

QUÍMICA DO RUTILO DETRÍTICO E SUAS IMPLICAÇÕES PARA ESTUDOS DE PROVENIÊNCIA EM METARENITOS MESOPROTEROZOICOS DO CRÁTON SÃO FRANCISCO, NORDESTE DO BRASIL

João Victor Cereja Santos¹, Marilane Gonzaga de Melo², Fábio Simplicio², Éder Carlos Moreira²

¹Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, Brasil (joao.santos.96@edu.ufes.br)

²Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, Brasil

Resumo: A análise da composição química de elementos traço no rutilo associado ao estudo das texturas permitiram reconhecer três tipos de rutilo (Rt₁, Rt₂ e Rt₃) em metarenitos da Formação Tombador. Embora Rt₁ e Rt₃ apresentem concentrações semelhantes de Nb e Rt₂ seja mais enriquecido nesse elemento, todos os tipos são interpretados como derivados de fontes metapelíticas. A proveniências desses grãos de rutilo pode ser de paragneisses paleoproterozoicos que margeiam as sequências mesoproterozoicas.

Palavras-chave: Rutilo; elementos traço; proveniência; Formação Tombador; Cráton São Francisco

INTRODUÇÃO

O avanço das técnicas analíticas relacionadas à análise da composição de minerais pesados detríticos e aos estudos isotópicos tem contribuído para uma melhor compreensão da história geológica de diferentes regiões. Alguns desses minerais pesados (por exemplo, zircão, turmalina e rutilo) são amplamente utilizados em estudos de proveniência devido à sua resistência ao intemperismo químico ou físico (Thomas, 2011; Triebold et al., 2012; Kotowski et al., 2020). O dióxido de titânio (TiO₂) é uma fase acessória comum em diversos tipos de rochas, ocorrendo como polimorfos (rutilo, anatásio e brookita). O rutilo é o polimorfo de TiO₂ mais estável na crosta terrestre e ocorre comumente em rochas metapelíticas de pressão moderada a alta, rochas metamáficas de alta pressão, rochas ígneas alcalinas, rochas sedimentares e em sedimentos reciclados (Force, 1980; Triebold et al., 2012). Sua ocorrência é rara em anortositos e em alguns sistemas hidrotermais.

O rutilo incorpora concentrações variáveis de U, Pb, Zr, Hf, Nb, Ta, bem como metais de transição e básicos (Al, V, Cr, Mn, Zn, Fe, Mo, W, Sb e Sn), que são úteis para a investigação do metassomatismo em zonas de subducção, evolução magmática e processos magmáticos/metamórficos e em estudos de proveniência (Zack et al., 2004a, 2004b; Meinhold et al., 2008; Triebold et al., 2012). Zack et al. (2004b) demonstraram que a assinatura química dos grãos de rutilo pode ser usada para decifrar a fonte do rutilo a partir de investigações de análise de proveniência.

Por exemplo, os teores de Nb e Cr no rutilo fornecem informações importantes sobre a litologia das rochas-fonte devido à sua assinatura química distinta em metapelitos e metabasitos (Zack et al., 2004b). Triebold et al. (2007) propuseram valores de log (Cr/Nb) para discriminar entre litologias de origem metamáficas e metapelíticas.

O desenvolvimento da geoquímica do rutilo como traçador de proveniência é importante dada a estabilidade do rutilo em condições diagenéticas e de intemperismo. O rutilo detrítico é amplamente distribuído em metarenitos mesoproterozoicos do Cráton São Francisco (Brasil) e ocorre associado a outros minerais pesados (zircão e turmalina). Suas texturas e composição química de elementos traço podem ser utilizadas para investigar a proveniência. Neste estudo, apresentamos evidências petrográficas e dados de química mineral de grãos de rutilo extraídos de metarenitos pertencentes à Formação Tombador (Supergrupo Espinhaço) com o objetivo de: (i) identificar os diferentes tipos de rutilo com base em observações texturais; (ii) avaliar sua composição de elementos traço; e (iii) traçar a proveniência.

Geologicamente, o Cráton São Francisco (sudeste do Brasil) é um dos componentes mais antigos e diferenciados da Plataforma Sul-Americana. Este bloco cratônico é circundado por cinturões de dobramento brasileiros (Almeida et al., 1981; Alkmim et al., 1993 - Figura 1). O embasamento arqueano-paleoproterozoico consiste em rochas metamórficas de grau médio a alto e greenstone belts,

que são principalmente intrudidos por granitoides paleoproterozoicos (Barbosa e Sabaté, 2004). Essas rochas são sobrepostas por sequências paleomesoproterozoicas relacionadas a rifte e associações vulcano-plutônicas associadas (Guimarães, 2005; Guadagnin et al., 2015; Guadagnin e Chemale Jr., 2015; Magalhães et al., 2015, 2016; Cruz e Alkmim, 2017).

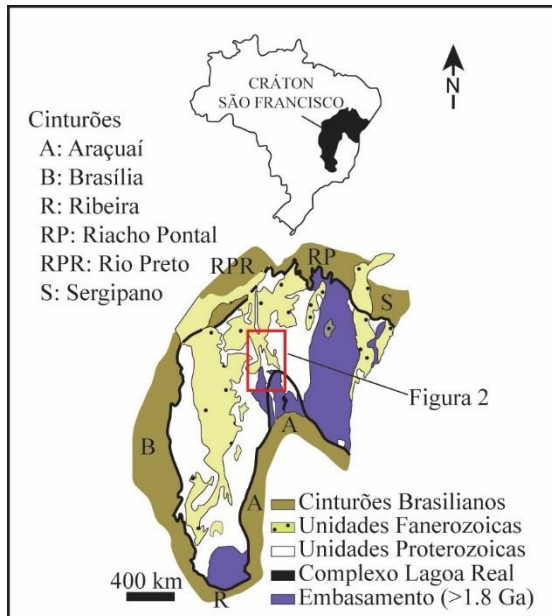


Figura 1. Mapa geológico esquemático do Cráton São Francisco e cinturões Brasileiro adjacentes (modificado de Alkmim et al., 1993).

No Estado da Bahia, as sucessões supracrustais (Supergrupo Espinhaço) do Cráton do São Francisco estão divididas em dois grandes domínios fisiográficos, Espinhaço Setentrional e Chapada Diamantina, que são separados pelo vale do Paramirim (Alkmim et al., 1993 - Figura 2). A área de estudo, localizada no Domínio Chapada Diamantina, compreende sequências sedimentares e rochas ígneas atribuídas aos grupos Rio dos Remédios, Paraguaçu e Chapada Diamantina (Guimarães et al., 2005) (Figura 3).

O Grupo Rio dos Remédios engloba sequências metavulcano-sedimentares relacionadas à fase sin-rifte da bacia do Espinhaço. As sucessões siliciclásticas continentais são representadas pelas formações Lagoa de Dentro e Ouricuri do Ouro (Guimarães et al., 2008). Rochas vulcânicas relacionadas ao rifte (Formação Novo Horizonte) foram datadas em 1,75 Ga (Schobbenhaus et al., 1994; Babinski et al., 1999).

O Grupo Paraguaçu compreende depósitos aluviais e eólicos (Formação Mangabeira), que são sucedidos por depósitos deltaicos a marinhos rasos da Formação Açurua (Guimarães et al., 2005;

Magalhães et al., 2015). Soleiras de gabro intrudiram a Formação Mangabeira e foram datadas em 1514 ± 22 Ma (U-Pb em zircão, Babinski et al., 1999). Esta idade está de acordo com a idade determinada em grãos de baddeleyita de um dique de dolerito (1501 ± 9 Ma - Silveira et al., 2013).

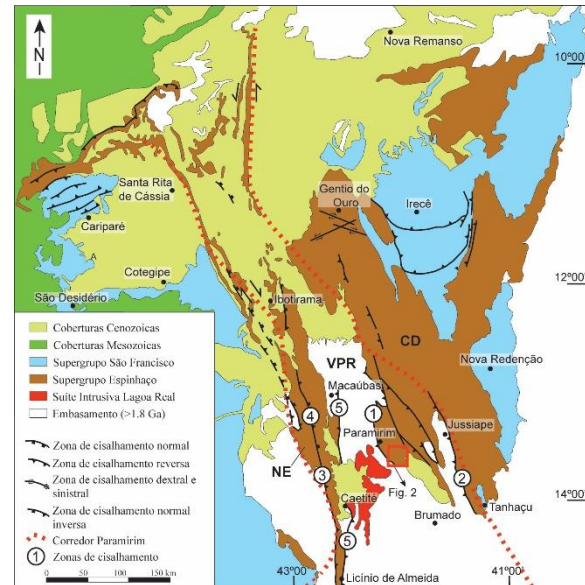


Figura 2. Mapa geológico simplificado do segmento central-norte do Cráton São Francisco, mostrando as principais unidades geológicas e as estruturas tectônicas (modificado de Guimarães et al., 2012). Zonas de cisalhamento: Paramirim; 2: Barra do Mendes-João Correia; 3: Santo Onofre; 4: Muquém; e 5: Carrapato; NE: Domínio do Espinhaço setentrional; CD: Domínio da Chapada Diamantina; e VPR: Vale do Rio Paramirim.

O Grupo Chapada Diamantina consiste principalmente de metarenitos e conglomerados formados em ambientes deposicionais continentais, estuarinos e marinhos rasos (Guimarães et al., 2008, 2012; Magalhães et al., 2014, 2016). A Formação Tombador compreende metarenitos fluviais a marinhos rasos entrelaçados e conglomerados subordinados (Magalhães et al., 2014, 2016). As rochas sedimentares clásticas são gradualmente sucedidas por lentes carbonáticas da Formação Caboclo (Cruz e Alkmim, 2017). Estudos geocronológicos (U-Pb em zircão) fornecem uma idade máxima de sedimentação para a Formação Tombador de 1450-1400 Ma (Guadagnin et al., 2015; Guadagnin e Chemale Jr., 2015). Levando em consideração as incertezas analíticas, esse intervalo de idade é semelhante à idade obtida para os tufos cristalinos da porção superior da Formação Tombador (1416 ± 28 Ma - Guadagnin et al., 2015). Os carbonatos (Formação Caboclo) foram datados por isócronas Pb-Pb de rocha total em 1140 ± 140 Ma (Babinski et al., 1993).

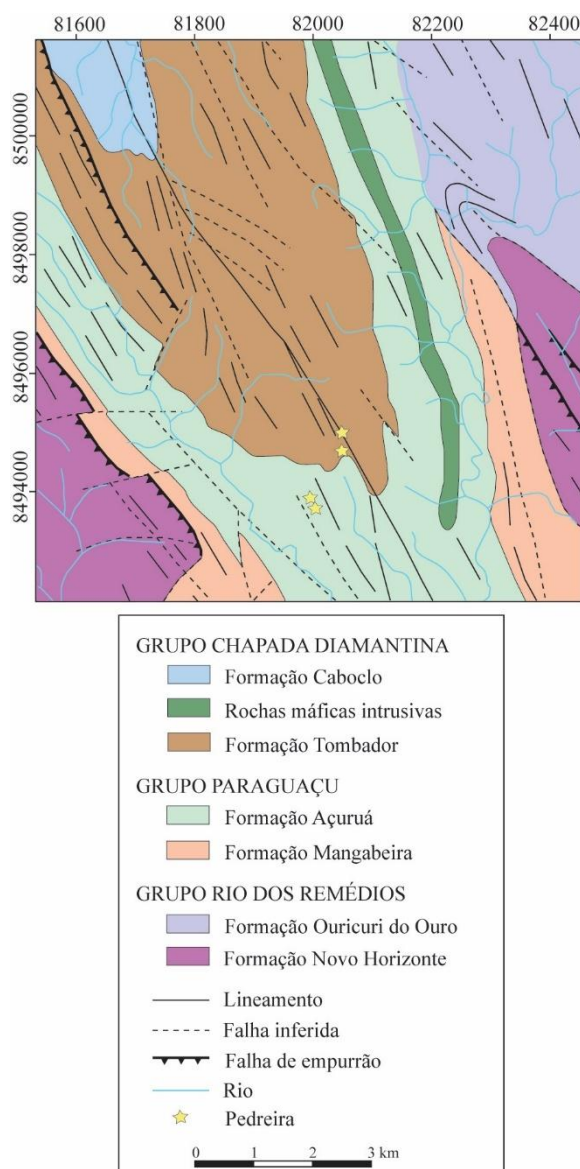


Figura 3. Mapa geológico simplificado da área de estudo (modificado de Guimarães et al., 2005).

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de metarenitos investigadas neste estudo foram coletadas em pedreiras e testemunhos de sondagem. Lâminas delgadas polidas foram preparadas para amostras representativas desses metarenitos. Grãos de rutilo foram analisados por EPMA (Microsonda Eletrônica) utilizando uma supersonda JEOL JXA8230, equipada com 5 espectrômetros de dispersão de comprimento de onda (WDS), no Laboratório de Microanálise do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto (Brasil). As condições de operação foram: tensão de aceleração de 15 kV, corrente do feixe de 20 nA e diâmetro do feixe de 5 µm. Seis cristais espectrômetros diferentes foram utilizados: TAPH (no WDS 1); TAP (no WDS 2); PETH (no WDS 3); LIFH (no WDS 3); LIFL (em WDS 5) e

PETL (em WDS 5). Os seguintes padrões foram usados para calibração: anortoclásio (Na_2O); quartzo (SiO_2); coríndon (Al_2O_3); olivina (MgO); fluorapatita (CaO); magnetita (FeO); cromita (Cr_2O_3); vidro riolítico Corning IR-W (V_2O_5); Nb (Nb_2O_5); rutilo (TiO_2); Ni (NiO); microclina (K_2O); Mn (MnO); e Ta (Ta_2O_5). O tempo de contagem para Na, Si, Al, Mg, Ca, Fe, Cr, V, Nb, Ti, Ni, K, Mn e Ta foi definido em 10 s no pico e 5 s no fundo. As principais interferências espectrais foram corrigidas durante a análise dos padrões e durante a quantificação. A radiação $\text{X K}\alpha$ foi utilizada para Na, Si, Al, Mg, Ca, Fe, Cr, V, Ti, Ni, K e Mn; a radiação $\text{X L}\alpha$ para Nb; e a radiação $\text{X M}\alpha$ para Ta. O desvio padrão para cada elemento foi de 0,86% para Na, 0,26% para Si, 0,25% para Al, 0,40% para Mg, 0,20% para Ca, 0,42% para Fe, 0,52% para Cr, 0,52% para V, 0,61% para Nb, 0,40% para Ti, 0,18% para Ni, 0,37% para K, 0,41% para Mn e 0,78% para Ta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os metarenitos estudados são de cor clara e possuem finas camadas de mica, que conferem à rocha uma tonalidade variável de preto acinzentado (Figura 4). Os metarenitos são de granulação fina a média, arredondados a subangulares e bem selecionados. Os principais constituintes mineralógicos incluem quartzo (90-97%), feldspatos (1-5%) e sericita (2-5%).

O quartzo (0,04-1 mm) é o mineral predominante e ocorre como grãos monocristalinos e policristalinos. Os grãos de quartzo apresentam contatos ameboides. Alguns grãos de quartzo exibem evidências de deformação (extinção ondulante) e fraturamento intragranular.

Os grãos de feldspato são subordinados. O feldspato potássico é, de longe, o mineral feldspato mais abundante, enquanto o plagioclásio é raro. O feldspato potássico (0,30-0,40 mm) é ocasionalmente substituído por minerais secundários (por exemplo, mica branca e/ou minerais argilosos) e pode apresentar intercrescimentos pertíticos e extinção ondulante. O plagioclásio (0,25-0,38 mm) exibe sua macla polissintética típica.

A sericita (0,10-0,20 mm) ocorre como lamelas alinhadas nos metarenitos. Grãos de rutilo, zircão e apatita são comumente encontrados em camadas ricas em sericita e, subordinadamente, na matriz quartzo-feldspática. A turmalina apresenta formas prismáticas subédricas e arredondadas. Os minerais opacos presentes nas amostras estudadas incluem grãos arredondados a subarredondados de pirita, calcopirita e esfalerita.



Figura 4. Fotos de afloramento dos metarenitos pertencentes à Formação Tombador. A) Visão panorâmica da pedreira que hospeda as rochas estudadas. B e C) Feições macroscópicas dos arenitos mostrando níveis milimétricos a centimétricos ricos em sericita.

Os grãos de rutilo analisados variam em tamanho de alguns μm a 0,5 mm e apresentam coloração amarelada a marrom-avermelhada (Figura 5A a F). Três tipos de rutilo foram identificados com texturas distintas, denominados Rt_1 , Rt_2 e Rt_3 . A primeira variedade de rutilo (Rt_1) ocorre como grãos subédricos alongados de granulação fina (Figura 6A). Um segundo tipo (Rt_2) apresenta-se como grãos arredondados a subesféricos e contém poucas

inclusões de outras fases minerais (por exemplo, quartzo) (Figura 6B). A última variedade de rutilo (Rt_3) exibe características de dissolução com desenvolvimento de poros, que geralmente são preenchidos com quartzo (Figura 6C).

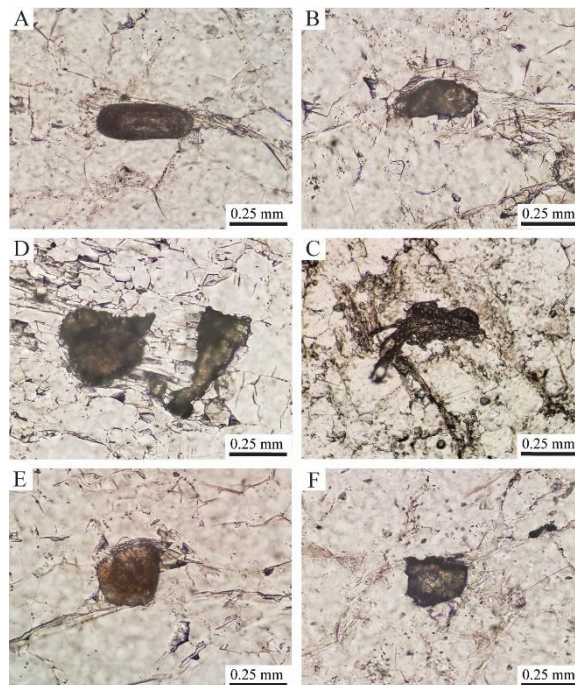


Figura 5. Fotomicrografias representativas de grãos de rutilo detritico. A-F) Feições texturais de rutilo obtidas ao microscópio de luz transmitida em luz plano polarizada.

Como o teor de elementos traço varia significativamente entre os três polimorfos de TiO_2 (rutilo, anatásio e brookita), utilizamos a metodologia proposta por Triebold et al. (2011) para identificar o tipo de polimorfo. Os dados químicos permitiram determinar o nível de confiança em cada classificação. Todos os grãos analisados foram identificados como rutilo, com taxa de probabilidade $> 99\%$. As análises EPMA dos grãos de rutilo são apresentadas nas Tabelas 1 a 6 e os valores médios de alguns elementos são mostrados na Figura 7.

As composições químicas dos grãos de rutilo são extremamente variáveis: Cr: 260-1590 ppm; Al: 160-26030 ppm; Fe: 730-4610 ppm; Nb: 1100-8840 ppm; Si: 290-19220 ppm; Ta: 10-1090 ppm; e V: 1570-3540 ppm.

Os grãos Rt_1 apresentam teores de Cr mais baixos (~ 260 ppm) em comparação com os tipos Rt_2 (590-1590 ppm) e Rt_3 (430-780 ppm) (Figura 7). Os grãos Rt_2 analisados apresentam concentrações de Nb (3500-8840 ppm) e Al (350-26030 ppm) marcadamente diferentes em comparação com os grãos Rt_1 (Nb: 1680-3780 ppm, Al: 160-7820 ppm) e Rt_3 (Nb: 1100-2920 ppm, Al: 290-5010 ppm) (Figura 7).

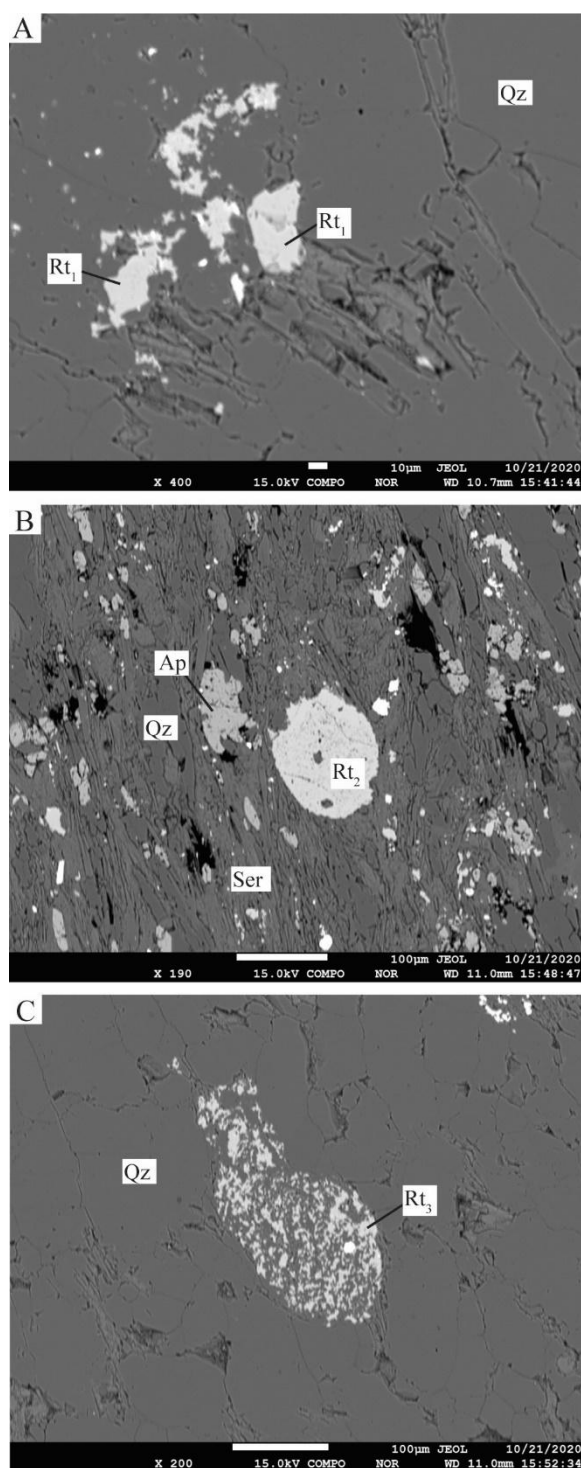


Figura 6. Feições texturais dos grãos de rutilo. A) Rutilo subédrico (Rt₁) associado com grãos de quartzo; B) Grão de rutilo arredondado (Rt₂) com diminutas inclusões ocorrem na matriz foliada; C) Grão de rutilo subarredondado (Rt₃) exibindo textura porosa. Abreviações minerais (Whitney & Evans, 2010) são: Ap: apatita; Qz: quartzo; Rt: rutilo; e Ser: sericita.

As concentrações de V e Ta são semelhantes entre os tipos de rutilo (Tabelas 1 a 6). O gráfico Cr versus Nb (Figura 8) auxilia na discriminação entre fontes fêlsicas e máficas. Todos os grãos de rutilo analisados são classificados como derivados de rochas-fonte metapelíticas, com razões Cr/Nb variáveis de 0,08 (Rt₁), 0,07-0,28 (Rt₂) e 0,17-0,71 (Rt₃).

Tabela 1. Composição química e fórmula estrutural de grãos detríticos de rutilo de metarenitos da Formação Tombador.

Análises	Rt ₁ 1	Rt ₁ 2	Rt ₁ 4	Rt ₂ 3
SiO ₂	0.14	0.13	0.10	0.69
TiO ₂	98.89	97.81	98.73	96.10
Al ₂ O ₃	0.06	0.78	0.02	2.60
Cr ₂ O ₃	0.03	0.00	0.00	0.07
V ₂ O ₃	0.20	0.19	0.22	0.18
Nb ₂ O ₅	0.32	0.38	0.17	0.35
Ta ₂ O ₅	0.00	0.11	0.04	0.00
FeO _t	0.27	0.33	0.29	0.27
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.01	0.00
CaO	0.02	0.02	0.01	0.12
NiO	0.00	0.05	0.01	0.00
Na ₂ O	0.00	0.03	0.02	0.00
K ₂ O	0.04	0.03	0.01	0.02
Total	99.96	99.85	99.62	100.40
Átomos por fórmula unitária				
Si	0.002	0.002	0.001	0.009
Ti	0.991	0.979	0.993	0.944
Al	0.001	0.012	0.000	0.040
Cr	0.000	0.000	0.000	0.001
V	0.001	0.001	0.001	0.001
Nb	0.001	0.001	0.001	0.001
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.003	0.004	0.003	0.003
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.000	0.002
Ni	0.000	0.001	0.000	0.000
Na	0.000	0.001	0.001	0.000
K	0.001	0.000	0.000	0.000
Total	1.000	1.001	1.001	1.001

Os metarenitos da Formação Tombador são compostos por componentes detríticos petrograficamente maduros. Os minerais pesados são relativamente escassos nos metarenitos estudados, com concentrações inferiores a 1% em volume. O rutilo é um mineral resistente ao intemperismo químico e físico, e sua esfericidade está relacionada ao formato original do grão na rocha-fonte e/ou ao transporte.

Tabela 2. Composição química e fórmula estrutural de grãos detriticos de rutilo de metarenitos da Formação Tombador.

Análises	Rt ₂ 5	Rt ₂ 6	Rt ₂ 7	Rt ₂ 12
SiO ₂	0.09	0.07	0.03	0.21
TiO ₂	98.05	98.12	97.46	97.43
Al ₂ O ₃	0.04	0.14	0.06	0.21
Cr ₂ O ₃	0.06	0.08	0.15	0.13
V ₂ O ₃	0.29	0.26	0.31	0.25
Nb ₂ O ₅	0.80	0.88	0.84	0.57
Ta ₂ O ₅	0.00	0.02	0.00	0.00
FeO _t	0.40	0.46	0.41	0.30
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.02
CaO	0.01	0.00	0.04	0.05
NiO	0.01	0.02	0.00	0.00
Na ₂ O	0.00	0.06	0.03	0.01
K ₂ O	0.02	0.03	0.02	0.07
Total	99.76	100.15	99.36	99.25
Átomos por fórmula unitária				
Si	0.001	0.001	0.000	0.003
Ti	0.990	0.986	0.988	0.986
Al	0.001	0.002	0.001	0.003
Cr	0.001	0.001	0.002	0.001
V	0.002	0.001	0.002	0.001
Nb	0.002	0.003	0.003	0.002
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.005	0.005	0.005	0.003
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.001	0.001
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.002	0.001	0.000
K	0.000	0.001	0.000	0.001
Total	1.002	1.001	1.002	1.003

Com base em observações petrográficas, os grãos de rutilo estudados apresentam texturas distintas, incluindo: (i) grãos subédricos alongados de granulação fina (Rt₁); (ii) grãos arredondados a subesféricos (Rt₂) com algumas inclusões de quartzo; e (iii) grãos porosos (Rt₃) (Figura 5). Curiosamente, as análises químicas dos grãos de rutilo revelam três composições diferentes (Tabelas 1 a 6). Como apresentado na Figura 6, os grãos de rutilo estudados exibem grande variedade química em relação à incorporação de elementos-traço. As concentrações medidas de Al, Si e Ta nos grãos de rutilo estudados variam em mais de duas ordens de magnitude (Tabelas 1 a 6). No entanto, os grãos individuais não apresentam nenhum zoneamento químico significativo. Esses rutilos são interpretados como

grãos detriticos herdados preservados nos metarenitos estudados.

Tabela 3. Composição química e fórmula estrutural de grãos detriticos de rutilo de metarenitos da Formação Tombador.

Análises	Rt ₂ 13	Rt ₂ 14	Rt ₂ 15	Rt ₂ 16
SiO ₂	0.23	0.23	0.08	0.10
TiO ₂	98.22	97.25	96.75	97.25
Al ₂ O ₃	0.72	0.98	1.16	0.51
Cr ₂ O ₃	0.15	0.14	0.15	0.16
V ₂ O ₃	0.26	0.26	0.22	0.35
Nb ₂ O ₅	0.61	0.53	0.54	0.64
Ta ₂ O ₅	0.03	0.06	0.00	0.05
FeO _t	0.29	0.24	0.25	0.26
MnO	0.00	0.00	0.00	0.04
MgO	0.00	0.00	0.00	0.02
CaO	0.05	0.03	0.03	0.03
NiO	0.01	0.00	0.00	0.01
Na ₂ O	0.06	0.06	0.01	0.06
K ₂ O	0.07	0.07	0.05	0.02
Total	100.68	99.86	99.25	99.49
Átomos por fórmula unitária				
Si	0.003	0.003	0.001	0.001
Ti	0.981	0.978	0.979	0.985
Al	0.011	0.015	0.018	0.008
Cr	0.002	0.001	0.002	0.002
V	0.001	0.001	0.001	0.002
Nb	0.002	0.002	0.002	0.002
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.003	0.003	0.003	0.003
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.001	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.001	0.001	0.000	0.001
K	0.001	0.001	0.001	0.000
Total	1.006	1.007	1.007	1.006

As concentrações de Nb no rutilo são caracterizadas por padrões distintos entre os grãos Rt₁, Rt₂ e Rt₃ (Figura 6). O Rt₂ apresenta teores de Nb mais elevados (concentração máxima de 8840 ppm) do que os do Rt₁ e do Rt₃ (concentração máxima de 3780 ppm e 2920 ppm, respectivamente), provavelmente indicando derivação de rochas-fonte diferentes. Como os grãos individuais não exibem zoneamento químico, os dados sugerem homogeneização das quantidades de Nb durante a cristalização do rutilo nas rochas-fonte. Luvizotto e Zack (2009) relataram que tais processos de homogeneização são facilitados pela recristalização dinâmica e/ou difusão intergranular em temperaturas mais elevadas. Além disso, todos os grãos de rutilo

(Rt₁, Rt₂ e Rt₃) apresentam altos teores de Fe (exceto o ponto 28 – Tabela 6), o que pode indicar uma origem metamórfica (Zack et al., 2004a). O rutilo é estável em uma ampla faixa de condições metamórficas (baixas a altas pressões e temperaturas > 500 °C), enquanto os outros polimorfos (anatásio e brookita) são formados durante o metamorfismo de baixa temperatura (Dachille et al., 1968).

Tabela 4. Composição química e fórmula estrutural de grãos detríticos de rutilo de metarenitos da Formação Tombador.

Análises	Rt ₂ 17	Rt ₂ 18	Rt ₃ 21	Rt ₃ 22
SiO ₂	0.12	0.09	0.48	0.53
TiO ₂	98.14	98.07	97.71	98.21
Al ₂ O ₃	0.26	0.41	0.30	0.26
Cr ₂ O ₃	0.14	0.09	0.05	0.08
V ₂ O ₃	0.23	0.22	0.20	0.22
Nb ₂ O ₅	0.52	0.53	0.17	0.11
Ta ₂ O ₅	0.02	0.03	0.00	0.03
FeO _t	0.18	0.27	0.13	0.11
MnO	0.00	0.00	0.03	0.00
MgO	0.02	0.01	0.01	0.00
CaO	0.03	0.03	0.07	0.06
NiO	0.00	0.01	0.00	0.00
Na ₂ O	0.05	0.05	0.06	0.01
K ₂ O	0.03	0.05	0.10	0.08
Total	99.74	99.86	99.31	99.70
Átomos por fórmula unitária				
Si	0.002	0.001	0.006	0.007
Ti	0.989	0.987	0.986	0.986
Al	0.004	0.006	0.005	0.004
Cr	0.002	0.001	0.001	0.001
V	0.001	0.001	0.001	0.001
Nb	0.002	0.002	0.001	0.000
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.002	0.003	0.001	0.001
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.001	0.001
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.001	0.001	0.002	0.000
K	0.001	0.001	0.002	0.001
Total	1.004	1.005	1.005	1.003

A Figura 8 mostra os teores de Nb versus Cr de rutilo de rochas metamáficas e metapelíticas. Note que o intervalo para rutilo de fonte metapelítica foi definido entre 900 e 2700 ppm de Nb. (Zack et al., 2004b). Esses autores mostram que podem ocorrer concentrações mais alta de Nb em rutilo de fonte metapelítica. Os grãos detríticos de rutilo (Rt₁, Rt₂ e Rt₃) apresentam assinaturas químicas consistentes

com uma fonte metapelítica (Figura 8). Altos teores de Nb (> 5000 ppm) foram descritos para rutilo derivado de rochas da fácies granulito (Meinhold et al., 2008).

Tabela 5. Composição química e fórmula estrutural de grãos detríticos de rutilo de metarenitos da Formação Tombador.

Análises	Rt ₃ 23	Rt ₃ 24	Rt ₃ 25	Rt ₃ 26
SiO ₂	1.92	0.45	0.74	0.57
TiO ₂	97.01	98.38	97.46	98.17
Al ₂ O ₃	0.06	0.03	0.50	0.14
Cr ₂ O ₃	0.05	0.07	0.05	0.04
V ₂ O ₃	0.25	0.16	0.29	0.29
Nb ₂ O ₅	0.19	0.22	0.29	0.25
Ta ₂ O ₅	0.04	0.00	0.06	0.00
FeO _t	0.14	0.15	0.13	0.13
MnO	0.02	0.01	0.00	0.00
MgO	0.02	0.03	0.05	0.00
CaO	0.07	0.01	0.02	0.04
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.03	0.00	0.01	0.04
K ₂ O	0.03	0.01	0.14	0.03
Total	99.81	99.51	99.75	98.71
Átomos por fórmula unitária				
Si	0.026	0.006	0.010	0.008
Ti	0.970	0.990	0.980	0.987
Al	0.001	0.000	0.008	0.002
Cr	0.001	0.001	0.001	0.000
V	0.001	0.001	0.002	0.002
Nb	0.001	0.001	0.001	0.001
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.002	0.002	0.001	0.001
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.001	0.001	0.000
Ca	0.001	0.000	0.000	0.001
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.001	0.000	0.000	0.001
K	0.001	0.000	0.002	0.001
Total	1.003	1.002	1.006	1.004

A presença de três tipos de rutilo (Figuras 5 e 6) indica uma mudança na rocha-fonte ao longo do tempo, que pode estar associada a uma taxa crescente de erosão de pilhas metassedimentares exumadas de composição heterogênea. Esses grãos são interpretados como provavelmente derivados de complexos paragneisses paleoproterozoicos, que circundam as sequências sedimentares mesoproterozoicas (Figura 1). Altas concentrações de V, Nb, Sn, Sb e/ou W (> 10.000 ppm) são típicas de grãos de rutilo relacionados a depósitos minerais. Essas elevadas concentrações não foram observados nos grãos de rutilo analisados. Rutilo de fontes

kimberlíticas apresenta altos teores de Cr e/ou Nb (> 10.000 ppm - Zack et al., 2002) e também não foram observados nos grãos de rutilo deste estudo.

Tabela 6. Composição química e fórmula estrutural de grãos detríticos de rutilo de metarenitos da Formação Tombador.

Análises	Rt ₃ 27	Rt ₃ 28
SiO ₂	0.37	0.27
TiO ₂	98.51	99.04
Al ₂ O ₃	0.07	0.06
Cr ₂ O ₃	0.06	0.06
V ₂ O ₃	0.24	0.29
Nb ₂ O ₅	0.11	0.16
Ta ₂ O ₅	0.03	0.00
FeO _t	0.11	0.07
MnO	0.00	0.00
MgO	0.00	0.03
CaO	0.08	0.07
NiO	0.00	0.03
Na ₂ O	0.02	0.03
K ₂ O	0.01	0.02
Total	99.61	100.13
Átomos por fórmula unitária		
Si	0.005	0.004
Ti	0.991	0.993
Al	0.001	0.001
Cr	0.001	0.001
V	0.001	0.002
Nb	0.000	0.000
Ta	0.000	0.000
Fe	0.001	0.001
Mn	0.000	0.000
Mg	0.000	0.001
Ca	0.001	0.001
Ni	0.000	0.000
Na	0.000	0.001
K	0.000	0.000
Total	1.003	1.004

De acordo com Zack et al. (2004b), teores de Cr > 1000 ppm apontam para litologias de origem máficas, enquanto teores de Cr < 1000 ppm apontam para litologias de origem metapelíticas.

CONCLUSÃO

A análise da composição química de elementos traço em rutilo demonstrou ser uma ferramenta eficaz para a discriminação da proveniência dos metarenitos da Formação Tombador. A caracterização detalhada das texturas do rutilo, integrada aos dados químicos, permitiu reconhecer três populações distintas (Rt₁,

Rt₂ e Rt₃), cada uma refletindo diferentes litotipos potenciais envolvidos no aporte sedimentar da bacia.

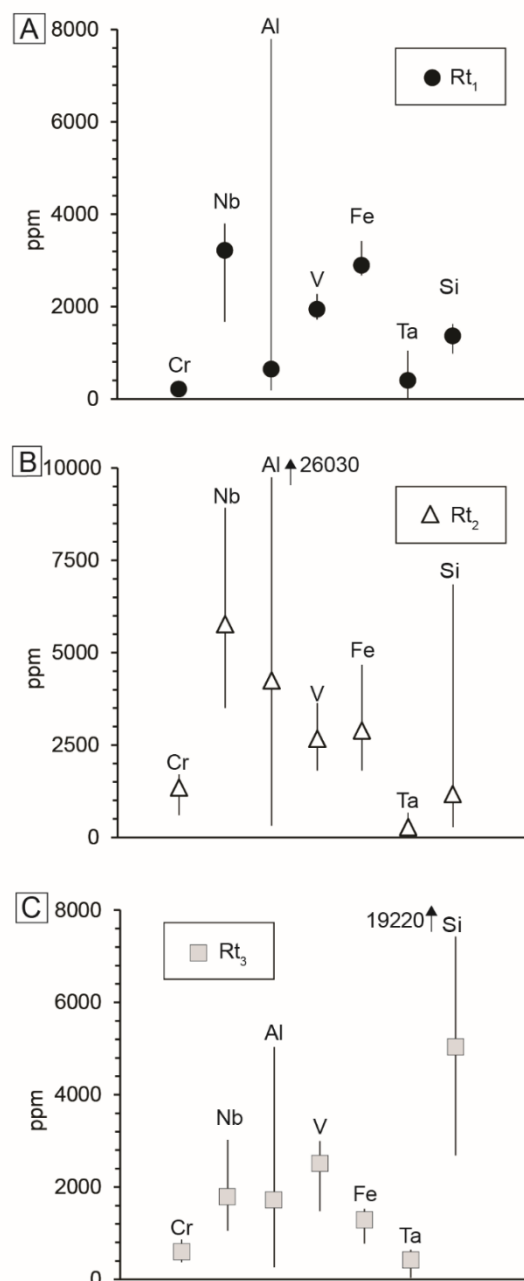


Figura 7. Diagramas mostram a concentração média de alguns elementos (Cr, Nb, Al, V, Fe, Ta, Si) em rutilo. A) Grãos de Rt₁; B) Grãos de Rt₂; e C) Grãos de Rt₃. As linhas superiores e inferiores mostram os valores mínimos e máximos e as setas pretas indicam excepcionalmente altos conteúdos de Al (B) e Si (C).

Os grãos Rt₁ e Rt₃ exibem concentrações semelhantes de Nb, enquanto Rt₂ apresenta enriquecimento mais elevado nesse elemento. Apesar dessas variações, todos os tipos de rutilo são interpretados como derivados de fontes metapelíticas, provavelmente

associadas a complexos de paragneisses paleoproterozoicos que circundam as sequências sedimentares mesoproterozoicas. Os dados de química mineral indicam ainda que as pilhas de metassedimentos possuem composição heterogênea, o que se reflete diretamente nas assinaturas de elementos traço registradas no rutilo.

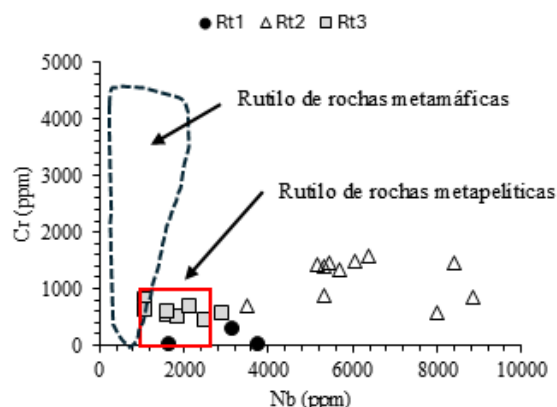


Figura 8. Diagrama do conteúdo de Cr x Nb de grãos de rutilo de diferentes ambientes metamórficos (modificado de Zack et al., 2004b).

AGRADECIMENTOS

Este trabalho faz parte do Projeto nº 10044/2019 registrado no PRPPG (UFES). Os autores agradecem ao Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMic) da UFOP, membro da Rede de Microscopia e Microanálise de Minas Gerais, apoiada pela FAPEMIG.

REFERÊNCIAS

- Alkmim, F.F., Brito Neves, B.B. & Alves, J.A.C. Arcabouço tectônico do Cráton do São Francisco – uma revisão. In: Dominguez, J.M. & Misi, A. (Eds.). O cráton do São Francisco. Salvador, SBG/ Núcleo BA/SE/SGM/CNPq, p. 45-62, 1993.
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B. & Fuck, R.A. Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth Science Review*, v. 17, p. 1–29, 1981.
- Babinski, M., Van Schmus, W.R., Chemale Jr., F., Brito Neves, B.B. & Rocha, A.J.D. Idade isocrônica Pb/Pb em rochas carbonáticas da Formação Caboclo em Morro do Chapéu. In: Pedreira, A.J., Misi, A. & Dominguez, J.M.L. (Eds.). II Simpósio sobre o Cráton do São Francisco. Brazilian Geological Society, Salvador, p. 160-163, 1993.
- Babinski, M., Pedreira, A.J., Brito Neves, B.B. & Van Schmus, W.R. Contribuição à geocronologia da Chapada Diamantina. In: Pedreira, A.J. (Ed.).

VII Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos. Brazilian Geological Society, p. 118-120, 1999.

- Barbosa, J.S.F. & Sabaté, P. Archean and Paleoproterozoic crust of the São Francisco Craton, Bahia, Brazil: geodynamic features. *Precambrian Research*, v. 133, p. 1-27, 2004.
- Cruz S.C.P. & Alkmim F.F. The Paramirim Aulacogen. In: Heilbron et al. (Eds.). São Francisco Craton, Eastern Brazil. *Regional Geology Reviews*, Springer, p. 97-115, 2017.
- Dachille, F., Simons, P.Y., Roy, R. Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO₂-II. *American Mineralogist*, v. 53, p. 1929-1939, 1968.
- Force, E.R. The Provenance of Rutile. *Journal of Sedimentary Research*, | v. 50, n. 2, p. 485-488, 1980.
- Guadagnin, F., Chemale-Jr. F., Magalhães, A.J.C., Santana, A., Dussin, I. & Takehara, L. Age constraints on crystal-tuff from the Espinhaço Supergroup – Insight into the Paleoproterozoic to Mesoproterozoic intracratonic basin cycles of the Congo-São Francisco Craton. *Gondwana Research*, v. 27, p. 363-376, 2015.
- Guadagnin, F. & Chemale-Jr., F. Detrital zircon record of the Paleoproterozoic to Mesoproterozoic cratonic basins in the São Francisco Craton. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 60, p. 104-116, 2015.
- Guimarães, J.T., Martins, A.M., Andrade Filho, E.L., Loureiro, H.C., Arcanjo, J.B., Neves, J.P., Abram, M.B., Silva, M.G., Melo, R.C. & Bento, R.V. Projeto Ibitiara-Rio de Contas: Estado da Bahia. Salvador: CPRM, Programa Recursos Minerais do Brasil, 193 p. 2005.
- Guimarães, J.T., Santos, R.A. & Melo, R.C. Geologia da Chapada Diamantina Ocidental (Projeto Ibitiara–Rio de Contas). Salvador, Companhia Baiana de Pesquisa Mineral – CBPM/Companhia Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM Série Arquivos Abertos, 31, 64 p. 2008.
- Guimarães, J.T., Alkmim, F.F. & Cruz, S.C.P. Supergrupos Espinhaço e São Francisco. In: Barbosa, J.S.F. et al. (Eds.) *Geologia da Bahia, Pesquisa e Atualização*. Salvador: CBPM, Série Publicações Especiais, v. 13, p. 33-85, 2012.
- Kotowski, J., Nejbert, K. & Olszewska-Nejbert, D. Tourmalines as a tool in provenance studies of terrigenous material in Extra-Carpathian Albion (Uppermost Lower Cretaceous) sands of Miechów Synclinorium, Southern Poland. *Minerals*, v. 10, p. 0917, 2020.



- Luvizotto, G.L. & Zack, T. Nb and Zr behavior in rutile during high-grade metamorphism and retrogression: an example from the Ivrea-Verbano Zone. *Chemical Geology*, v. 261, p. 303-317, 2009.
- Magalhães, A.J.C., Scherer, C.M.S., Raja Gabaglia, G.P., Bállico, M.B. & Catuneanu, O. Unincised fluvial and tide-dominated estuarine systems from the Mesoproterozoic Lower Tombador Formation, Chapada Diamantina basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 56, p. 68-90, 2014.
- Magalhães, A.J.C., Scherer, C.M.S., Raja Gabaglia, G.P. & Catuneanu, O. Mesoproterozoic delta systems of the Açuruá Formation, Chapada Diamantina, Brazil. *Precambrian Research*, v.257, p. 1-21, 2015.
- Magalhães, A.J.C., Raja Gabaglia, G.P., Scherer, C.M.S., Bállico, M.B., Guadagnin, F., Bento Freire, E., Silva Born, L.R. & Catuneanu, O. Sequence hierarchy in a Mesoproterozoic interior sag basin: from basin fill to reservoir scale, the Tombador Formation, Chapada Diamantina Basin, Brazil. *Basin Research*, v. 28, p. 393-432, 2016.
- Meinhold, G., Anders, B., Kostopoulos, D. & Reischmann, T. Rutile chemistry and thermometry as provenance indicator: an example from Chios Island, Greece. *Sedimentary Geology*, v. 203, p. 98-111, 2008.
- Schobbenhaus, C., Hoppe, A., Baumann, A. & Lork, A. Idade U/Pb do vulcanismo Rio dos Remédios, Chapada Diamantina, Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38, Boletim de Resumos Expandidos, Camboriú, v. 2, p. 397-398. 1994.
- Silveira, E.M., Söderlund, U., Oliveira, E.P., Ernst, R.E. & Leal, A.B.M. First precise U-Pb baddeleyite ages of 1500 Ma mafic dykes from the São Francisco Craton, Brazil, and tectonic implications. *Lithos*, v. 174, p. 144-156, 2013.
- Thomas, W.A. Detrital-zircon geochronology and sedimentary provenance. *Lithosphere*, v. 3(4), p. 304-308, 2011.
- Triebold, S., Von Eynatten, H., Luvizotto, G.L. & Zack, T. Deducing source rock lithology from detrital rutile geochemistry: an example from the Erzgebirge, Germany. *Chemical Geology*, v. 244, p. 421-436, 2007.
- Triebold, S., Luvizotto, G.L., Tolosana-Delgado, R., Zack, T. & Von Eynatten, H. Discrimination of TiO₂ polymorphs in sedimentary and metamorphic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 161, p. 581-596, 2011.
- Triebold, S., Von Eynatten, H. & Zack, T. A recipe for the use of rutile in sedimentary provenance analysis. *Sedimentary Geology*, v. 282, p. 268-275, 2012.
- Whitney, D.L. & Evans, B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, v. 95, p. 185-187, 2010.
- Zack, T., Kronz, A., Foley, S. & Rivers, T. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists. *Chemical Geology*, v. 184, p. 97-122, 2002.
- Zack, T., Moraes, R. & Kronz, A. Temperature dependence of Zr in rutile: empirical calibration of a rutile thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 148, p. 471-488, 2004a.
- Zack, T., Von Eynatten H. & Kronz, A. Rutile geochemistry and its potential use in quantitative studies. *Sedimentary Geology*, v. 171, p. 37-58, 2004b.