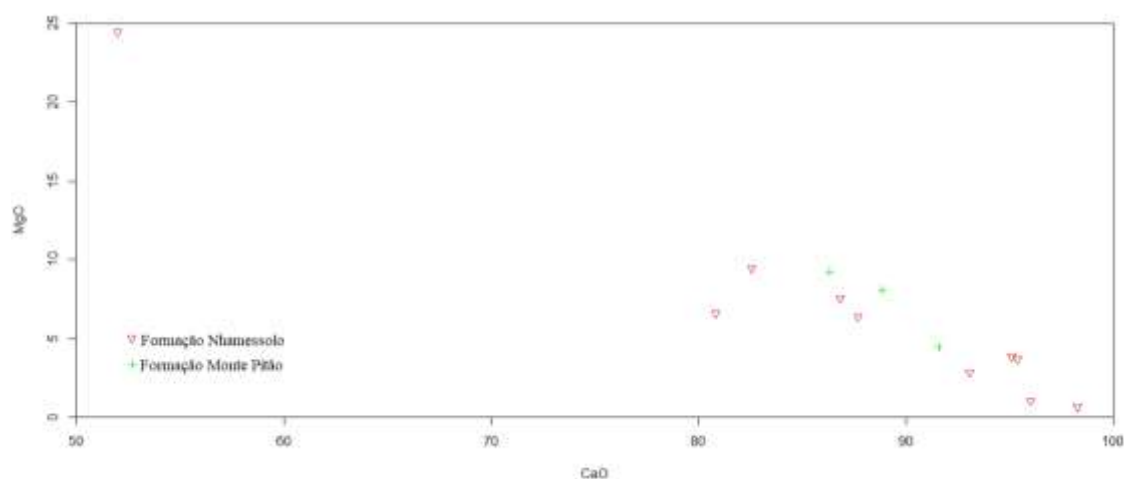


Figura 17: Diagrama CaO-MgO

Os mármore da Formação Nhamessolo, mostram uma variedade em sua classificação (Figura 15) sugerindo heterogeneidade no protolito. Os mármore da Formação Monte Pitão classificam-se em um único campo (Figura 15) mostrando pouca variabilidade em sua composição química. Os mármore em estudo são empobrecidos em NaO e K₂O (anexo1), este possivelmente reduzido durante o metamorfismo quando as condições físico-químicas e os fluidos gerados forçaram a remoção das mesmas, estabilizando minerais puramente calcossilicatados.

5.2.2. Química Isotópica

Quatorze amostras de mármore foram analisadas com vista a determinações isotópicas de C e O, no laboratório de química do Instituto de Geociências da USP, Brasil. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ dos carbonatos analisados, tendo como referência os padrões V-PDB para Carbono e Oxigênio, são apresentados no anexo 4.

5.2.2.1. Formação Nhamessolo

Os Mármore da Formação Nhamessolo, apresentam valores de $\delta^{18}\text{O}$ que variam de -23,01‰ a -8,43‰ classificados como *negativos* e os valores de $\delta^{13}\text{C}$ que variam de -3,91‰ a 0‰, igualmente *negativos* segundo o padrão internacional V-PDB (Tabela 2). A variabilidade nos valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$, sugerem que os mármore se formaram em ambientes térmicos distintos ou foram afetados em diferentes graus durante o processo de recristalização. Os $\delta^{13}\text{C}$ próximos de 0‰ sugerem que o protólito é oriundo de um ambiente marinho, porém os valores de $\delta^{18}\text{O}$ são baixos e não condizem com o ambiente marinho que é tipicamente composto por valores de $\delta^{18}\text{O}$ positivos, este facto indica que os mármore da Formação Nhamessolo são possivelmente originários de um protólito marinho que foi submetido a uma diagênese onde interagiu com águas meteóricas que são empobrecidas em $\delta^{18}\text{O}$ o que justifica o comportamento isotópico de $\delta^{18}\text{O}$. A amostra CG126/23 e CG127/23 que possuem valores mais negativos de $\delta^{13}\text{C}$ sugerem possível incorporação de matéria orgânica (que é normalmente empobrecida em ^{13}C) no calcário original antes do metamorfismo e/ou processos metamórficos que levaram a perda preferencial de $\delta^{13}\text{C}$.

Os valores baixos de $\delta^{18}\text{O}$, sugerem que os mármore se formaram a temperaturas metamórficas Altas e/ou possível interação forte com fluidos hidrotermais ou meteóricas empobrecidos em $\delta^{18}\text{O}$, quanto mais baixo o valor maior é a temperatura ao qual o mármore se formou, isso significa que as amostras CG117/23 e CG127/23 a NE da Formação Nhamessolo foram submetidas a temperaturas mais altas em relação ao resto das amostras durante o metamorfismo.

GTK Consortium (2006), avaliou assinaturas isotópicas de duas amostras 12895-04 e 12120-04 (anexo 4) na Formação Nhamessolo onde teve resultados relativamente positivos de $\delta^{13}\text{C}$ +2,18 e +2,28‰ respectivamente que sugrem pouca interação com matéria orgânica e os valores de $\delta^{18}\text{O}$ -10,96 e 13,67‰ respectivamente onde o autor sugere que o mármore teve uma interação com fluidos empobrecidos em $\delta^{18}\text{O}$.

5.2.2.2. Formação Monte Pitão

Os mármore da Formação Monte Pitão, com valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre -10,35‰ a -13,77‰ e $\delta^{13}\text{C}$ que variam de -1,44‰ a -3‰ (Anexo 4). A baixa variabilidade nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ indicam uma baixa variabilidade no protolito, o que sugere que o mesmo possivelmente se formou num ambiente quase homogêneo, com processos físico-químicos consistentes. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos de 0‰ sugerem que o protolito seja oriundo de um ambiente marinho. Os valores relativamente baixos de $\delta^{18}\text{O}$ para carbonatos de ambiente marinho, sugerem que os mármore se formaram num ambiente de altas temperaturas e/ou teve uma interação com fluidos empobrecidos em $\delta^{18}\text{O}$ durante os processos de metamorfismo.

O mármore da Formação Nhamessolo mostra valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$, bastante variáveis sugerindo um protolito formado num ambiente heterogêneo, susceptível a deposição de material impuro e matéria orgânica. Por outro lado, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ nos mármore da Formação Monte Pitão sugerem um protolito foi possivelmente depositado num ambiente mais homogêneo com pouca interação com material impuro e matéria orgânica. Os mármore de ambas formações sugerem pelos seus valores baixos de $\delta^{18}\text{O}$ um metamorfismo de alto grau e/ou uma interação com fluidos hidrotermais empobrecidos em $\delta^{18}\text{O}$.

5.2.2.3. Grupo de Rushinga, por GTK Consortium (2006)

GTK Consortium (2006), analisou as assinaturas isotópicas de 4 amostras de mármore a Este do Grupo de Rushinga (Figura 18), onde a amostra 2625 pertence a Formação Monte Pitão. Em suas análises GTK Consortium (2006), apresentou valores positivos de $\delta^{13}\text{C}$ que variam de +1,8 a +7,19‰ e os valores de $\delta^{18}\text{O}$ negativos (anexo 4). A alta

variabilidade nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ sugerem um protolito heterogêneo, onde as impurezas afetaram a área em estudo com diferentes intensidades. Os valores positivos de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos por (GTK Consortium, 2006), sugerem que os seu protolito seja oriundo de um ambiente marinho com alta produtividade orgânica. Os valores relativamente baixos de $\delta^{18}\text{O}$ sugerem que os mármore se formaram a temperaturas altas e/ou interação com fluidos empobrecidos em $\delta^{18}\text{O}$.

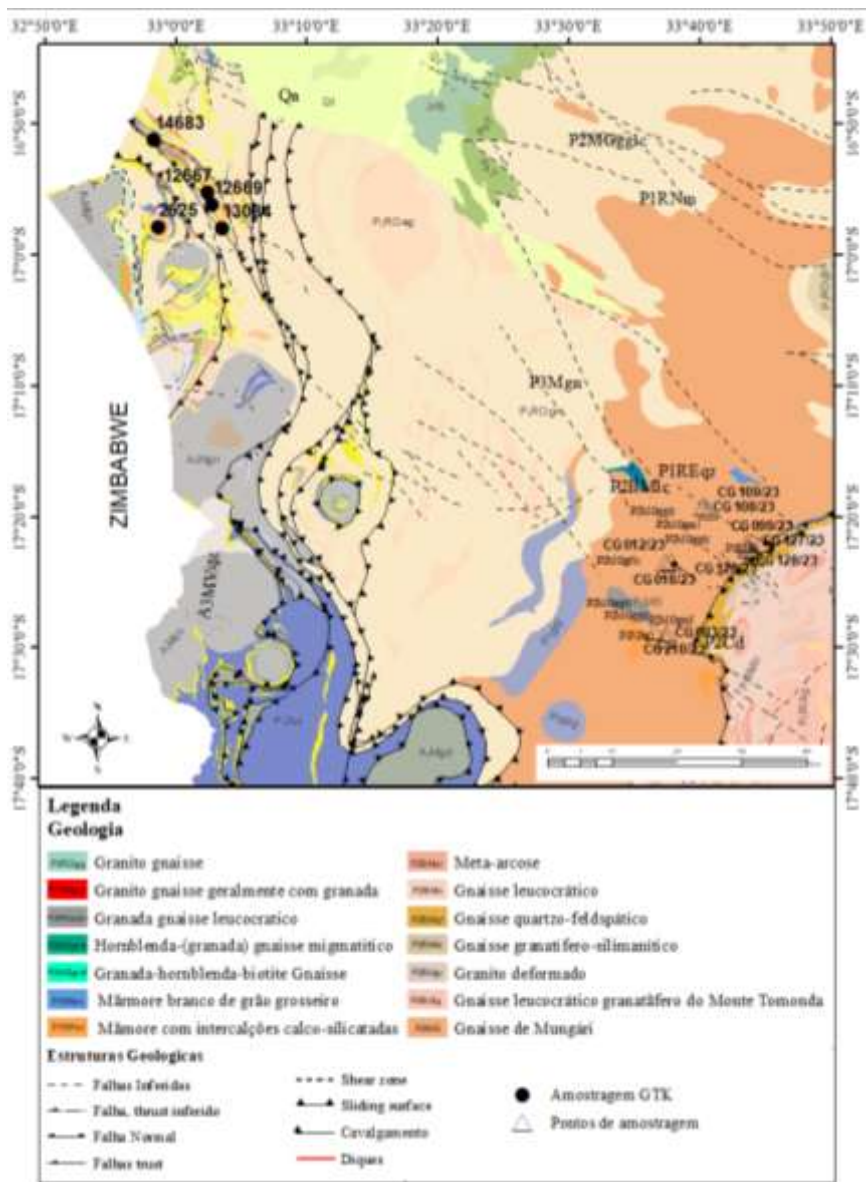


Figura 18: localização das amostras de rochas carbonáticas para análise isotópica de C e O, Grupo de Rushinga. O marmore é mostrado na cor laranja no mapa. (GTK Consortium 2006).

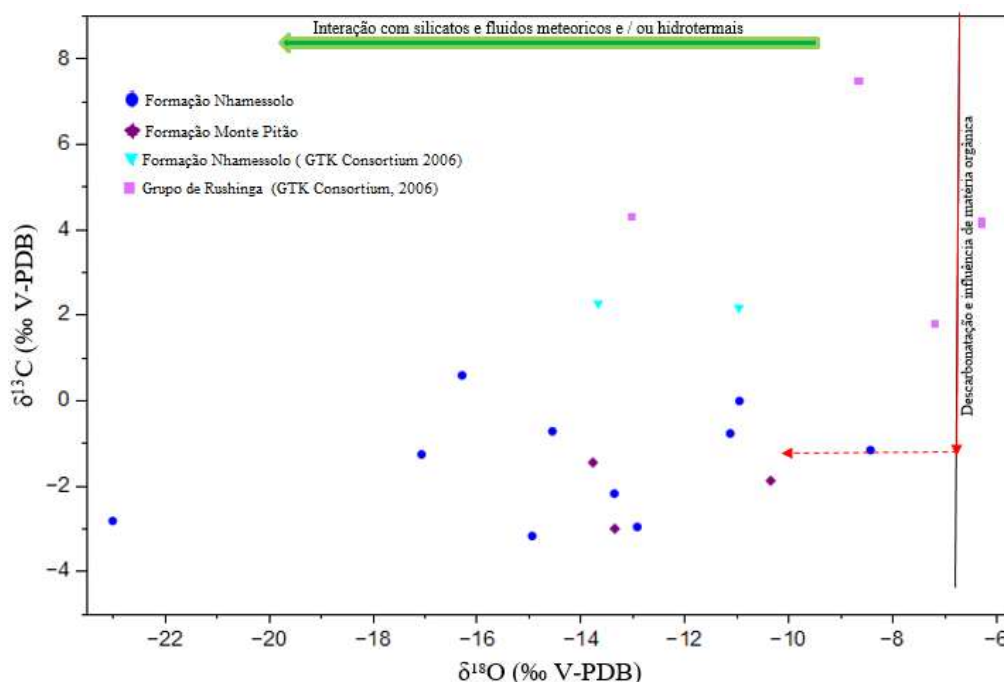


Figura 19: variação das assinaturas isotópicas C e O. (Harada, et al., 2020); (Hoefs, 2021) (Attanasio, Brilli, & Ogle, 2006) (CASTRO, et al., 2005) (Paepe, Dapper, Donder, & Moens, 2006) (Parnell, Boyce, Armstrong, Schito, & Muirhead, 2023).

6. Discussão dos resultados

O estudo petrográfico apresentado no capítulo anterior, permitiu a identificação de pelo menos dois estágios de metamorfismo na Formação Nhamessolo. Os minerais de olivina, diopsídio sugerem que os mármore foram alvos de um metamorfismo de alto grau entre as fácies anfibolito a granulito, entre 600-900 °C, e que durante o seu arrefecimento formou minerais de médio grau metamórfico como a tremolite, entre 500- 600 °C (facie xisto verde superior a anfibolito), marcando assim o que seria o primeiro estágio de metamorfismo. A primeira fase indica que o mármore primário teria se formado a altas temperaturas, sugerindo um metamorfismo de contacto ou regional. A interação entre o mármore primário e fluidos hidrotermais desencadeou a segunda fase de metamorfismo entre 300-500 °C que formou os minerais de fluorite e serpentina, este último se formou por meio de hidratação de cristais de olivina (Figura 12C). Esse processo de serpentinização ocorreu de dentro para fora, facto evidenciado pela presença de magnetite

nas bordas do cristal de olivina, resultados de oxidação durante a serpentinização (Figura 12C).

A Formação Monte Pitão teria sido alvo de dois processos de metamorfismo, mas com altas pressões em relação a Formação Nhamessolo, facto evidenciado pelos seus cristais de calcite de grão grosseiro fortemente compactos, tanto que não é possível observar seus contornos na fotomicrografia (Figura 13B).

A assinatura isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ nos mármore da Formação Nhamessolo, variam muito o que sugere uma heterogeneidade no protolito (distribuição de impurezas, matéria orgânica, etc). De acordo com o padrão internacional VPDB, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ são considerados baixos para um mármore proveniente de um calcário de ambiente marinho, o que sugere que os mármore tiveram uma interação significativa com fluidos externos, principalmente água meteórica que possui valores de $\delta^{18}\text{O}$ significativamente baixos, e sendo os mármore por natureza ricos em $\delta^{18}\text{O}$, quando estes entram em contacto a altas temperaturas há um reequilíbrio isotópico e consequentemente um reajuste nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ nos mármore. A variação isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ próxima de 0‰ é típica de mármore com um protolito marinho, mas embora estejam dentro do padrão estabelecido (VPDB), esses valores ainda são considerados negativos, sugerindo que os mármore tenham sido sujeitos a um processo de descarbonatação (liberação de CO_2), provavelmente desencadeado por reações com fluidos hidrotermais e matéria orgânica nos mármore que pode pertencer ao protolito original ou ao fluido. A matéria orgânica naturalmente empobrecida em C^{13} interage com os mármore incorporando-o aos minerais carbonáticos, resultando em valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais baixos. A quebra de minerais carbonáticos durante as reações pode também liberar o CO_2 , deixando a rocha residual com valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais baixos.

Na Formação Monte pitão, as assinaturas isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ não variam muito, o que sugere um protolito formado num ambiente mais homogêneo, e que possivelmente os processos metamórficos afetaram a região de igual forma.

Alguns mármore são classificados como “puros” com base nos elementos maiores (Figura 14), mesmo contendo minerais impuros, pois ele é composto exclusivamente por

carbonatos, sendo que os seus acessórios não se encontram em quantidade suficiente para alterar a definição principal, pois a concentração do silício nos acessórios pode ser relativamente baixa em termos de percentagem de massa da rocha total. Os mármore em estudo são empobrecidos em NaO e K₂O, o que é imcomum para mármore impuros, pois estes são geralmente abundantes por serem iões com raio iônico relativamente grande, que tendem a não incorporar facilmente na estrutura cristalina de muitos minerais que se formam. Todavia, a ausência ou baixa concentração de NaO e K₂O reflete um metamorfismo de alto grau, onde as impurezas (no caso aluminossilicatos) reagem com carbonatos e formam novos minerais como diopsídio, tremotite e o NaO e K₂O que não foi incorporado a novos minerais pode ter sido carregado para fora do sistema por fluidos hidrotermais.

6.1.Relação entre a Formação Nhamessolo e a Formação Monte Pitão

Os mármore da Formação Nhamessolo apresentam uma ligeira variabilidade em termos de temperatura, pressão e nível de impureza, ou seja, os processos geológicos afetaram com diferentes intensidades em diferentes pontos da Formação. O Calcário primário que gerou os mármore da Formação Nhamessolo, possivelmente formou-se num ambiente propenso a deposição detritos impuros que a altas temperaturas geraram diversos minerais silicáticos acessórios durante o metamorfismo. A presença do grafite indica quantidades significativas de matéria orgânica no protolito, sugerindo que o mesmo pertenceu a um ambiente propenso ao acumulo de sedimentos orgânicos que a altas pressões e temperaturas formou os folículos de grafite. Esta é classificada como sendo de idade Paleoproterozóica por (GTK Consortium, 2006) e (LÄCHELT, 2014). Já os mármore da Formação Monte Pitão localizadas a SE do grupo de Rushinga, de forma geral mostraram-se afetados pelos mesmos processos geológicos, com baixa variabilidade mineralógica no que se refere aos acessórios, demonstrando pouca interação com impurezas (minerais silicatos) durante o metamorfismo. A Formação Monte Pitão é também considerada idade Neoproterozóica por Chaúque (2012).

(GTK Consortium, 2006), embora tenha obtido resultados positivos para $\delta^{13}\text{C}$, os seus padrões geram resultados similares aos resultados obtidos no presente projecto, onde a

A Tabela 5, mostra as características gerais dos mármore da Formação Nhamessolo e do Monte Pitão, de acordo com os dados petrográficos e isotópicos analisados no presente trabalho e por GTK Consortium (2006).

Tabela 5: Relação entre os mármore da Formação Nhamessolo e a Formação Monte Pitão

Unidade	Formação Nhamessolo (este estudo)	Formação Nhamessolo (GTK, 2006)	Formação Monte Pitão (este estudo)	Formação Monte Pitão (GTK, 2006)
Temperatura de metamorfismo	Metamorfismo de Alto grau (600-900 °C) entre as fácies anfibolito a granulito (metamorfismo de contacto ou regional).	Metamorfismo de Alto grau.	Metamorfismo de alto grau (500-600 °C), entre as facies anfibolito a granulito. (metamorfismo de contacto ou regional)	Metamorfismo de alto grau.
Interação com fluidos	Forte (500-600 °C). Fluidos meteóricos, fluidos metamórficos		Forte. Fluidos metamórficos e meteóricos	
Ambiente	Marinho, de águas superficiais (plataforma continental) que facilitou a deposição de material silicioso em quantidade. com intensa produtividade orgânica.	Marinho, em águas superficiais, propenso a deposição de e material silicioso e alta produtividade orgânica	Marinho, de águas superficiais, em um ambiente fechado, com baixa deposição de material silicioso e matéria orgânica.	Marinho, em águas superficiais, com ambiente de alta salinidade e baixa circulação (um ambiente marinho restrito), com alta produtividade orgânica. Onde a assinatura original.
Mineralogia	Calcite, dolomite, flogopite, diopsídio, olivina, tremolite feldspato, fluorite, ortopiroxenas, argilominerais e quartzo			Olivina, serpentina, grafite e quartzo
Tectônica	Autoctone			Autoctone

6.2. Síntese Geológica da Formação Nhamessolo

A Formação Nhamessolo está sotoposto a Nappe Mungari de idade Mesoproterozóica composta essencialmente de granitos e migmatitos, produtos de rochas alóctones do NW de Moçambique que teriam sofrido um metamorfismo de alto grau (Figura 5) (Chauque F. R., 2012). A formação Nhamessolo é constituída (de baixo para cima) numa sequência de quartzitos granatíferos, rochas calco-silicáticas e mármore. Possivelmente, em um ambiente marinho de águas superficiais, se depositou o quartzito impuro e um calcário impuro sequencialmente, no paleoproterozóico. No paleoproterozóico, onde subsistiu o

supercontinete columbia acompanhado principalmente pela orogenia kibariana (capítulo 2), porém esta teve pouca influência na região centro-oeste. Não há evidências de eventos geológicos do paleoproterozóico na área de estudo que sugerem temperaturas suficientes para gerar um metamorfismo de altograu, de contacto ou regional. Provavelmente, o calcário foi afetado por altas temperaturas durante a orogênese que formou o cinturão de Moçambique que resultou da colisão entre o Gondwana Este e Oeste durante a orogenia Pan-Africana. Desta forma, durante a formação do cinturão orogênico de Moçambique, teria gerado altas temperaturas responsáveis pela reestruturação mineral das camadas subsistentes na Formação Nhamessolo, dando origem aos mármore em estudo, sugerindo assim um metamorfismo regional. Posteriormente, o mármore formado foi afetado por fluidos hidrotermais desencadeando reações que alteraram ligeiramente a estrutura mineral inicial.

A caracterização química e petrográfica da Formação Nhamessolo apresenta diferenças significativas em relação ao Grupo de Rushinga, pois a sua tectônica, condições e ambiente de deposição, geoquímica e mineralogia são diferentes. Embora tenham similaridades em termos de processos físicos que os afetaram, o motivo para essa similaridade pode ser atribuído aos processos geológicos na escala regional que afetaram as Formações de igual forma.

7. Conclusões e Recomendações

7.1. Conclusões

- A partir da caracterização petrográfica, foi possível determinar qualitativamente que os mármore da Formação Nhamessolo e da Formação Monte Pitão se encontram na facie anfibolito a granulito, também foi possível observar que a área objeto de estudo apresenta dois eventos metamórficos distintos. A primeira fase está relacionada a um metamorfismo de contacto, evidenciado pela presença de minerais de alto grau como olivina, diopsídios, tremolite e flogopite nos mármore da Formação Nhamessolo e apenas olivinas na Formação Monte Pitão. A segunda fase está relacionada a um metamorfismo hidrotermal evidenciado pela presença de minerais de alteração como a serpentina. O conteúdo mineral sugere que o mármore da Formação Nhamessolo é oriundo de um protolito formado num ambiente impuro e propenso a deposição de material silicioso e matéria orgânica que durante o metamorfismo desencadeou reações que formaram uma variedade de minerais acessórios. Por outro lado, a pouca variedade dos minerais acessórios nos mármore da Formação Monte Pitão, sugerem que o mesmo é oriundo de um protolito formado num ambiente com pouca interação com material silicioso ou impurezas.
- A geoquímica dos elementos maiores classifica os mármore como puros, o que não coaduna com a petrografia antes analisada, este facto pode ser justificado pelo facto da concentração do silício nos minerais acessórios seja relativamente baixa em termos de percentagem de massa total. O empobrecimento de NaO e K₂O nos mármore em estudo, indica um metamorfismo de alto grau (de contacto) e/ou contacto com fluidos que removeram os elementos alcalinos incorporando novos minerais. A classificação quanto a pureza, os mármore da Formação Nhamessolo mostram-se variáveis, o que sugere que o mesmo provem de um protolito heterogêneo no que concerne a composição química. Já os mármore da Formação Monte Pitão quase que não variam sugerindo que os mesmos provem de um protolito mais homogêneo com pouca variedade na composição química.

- A análise isotópica, mostra que os mármore da Formação Nhamessolo e Formação Monte Pitão têm um protolito oriundo de um ambiente marinho propenso a deposição de material silicioso e matéria orgânica. A interação com fluidos hidrotermais é evidente em sua assinatura isotópica de C e O que fora alterada em relação a assinatura inicial, atribuindo valores baixos de $\delta^{18}\text{O}$ aos mármore em estudo. A Formação Nhamessolo contem valores bastante variáveis de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ sugerindo um protolito de ambiente heterogêneo, já a Formação Monte Pitão com valores pouco variáveis de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ mostra-se homogênea sugerindo um ambiente de deposição consistente.
- Com base na integração das assinaturas dos capítulos anteriores, pode se observar que a Formação Nhamessolo e a Formação Monte Pitão teriam passado por processos físico-químicos similares, no que diz respeito a temperatura de metamorfismo, contacto com fluidos, porem diferem ligeiramente no ambiente de deposição, na tectônica e mineralogia. Desta forma, sugere-se que a similaridade nos processos que afectaram ambas Formações é resultado da exposição aos eventos a escala regional as quais estas foram expostas.

7.2. Recomendações

Recomenda-se que sejam feitos uma análise da distribuição dos ETRs e suas anomalias nos mármore em estudo, que podem indicar as condições de P-T que associando aos resultados isotópicos e petrográficos do presente trabalho, torna-se uma ferramenta poderosa para aprimorar a interpretação sobre a origem e metamorfismo dos mesmos.

Bibliografia

- ❖ **Albaréde, F. (2011).** *Geoquímica: uma introdução*. New York: University of Cambridge, pp 66-80, 83, 86.
- ❖ **Aspler, B. L., & Chiarenzelli, J. (1998).** *Two Neoproterozoic supercontinents? Evidence from the Paleoproterozoic*. Canada: Elsevier, *Geologia Sedimentar* pp120, 75–104 .
- ❖ **Attanasio, D., Brilli, M., & Ogle, O. (2006).** *The Isotopic Signature of Classical Marbles*. Roma: L'Erma, pp17-36. *Uranofero de Itatiaia, CEAR*. ceara, Brasil: *Revista Brasileira de Geociências* 35(2): pp199-208.
- ❖ **Caxito, F., & Silva, A. (2015).** *Isótopos Estáveis: Fundamentos e técnicas aplicadas a caracterização e proveniência geográfica de produtos alimentícios*. Belo Horizonte, Brazil: UFOB, *Geonomos*, 23(1), pp10-17.
- ❖ **Cháuque, F. C. (2019).** *Geochronological systematics for the Chimoio-Macossa frontal nappe in central Mozambique: Implications for the tectonic evolution of the southern part of the Mozambique belt*. *Journal of African Earth Sciences*, pp 47-67.
- ❖ **Cháuque, F. R. (2012).** *Contribuição para o conhecimento da evolução Tectônica do Cinturão de Moçambique, em Moçambique*. Sao Paulo: USP, pp 63, 77-82, 102, 107-109.
- ❖ **Costa Jr, A., Medeiros Junior, E., & Marque, A. (2018).** *Caracterização petrográfica e geoquímica de mármorees situados no Sul do Espírito*. Alegre-ES: CAUFES, pp 25, 29-33.
- ❖ **Frost, B. R., & Frost, C. D. (2014).** *Essentials of Igneous and Metamorphic Petrology*. New York: Cambridge University 238-240pp.
- ❖ **Galimov, E. (1985).** *The Biological Fractionation of Isotopes*. Academic Press: Florida pp198-202.

- ❖ **Gama, M. (2021).** *Caracterização petrográfica e litogeoquímica dos mármore e rochas calcissilicáticas do Vale do Jacurici - BA: condições paleoambientais e processos fosfogenéticos.* Brasil: USP.
- ❖ **GTK Consortium, V. (2006).** *Noticia Explicativa vol.2.* Maputo: DNG.
- ❖ **Harada, H., Tsujimori, T., Kunugiza, K., Yamashita, K., Aoki, S., Aoki, K., Iryu, Y. (2020).** *The $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ variations in marble in the Hida Belt, Japan, Island Arc* Wile, pp 1-23.
- ❖ **Hoefs, J. (2021).** *Stable Isotope Geochemistry.* cammin: Springer, pp 5-8, 230-232.
- ❖ **Hollocher, K. (2014).** *A Pictorial Guide to Metamorphic Rocks.* London: Taylor & Francis Group pp39-48.
- ❖ **HUNTING, G. &. (1984).** *Mineral Inventory Project.* Maputo, Mozambique: DNG.
- ❖ **LÄCHELT, S. (2014).** *e geology and mineral resources of Mozambique.* . Maputo: DNG 196-204pp.
- ❖ **Meert, J. G. (2001).** *Paleomagnetic Evidence for a Paleo-Mesoproterozoic.* japan: Gondwana Research V.5, No 1, pp 207-215.
- ❖ **Meert, J. G. (2011).** *What's in a name? The Columbia (Paleopangaea/Nuna).* Florida: University of Florida.
- ❖ **Paepe, P., Dapper, M., Donder, J., & Moens, L. (2006).** *Stable Isotope Signatures of Marbles from the Sirvrihisar Region.* Anatolia, Turkey: Annee, Anatolia Antiqua, pp131-141 .
- ❖ **Parnell, J., Boyce, A. J., Armstrong, J. G., Schito, A., & Muirhead, D. M. (2023).** *The stable isotope (C, O, S) record of Paleoproterozoic marbles, Scotland.* Scottish Journal of Geology, V.59.

- ❖ **Rogers, J. J., & Santosh, M. (2002).** *Configuration of a Proterozoic Supercontinent Columbia*. China: CU, Gondwana Research 5(1): pp 5-22.
- ❖ **Sumburane, E. (2011).** *Evolução Crustal dos Terrenos Granito-Greenstone de Manica, região Centro-Oeste de Moçambique*. Sao Paulo: USP, pp 47-50 .
- ❖ **Vieira, L., Dussin, T., & Velasquez, L. (2018).** *Geoquímica e condições paleoambientais de deposicao das rochas carbonaticas da Formação Sete Lagoas na area de Proteção Ambiental Carste de Lagoa*. Belo Horisonte, Brasil: UFMG, Geochimica Brasiliensis 32(1): pp 1 - 19.
- ❖ **Werner, R., & Brand, W. (2001).** *Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis*. Florida: Rapid Communications in Mass Spectrometry 15(7): pp 501-19.
- ❖ **Winge, M. (1996).** *Petrologia metamórfica*. Brasilia: Universidade dde Brasilia.
- ❖ **Winter, J. D. (2009).** *Principles of Igneous and Metamorphic Petrology*. New York: Universuty of Cambridge pp 312,313.

Anexos

	CG012/23	CG016/23	CG091/23	CG093/23	CG099/23	CG108/23	CG109/23	CG116/23	CG117/23	CG118/23	CG126/23	CG127/23	CG128/23	CG210/23
SiO ₂	4,6	6,01	3,2	2,12	0,31	9,57	2,22	0,37	2,19	2,97	18,37	0,42	0,3	1,84
Al ₂ O ₃	0,43	0,7	0,26	0,67	0,02	0,83	0,83	0,09	0,31	0,57	2,65	0,1	0,07	0,39
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02
K ₂ O	0,06		0,01	0,3		0,62	0,03	0,03	0,01	0,45	0,02	0,01		0,24
CaO	87,7	82,57	86,33	91,56	95,11	80,82	93,05	95,38	96,01	86,84	52	98,26	98,77	88,86
Na ₂ O	0,03	0,02		0,05		0,05	0,04				0,08			0,05
MgO	6,35	9,42	9,21	4,44	3,83	6,58	2,79	3,63	1,01	7,52	24,46	0,61		8,05
TiO ₂	0,06		0,08	0,09		0,2	0,08			0,07	0,23			0,07
MnO	0,06		0,08	0,09		0,2	0,08			0,07	0,23			0,07
Fe ₂ O ₃	0,48	0,78	0,61	0,54	0,07	1,05	0,59	0,12	0,23	0,9	1,87	0,17	0,05	0,29
Total	99,78	99,51	99,79	99,87	99,38	99,93	99,74	99,65	99,78	99,41	99,92	99,59	99,2	99,88

Anexo 1: Elementos maiores dos mármore em estudos. Dados em %peso.

Amostra	Calcite	Dolomite	Quartzo	Montemorilonite	Crisolite	Tremolite	Diopsidio	Grafite	Lizardite
Formação Nhamessolo									
CG126/23	27.6	65.8							8.6
CG108/23	83.6	4.8				7.0	4.5		
CG016/23	76.4	24.6							
CG012/23	88.9	10.7	0.3	0.1					
CG099/23	88.1	11.8	0.1						
CG118/23	77.4	15.8						6.8	
CG109/23	94.7	4.4						0.9	
CG117/23	98.6	sem dolomite	1.3	0.1					
CG128/23	99.9	sem dolomite	0.1						
CG116/23	87.9	11.8	0.3						
CG127/23	99.5	sem dolomite	0.5						
Formação Monte Pião									
CG210/23	67.4	25.1						7.5	
CG091/23	79.6	20.1	0.1		0.2				
CG093/23	91.7	8.2	0.1						

Anexo 2: Proporção mineral nos mármore em estudo, por meio de XRD.

Sample	%Dolomite
12667	87
12669	11
14683	66
13034	88
2625	98

Anexo 3: proporções de Dolomite nos mármore do Grupo de Rushinga, por GTK consortium 2006 (figura: 18).

Sample	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)
Formação Nhamessolo		
CG012/23	-11,13	-0,76
CG016/23	-17,07	-1,25
CG099/23	-13,36	-2,17
CG108/23	-10,95	0
CG109/23	-14,55	-0,71
CG116/23	-12,92	-2,95
CG117/23	-23,01	-2,81
CG118/23	-8,43	-1,15
CG126/23	-14,94	-3,16
CG127/23	-20,21	-3,91
CG128/23	-16,29	0,6
Formação Nhamessolo (GTK consortium, 2006)		
12895-04	-10,96	2,18
12920-04	-13,67	2,28
Formação Monte Pirão		
CG091/23	-13,77	-1,44
CG093/23	-10,35	-1,87
CG210/23	-13,35	-2,99
Mármore do Grupo de Rushinga (GTK Consortium, 2006)		
12667	-6,28	4,12
12669	-8,65	7,48
14683	-13,01	4,3
13034	-6,28	4,21
2625	-7,19	1,85

Anexo 4: Caracterização isotópica dos mármore em estudo.