

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

BEATRIZ ANDREA DE ALMEIDA MORALES

**PETROLOGIA DO CARBONATITO PASSO FEIO, ÊNFASE NO
COMPORTAMENTO DOS ETR, CAÇAPAVA DO SUL - RS.**

**Caçapava do Sul
2017**

BEATRIZ ANDREA DE ALMEIDA MORALES

**PETROLOGIA DO CARBONATITO PASSO FEIO, ÊNFASE NO
COMPORTAMENTO DOS ETR, CAÇAPAVA DO SUL - RS.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Geologia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Geologia.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Delia Del Pilar Montecinos de Almeida.

**Caçapava do Sul
2017**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

M828p Morales, Beatriz Andrea de Almeida Morales
PETROLOGIA DO CARBONATITO PASSO FEIO, ÊNFASE NO
COMPORTAMENTO DOS ETR, CAÇAPAVA DO SUL - RS. /
Beatriz Andrea de Almeida Morales Morales.
115 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)--
Universidade Federal do Pampa, GEOLOGIA, 2017.

"Orientação: Delia del Pilar Montecinos de
Almeida".

1. Carbonatito. 2. Petrologia. 3. Geoquímica. 4.
ETR. I. Título.

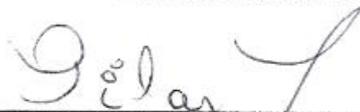
BEATRIZ ANDREA DE ALMEIDA MORALES

**PETROLOGIA DO CARBONATITO PASSO FEIO, ÊNFASE NO
COMPORTAMENTO DOS ETR, CAÇAPAVA DO SUL - RS.**

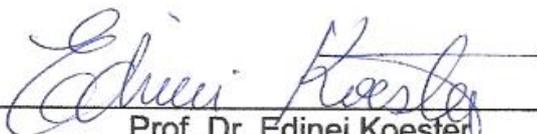
Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Geologia da
Universidade Federal do Pampa, como
requisito parcial para obtenção do Título
de Bacharel em Geologia.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 20 de Novembro de
2017.

Banca examinadora:



Prof. Dr.^a. Delia del Pilar Montecinos de Almeida
Orientadora
UNIPAMPA



Prof. Dr. Edinei Koester
UFRGS



Me. Marcelo Lusa
UNIPAMPA

RESUMO

Carbonatitos são rochas ígneas incomuns, constituídas principalmente por carbonatos primários e que despertam interesse econômico devido à potencialidade de elevados conteúdos de fosfato e elementos terras raras leves. O foco deste estudo está no carbonatito Passo Feio, que constitui um corpo mergulhante 30° para NW, que encontra-se intercalado com as metamórficas da Formação Passo Feio. A área de estudo possui 4,5km² e encontra-se a 17 km a sudoeste da cidade de Caçapava do Sul, podendo ser acessada através de estradas vicinais a partir da BR-153. Este trabalho teve como objetivos principais a realização de um mapeamento geológico da área de estudo, amostragem de rocha e solo, elucidação da paragénese mineral do carbonatito auxiliado por estudos de química mineral em MEV-EDS. Além disso, pretendeu-se caracterizar geoquimicamente o carbonatito e os solos amostrados selecionados, com ênfase nos Elementos Terras Raras (ETR), através de análises por ICP-MS. Análises de isótopos estáveis de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ também foram realizadas em três amostras de rocha, visando esclarecer os processos atuantes durante e após a instalação deste corpo. O carbonatito Passo Feio varia texturalmente de maciço a foliado, sendo constituído principalmente por calcitas e dolomitas e subordinadamente por apatitas, flogopitas e tremolitas. Os opacos encontrados correspondem a óxidos de ferro, sulfetos de ferro e sulfatos de bário, enquanto que os minerais acessórios identificados foram zircões, monazitas-(Ce) e aeschynitas-(Ce). Através das análises de EDS, não foi constatada a presença de ETR nas apatitas, mas sim nas monazitas-(Ce) e aeschynitas-(Ce), sendo que texturalmente sugere-se que estas últimas provavelmente correspondem a fases mais tardias de cristalização, corroborado pela geoquímica, química mineral e microtexturas encontradas. Considerando os resultados de química mineral e levando-se em conta os critérios texturais, foi possível classificar o carbonatito como um alvikito, sendo que os padrões geoquímicos que não indicam potencialidade econômica para ETR. Entretanto, a geoquímica de solo demonstrou um importante enriquecimento em ETR, refletindo uma provável concentração de monazitas-(Ce) e aeschynitas-(Ce), e a partir disto, foi possível estabelecer uma zona na qual provavelmente o carbonatito Passo Feio se estenderia. Apesar dos resultados de isótopos estáveis não se enquadrarem dentro do campo pressuposto para os carbonatitos ígneos primários, a variação observada pode ser atribuída ao próprio

resfriamento do magma, sem sugerir a atuação processos metamórficos ou de alterações posteriores. Portanto, a deformação encontrada neste carbonatito provavelmente desenvolveu-se em condições tardi-magmáticas do magma, guiadas por uma tectônica associada a movimentos horizontais em zonas de cisalhamento. Assim, devido a sua proximidade a grandes estruturas, neste trabalho sugere-se que este carbonatito foi produto da reativação de fontes mantélicas, dentro de um contexto magmático pós-colisional, corroborado principalmente pelas evidências petrográficas e isotópicas.

PALAVRAS-CHAVE: CARBONATITO, PETROLOGIA, GEOQUÍMICA.

ABSTRACT

Carbonatites are uncommon igneous rocks, consisting mainly of primary carbonates and which arouse economic interest due to the potentiality of high phosphate content and light rare earth elements. The focus of this study is on the carbonatite Passo Feio, which constitutes a body that dived 30° for NW, which is interspersed with the metamorphic rocks of the Passo Feio Formation. The study area is 4.5km² and is located 17km southwest of the city of Caçapava do Sul, and can be accessed through the vicinal roads from the BR-153. This work had as main objectives the accomplishment of a geological mapping of the study area, rock and soil sampling, elucidation of carbonatite mineral paragenesis assisted by mineral chemistry studies in SEM-EDS. In addition, it was intended to characterize geochemically the carbonatite and selected sampled soils, with emphasis on Rare Earth Elements (REE), through ICP-MS analysis. Stable isotope analyzes of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ were also performed in three rock samples, in order to clarify the processes during and after the installation of this body. The Passo Feio carbonatite varies texturally from massive to foliate, being mainly composed by carbonate and subordinately by apatites, phlogopites and tremolites. The opaque found corresponded to iron oxides, iron sulphides and barium sulphates, while the identified accessory minerals were zircons, monazites-(Ce) and aeschynites-(Ce). The presence of REE was not observed in the apatites, only in the monazites-(Ce) and aeschynites-(Ce), and it is suggested that the latter correspond to later phases of crystallization, corroborated by geochemistry, mineral chemistry and microtextures found. Considering the mineral chemistry results and taking into account the textural criteria it was possible to classify this carbonatite as an alvikite, with geochemical patterns that do not indicate economic potential for REE. However, soil geochemistry showed an important enrichment in REE, reflecting a probable concentration of monazite-(Ce) and aeschynite-(Ce), and from this, it was possible to establish a zone in which probably the carbonatite Passo Feio would extend. Although stable isotope results do not fit into the assumed field for the primary igneous carbonatites, the observed variation in the samples can be attributed to the cooling of the magma itself, without suggesting metamorphic processes or subsequent changes. Therefore, the deformation found in this carbonatite probably developed in late-magmatic conditions, guided by a tectonics associated with horizontal movements in shear zones. Thus, due to its

proximity to large structures, this work suggests that this carbonatite was the product of the reactivation of mantle sources, within a post-collision magmatic context, corroborated mainly by the petrographic and isotopic evidence.

KEY WORDS: CARBONATITO, PETROLOGIA, GEOCHEMISTRY.

Dedico este trabalho aos meus pais,
Enrique e Marcia.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente aos meus pais, Enrique e Marcia, pelo apoio incondicional durante toda minha trajetória e por terem batalhado junto comigo para lograr esta conquista. Agradeço também aos meus avós, Silvestre, Lourdes e Raquel, que mesmo à distância, sempre se mostraram presentes.

Um agradecimento especial à minha orientadora Dr^a. Delia Del Pilar, que além de apoiar o desenvolvimento deste estudo, me proporcionou diversas oportunidades as quais contribuíram de forma determinante no meu aperfeiçoamento acadêmico. Sou grata também ao Dr. Edinei Koester pelo apoio e atenção durante as etapas que realizei junto a Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Também gostaria de agradecer à CNPq, pela bolsa de Iniciação Científica e ao coordenador do projeto Dr. Marcelo Barcellos da Rosa.

Agradeço aos meus melhores amigos, Jorge Daronco e Saulo Lopes, pelos grandes momentos que compartilhamos juntos e que levaremos para sempre em nossos corações. Gostaria também de agradecer à Mariane Trombetta e Tatiana Alves, pela bela amizade que desenvolvemos e que nos acompanhou do início ao fim desta trajetória, através da qual dividimos tanto nossas vitórias quanto angústias. Aos meus amigos Renê Coutinho e Guilherme Marques, que me acompanharam durante as etapas de campo e ajudaram a concretizar este trabalho, também dedico um muito obrigado.

Por fim, não posso deixar de mencionar minha gratidão a todos os demais professores e colegas que me acompanharam durante estes anos e que contribuíram para a minha formação, direta ou indiretamente.

“Ao invés de acreditar na possibilidade da presença de um corpo de calcário subterrâneo, alguns petrólogos preferem colocar a sua fé em soluções hidrotermais, emanações alcalinas, ou em algo ainda mais estranho: um magma carbonatado”.

Shand, S. J. (1945)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa de localização da área de estudo.....	21
Figura 2 – Classificação química dos carbonatitos.	27
Figura 3 – Variedades morfológicas dos carbonatitos: A. tipo central e B. tipo linear.	28
Figura 4 – Valores de δO^{18} e δC^{13} para carbonatitos ígneos primários derivados do manto (setas de Démeny <i>et al.</i> 2004).	33
Figura 5 – Distribuição dos carbonatitos ao redor do mundo.	36
Figura 6 – Distribuição espacial dos carbonatitos, com suas respectivas idades (Ma).	37
Figura 7 – Divisão do Sistema Orogênico Mantiqueira, destacando-se a localização dos três cinturões orogênicos.....	40
Figura 8 – Compartimentação do Escudo Sul-rio-grandense.....	41
Figura 9 – Mapa Geológico da região sul do Granito Caçapava do Sul.....	43
Figura 10 – Pontos descritos durante o mapeamento geológico.....	46
Figura 11 – A. Formato da anomalia cintilométrica associada ao carbonatito Passo Feio; B. Malha pseudo-regular empregada na amostragem de solo.	47
Figura 12 – À esquerda, a tela de trabalho onde observa-se a imagem de BSB obtida pelo MEV. À direita, o equipamento Jeol JSM-58.	49
Figura 13 – À esquerda, o moinho de ágata do Laboratório de Preparação de Amostras da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. À direita, o detalhe dos recipientes onde depositam-se as amostras.	49
Figura 14 – Mapa geológico da área de estudo.	51
Figura 15 – a) Amostra do carbonatito Passo Feio; (b) Intercalação entre camadas máficas e carbonáticas (setas); (c) Foliação pouco desenvolvida pode ser observada.....	52
Figura 16 – Intercalação entre os níveis carbonáticos e ricos em tremolitas.	54
Figura 17 – Fotomicrografia de minerais de carbonato rodeando cristais de apatita. Ap=apatita, Cb=carbonatos.	55
Figura 18 – Fotomicrografia de apatita fraturado e preenchido por carbonato. Ap=apatita, Cb=carbonatos, Phl=flogopita.	56
Figura 19 – À esquerda, imagem de BSB de apatita. À direita, espectro e análise obtida pelo EDS. Ap=apatita, Cb=carbonatos, Tr=tremolita, Mnz=monazita.	57
Figura 20 – Texturas de reabsorção em apatitas. Ap=apatita, Cb=carbonatos.	57
Figura 21 – Fotomicrografia de tremolita do carbonatito Passo Feio, com fraturas preenchidas por carbonato. Cb=carbonatos, Phl=flogopita, Tr=tremolita.....	58
Figura 22 – Fotomicrografia de flogopita do carbonatito Passo Feio. Cb=carbonatos, Phl=flogopita.	59
Figura 23 – Imagem de BSB ilustrando as duas gerações de óxidos de ferro. Ap=apatita, Cb=carbonatos, FeSulf=sulfeto de ferro.....	60
Figura 24 – (a) Imagem de BSB representando a associação dos óxidos de Fe-Ti; (b) Análise de EDS de óxido de Ti do carbonatito Passo Feio. FeOx=óxido de ferro, TiOx=óxido de titânio.....	61
Figura 25 – Imagem de BSB e análise de EDS ilustrando a interação entre os sulfetos de ferro (sulfFe) e os óxidos de ferro (FeOx).	61
Figura 26 – Imagem de BSB de sulfatos de bário do carbonatito Passo Feio. Cb=carbonatos.	62
Figura 27 – Imagem de BSB de monazitas-(Ce) encontradas no carbonatito Passo Feio. Ap=apatita, Cb=carbonatos, Mnz=monazita.	62

Figura 28 – Análise de EDS de monazita-(Ce). Ap=apatita, Cb=carbonatos, Tr=tremolita, Mnz=monazita.....	63
Figura 29 – Imagem de BSB e análise em aschynita-(Ce) encontradas no carbonatito Passo Feio, precipitadas no que aparenta ser uma apatita dissolvida	64
Figura 30 – À esquerda, valores de média e amplitude para 20 análises de MEV-EDS realizadas em aeschynitas-(Ce) do carbonatito Passo Feio; à direita, classificação das aeschynitas por Nasir <i>et al.</i> (2009).....	64
Figura 31 – À esquerda, imagem de BSB de cristal de zircão incluído em uma flogopita; à direita, valores de média e amplitude para 11 análises de MEV-EDS realizadas em zircões do carbonatito Passo Feio.	65
Figura 32 – (a) Diagrama de classificação de carbonatitos (Le Maitre, 2002); (b) Diagrama ETR+Y versus Sr+Ba.....	67
Figura 33 – Comportamento de (a) Ti (ppm), (b) Ba (ppm), (c) ETR (ppm) e (d) CaO (%) com o P ₂ O ₅ (%).	69
Figura 34 – Diagramas de (La/Yb) _N versus: (a) ETRP(ppm); (b) Zr(ppm); (c) SiO ₂ (%); (d) ETRL(ppm); (e) Ce (PPM); (f) P ₂ O ₅ +CaO(%).	71
Figura 35 – Diagramas binários ETRL (ppm) versus P ₂ O ₅ (%) para o carbonatito Passo Feio.	72
Figura 36 – Diagramas binários ETRP (ppm) versus P ₂ O ₅ (%) para o carbonatito Passo Feio.	73
Figura 37 – (a) Padrões de ETR do carbonatito Passo Feio. Normalização feita para o condrito de Nakamura (1974). (b) Comportamento dos ETR de apatitas-sovitos do complexo de Fen, Noruega (dados de INGRID, 1998).....	74
Figura 38 – Diagramas binários das análises de solo para (a)P ₂ O ₅ (%), (b) ETR (ppm) e (c) K ₂ O(%), com relação a SiO ₂ (%).	77
Figura 39 – Diagramas binários ETRL (ppm) versus P ₂ O ₅ (%) para as amostras de solo.....	78
Figura 40 – Diagramas binários ETRP (ppm) versus P ₂ O ₅ (%) para as amostras de solo.....	79
Figura 41 –Padrões de ETR dos solos analisados, normalização para o condrito de Nakamura (1974).	80
Figura 42 – Comportamento de (a) Ti (ppm), (b) Ba (ppm), (c) ETR (ppm) e (d) CaO (%) com o P ₂ O ₅ (%), para os solos do DCPF e rochas analisados.	81
Figura 43 – Diagramas binários ETRL (ppm) versus P ₂ O ₅ (%) para solos do DCPF e rochas analisados.	82
Figura 44 – Diagramas binários ETRP (ppm) versus P ₂ O ₅ (%) para solos do DCPF e rochas analisados.	83
Figura 45 – Padrões de ETR dos solos e rochas do carbonatito Passo Feio analisados, normalização para o condrito de Nakamura (1974). Simbologia referente às amostras de rocha e o sombreado ao campo das análises três domínios de solos definidos.....	84
Figura 46 – Resultados dos isótopos estáveis de $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ do carbonatito Passo Feio plotados no gráfico de Keller & Hoefs (1995);	86
Figura 48 – (a) Distribuição dos ETRL no solos da área de estudo, (b) Distribuição dos ETRP no solos da área de estudo.....	90
Figura 49 – Provável zona de continuação do corpo do carbonatito Passo Feio.....	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Sete principais litologias que acompanham os carbonatitos ao redor do mundo.	31
Tabela 2 – Composição modal dos principais minerais identificados através do microscópio petrográfico.	53
Tabela 3 – Valores de média e amplitude de 33 análises de MEV-EDS realizadas em carbonatos do carbonatito Passo Feio Sul.	55
Tabela 4 – Valores de média e amplitude para 41 análises de MEV-EDS realizadas em apatitas do carbonatito Passo Feio.	56
Tabela 5 – Valores de média e amplitude para 22 análises de MEV-EDS realizadas em tremolitas do carbonatito Passo Feio.	58
Tabela 6 – Valores de média e amplitude para 14 análises de MEV-EDS realizadas em flogopitas do carbonatito Passo Feio.	59
Tabela 7 – Valores de média e amplitude para 35 análises de MEV-EDS realizadas em monazitas do carbonatito Passo Feio.	63
Tabela 8 – Geoquímica de rocha total do Carbonatito Passo Feio (óxidos em % e traços em ppm).	66
Tabela 9 – Comparação das concentrações de alguns elementos traço com os valores estabelecidos por Samoïlov, 1991.	66
Tabela 10 – Comparação entre os teores de alguns elementos (ppm) do carbonatito Passo Feio e as famílias propostas por Samoïlov (1991).	68
Tabela 11 – Dados relevantes referentes aos ETR (razões $(La/Yb)_N$ normalizadas ao condrito de Nakamura, 1974).	70
Tabela 12 – Outliers e extremos encontrados nos domínios DGS e DFPP.	75
Tabela 13 – Resultados de isótopos estáveis de C-O para o carbonatito Passo Feio.	85

LISTA DE ABREVIATURAS

BSB – *backscattered electrons*

EDS – Detector de Energia Dispersiva

ETR – Elementos Terras Raras

ETRL – Elementos Terras Raras Leves

ETRP – Elementos Terras Raras Pesadas

ESrg – Escudo Sul-rio-grandense

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Justificativa	19
1.2	Objetivos	20
1.2.1	Objetivos Gerais	20
1.2.2	Objetivos Específicos	20
1.3	Localização da Área de Estudo	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	Teoria dos Métodos e Técnicas	22
2.1.1	Microscopia ótica	22
2.1.2	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	23
2.1.3	Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) 24	
2.1.3.1	Espectrometria de Massa aplicada a Isótopos Estáveis	25
2.2	Estado da Arte	26
2.2.1	Carbonatitos	26
2.2.1.1	Petrografia.....	27
2.2.1.2	Morfologia	28
2.2.1.3	Fenitização.....	29
2.2.1.4	Ambiente tectônico.....	30
2.2.1.5	Gênese.....	31
2.2.1.6	Características Geoquímicas	32
2.2.1.6.1	Geoquímica de Isótopos Estáveis (C-O) em carbonatitos	33
2.2.1.7	Perfis de Alteração	34
2.2.1.8	Depósitos Minerais Associados	35
2.2.1.9	Cenário Mundial dos Carbonatitos	35
2.2.1.9.1	Cenário Brasileiro dos Carbonatitos.....	37
2.2.2	Os Elementos Terras Raras	38
2.2.2.1	Minerais de Terras Raras hospedados em carbonatitos	39
2.3	Contexto Geológico Regional	40
2.3.1	Sistema Orogênico Mantiqueira.....	40
2.4	Contexto Geológico Local	41
2.4.1	Escudo Sul-rio-grandense (ESrg)	41
2.4.1.1	Formação Passo Feio	43
2.4.1.2	Complexo Granítico Caçapava do Sul	43
2.4.1.3	Bacia do Camaquã.....	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	44

3.1	Softwares empregados	44
3.2	Métodos	44
3.2.1	Revisão Bibliográfica	44
3.2.2	Pré Campo	45
3.2.2.1	Análise de Imagens de Satélite	45
3.2.3	Trabalho de Campo	45
3.2.3.1	Mapeamento Geológico	45
3.2.3.2	Amostragem de Solo	45
3.2.4	Pós Campo	48
3.2.4.1	Descrição Petrográfica	48
3.2.5	Preparação das amostras para MEV-EDS	48
3.2.6	Preparação das Amostras para Geoquímica	48
3.2.7	Interpretação dos resultados	50
4	Resultados	50
4.1	Mapeamento Geológico	50
4.1.1	Formação Passo Feio	50
4.1.2	Granito Santo Ferreira	51
4.1.3	Depósitos sedimentares da Bacia do Camaquã	51
4.1.4	Carbonatito Passo Feio	52
4.2	O carbonatito Passo Feio	53
4.2.1	Petrografia Microscópica	53
4.2.1.1	Carbonatos	54
4.2.1.2	Apatitas	55
4.2.1.3	Tremolitas	57
4.2.1.4	Flogopitas	59
4.2.1.5	Minerais opacos	60
4.2.1.6	Minerais Acessórios	62
4.2.1.6.1	Monazitas-(Ce)	62
4.2.1.6.2	Aeschynita-(Ce)	63
4.2.1.6.3	Zircões	65
4.2.2	Geoquímica de rocha total	65
4.2.2.1	Padrões de ETR	70
4.2.3	Geoquímica do solo	74
4.2.3.1	Identificação de outliers e extremos	74
4.2.3.2	Diagramas binários	75
4.2.3.3	Padrões de ETR	77

4.2.4	Comparação entre as análises dos e rochas do carbonatito Passo Feio	81
4.2.5	Implicações da geoquímica de solo com relação à anomalia geofísica do canal do eTh	85
4.2.6	Geoquímica de Isótopos Estáveis $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	85
5	Discussão e conclusões.....	86
6	BIBLIOGRAFIA	93
	ANEXO A	101
	ANEXO B	104
	ANEXO C	106
	ANEXO D	108
	ANEXO E	113

1 INTRODUÇÃO

Na porção sudoeste do Granito Caçapava aflora um corpo carbonatítico denominado Passo Feio, inicialmente identificado pelo Grupo Mining Ventures Brasil. A área de estudo possui dimensão retangular e 4,5 km², englobando além do carbonatito uma fração do Granito Santo Ferreira, os metamorfitos da Formação Passo Feio e conglomerados da Bacia do Camaquã.

Os carbonatitos são rochas ígneas incomuns compostas por mais de 50% de carbonato primário, nomeadas a partir do principal mineral carbonatado que as constitui, sendo assim divididas em: carbonatitos calcíticos, dolomíticos, ferrocronatitos e natrocarbonatitos (LE MAITRE, 2002). Ao redor do mundo são relatadas 527 ocorrências de carbonatitos, das quais somente 22 encontram-se no Brasil (WOOLEY & KJARSGAARD, 2008), porém devido às descobertas recentes, tem-se conhecimento de um número maior de ocorrências atualmente.

Os depósitos minerais associados a carbonatitos compreendem fontes significativas de Elementos Terras Raras Leves (ETRL), nióbio, ferro, cobre, apatita, sodalita, entre outros, além de serem historicamente importantes fornecedores de urânio e tório (SIMANDL, 2015). Poucos trabalhos foram realizados até o momento no carbonatito Passo Feio, assim, este estudo procura detalhar suas características petrográficas, petrológicas e geoquímicas de modo a contextualizá-lo perante os demais carbonatitos descritos na literatura.

Este trabalho está inserido no projeto “Rede Interinstitucional para Consolidação da Pesquisa em Terras Raras na Região Central do Estado do Rio Grande do Sul: Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-UFSM), Ciências Farmacêuticas (PPGCF-UFSM) e em Tecnologia Mineral (PPGTM-UNIPAMPA)” (Chamada Nº 76/2013 MCTI/CNPq/CT - Mineral, por meio do processo Nº 165514/2014-0). Assim, dentro dos estudos geoquímicos será dado maior enfoque à quantificação a caracterização do comportamento dos ETR no carbonatito Passo Feio, tanto para fins econômicos quanto petrológicos.

1.1 Justificativa

No Brasil encontram-se diversos depósitos minerais associados a complexos

carbonatíticos, entre eles temos o depósito de Seis Lagos (Amazonas), Catalão (Goiás), Jacupiranga (São Paulo), Angico dos Dias (Bahia), entre outros. Devido à potencialidade econômica dos carbonatitos e ao vínculo deste estudo com o projeto CNPq de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico em Terras Raras, este trabalho se justifica plenamente. Este estudo conta com o apoio da empresa Mining Ventures Brasil, pioneira na identificação dos corpos carbonatíticos na região de Caçapava do Sul.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos Gerais

Considerando a importância econômica e acadêmica do carbonatito Passo Feio, este trabalho tem como objetivo principal a caracterização geoquímica e petrológica deste corpo, com ênfase no comportamento dos ETR.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Elaborar um mapa geológico da área de estudo;
- Descrever, identificar e classificar o carbonatito a partir da paragênese mineral presente;
- Realizar estudos de MEV-EDS nas lâminas delgadas para assim determinar a química mineral dos principais constituintes mineralógicos, assim como microtexturas e microestruturas presentes;
- Determinar as assinaturas de isótopos estáveis de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do carbonatito e compará-las com os valores estabelecidos na literatura;
- Descrever e analisar o comportamento dos ETR e demais elementos no carbonatito e nos solos da área de estudo;

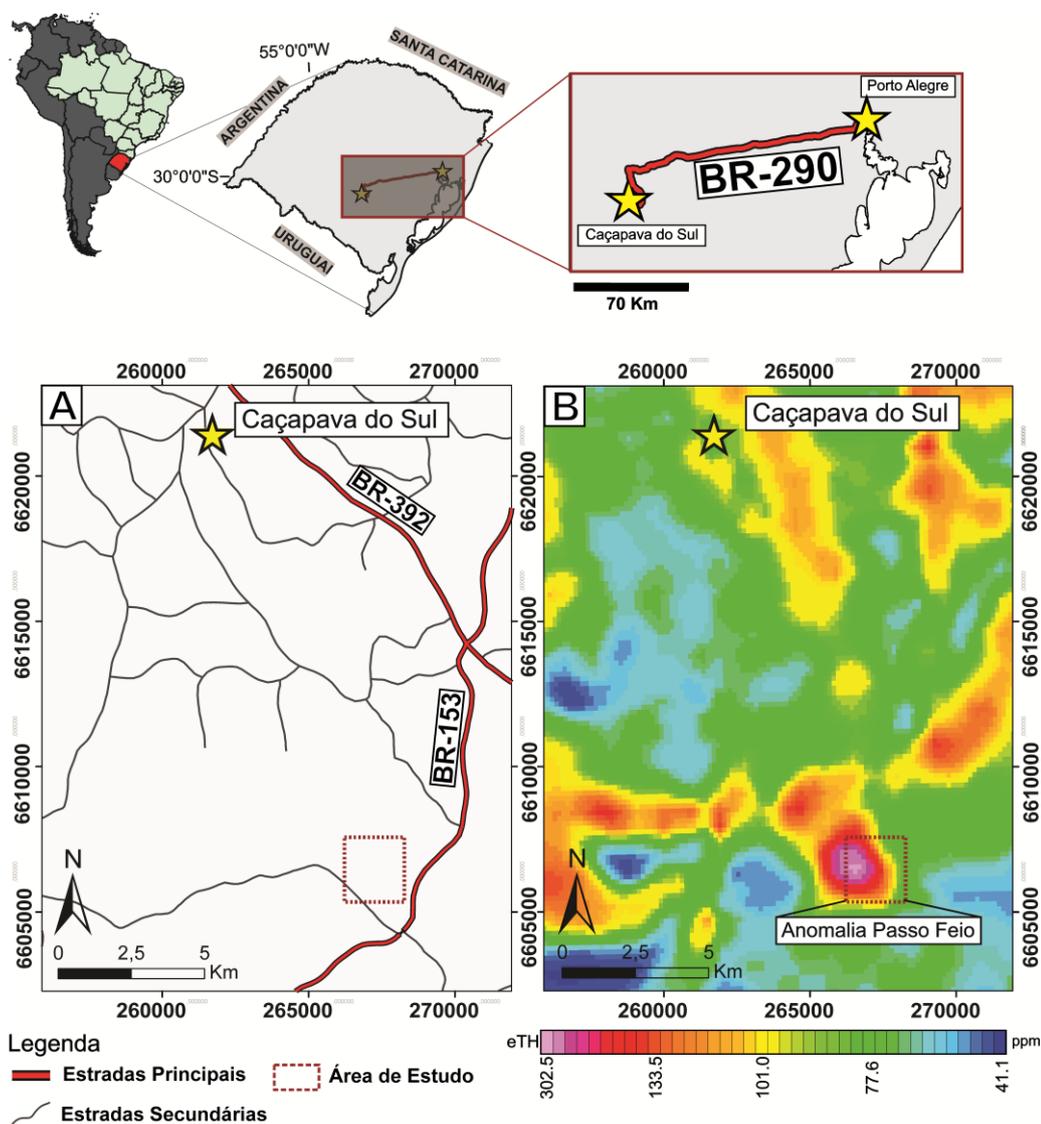
1.3 Localização da Área de Estudo

A área de estudo está inserida na porção oeste do Escudo Sul-Rio-Grandense (ESrg). Localizando-se a 17 km da cidade de Caçapava do Sul, o principal acesso é feito seguindo-se através da BR-392 sentido Santana da Boa Vista até o entroncamento BR-153, no qual deve-se percorrer a BR-153 sentido

Bagé por cerca de 9 km, tomando-se em seguida um caminho vicinal à direita (Figura 1a).

Na região do Passo Feio o Grupo Mining Ventures identificou duas anomalias cintilométricas que poderiam corresponder à corpos carbonatíticos. O foco deste trabalho está na ocorrência mais ao sul, que já foi confirmada pela presença de afloramentos, enquanto que a ocorrência mais ao norte ainda carece de estudos detalhados. Através do levantamento aerogeofísico gamaespectrométrico realizado pela CPRM, é possível discernir um alto de tório dentro da área de estudo, que estaria também relacionado à presença do carbonatito (Figura 1b).

Figura 1 – Mapa de localização da área de estudo.



Fonte: (a) Autora; (b) CPRM.

A área de estudo possui dimensões retangulares, 4,5 km² de área e os seguintes vértices (UTM-22J): 266.215 m W/6.607.562 m S, 268.267 m W/6.607.562 m S, 268.267 m W/6.605.330 m S e 266.215 m W/6.605.330 m S. Está inserida na carta topográfica Caçapava do Sul (SH.22-Y-A-V-I).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Teoria dos Métodos e Técnicas

2.1.1 Microscopia ótica

A análise de lâminas delgadas de amostras rocha através da microscopia ótica constitui uma técnica de suma importância para o estudo petrográfico, já que permite a identificação de feições microtexturais e mineralógicas em uma resolução muito maior da que o olho nu nos permite. O microscópio possui dois sistemas de lentes: as objetivas produzem uma imagem ampliada do objeto enquanto que as oculares aumentam adicionalmente a imagem produzida pelas objetivas (RAITH *et al.*, 2011).

No início do século XIX, o físico escocês Brewster, estudando fragmentos de minerais sob o microscópio, identificou a posição dos eixos óticos e definiu os minerais uniaxiais e biaxiais, além de observar pela primeira vez inclusões fluidas. As primeiras lâminas delgadas confeccionadas remontam do início do século XIX, entretanto somente a partir de 1860 que este artifício inseriu-se dentro dos métodos da petrografia. O fim do século XIX caracterizou-se pela evolução do microscópio petrográfico sistematicamente com a descrição de minerais em lâminas delgadas (DEMANGE, 2012).

O microscópio petrográfico polarizante distingue-se do microscópio biológico principalmente porque está equipado de uma platina giratória e de dois filtros polarizadores – um situado abaixo da platina (polarizador) e o outro acima (analisador). Pode-se dizer que a luz com a qual estamos acostumados é composta por ondas que vibram em todas as direções, enquanto que a luz polarizada caracteriza-se por ondas que vibram em um plano único. Os filtros polarizantes do microscópio petrográfico estão dispostos de tal forma que as direções de polarização sejam mutuamente perpendiculares. O analisador pode ser retirado do caminho dos raios de luz, fazendo com que somente a luz polarizada vinda do

polarizador atinja a lâmina. Quando isso ocorre, a lâmina pode ser analisada através de nicóis paralelos e colocando-se novamente o analisador, é possível observá-la em nicóis cruzados (MACKENZIE & ADAMS, 1996).

2.1.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O MEV constitui uma técnica de grande importância, sendo amplamente utilizada pela comunidade científica e tecnológica, com grande aplicação no campo das Geociências. O microscópio eletrônico de varredura moderno é capaz de produzir imagens na ordem de Ångströms, combinado com um imageamento de alta resolução. A forte interação dos elétrons com a matéria produz uma ampla variedade de “sinais” que podem revelar todos os tipos de segredos sobre a matéria no nível microscópico e até nanoscópico (STOCKES, 2008).

A primeira pessoa a obter imagens da superfície de um sólido advindas da varredura por elétrons foi o engenheiro alemão Max Knoll, em 1935. Os princípios inerentes a esta técnica foram estabelecidos posteriormente, em 1938, pelo físico também alemão von Ardenne (STOCKES, 2008).

Denominam-se elétrons primários àqueles que quando focados em formato de um feixe são capazes de escanear uma determinada superfície através do bombardeamento de elétrons no espécime a ser analisado. Desta forma, uma ampla gama de interações pode ocorrer, levando à emissão de partículas carregadas e fótons que são posteriormente coletados e utilizados para formar uma imagem, um padrão de difração ou um espectro químico. Este feixe de elétrons pode ser operado de modo a realizar uma varredura na superfície da amostra possibilitando, por exemplo, a identificação da variação composicional dentro de um mesmo mineral (STOCKES, 2008).

Os tipos de sinais produzidos pelo MEV incluem os elétrons que são emitidos, também chamados de secundários, elétrons refletidos conhecidos como *back-scattered electrons* (BSB), elétrons transmitidos, fótons de raios-X e fótons de luz visível (Cátodo Luminescência), entre outros. Neste estudo serão utilizadas imagens em tons de cinza geradas por BSB, formadas por elétrons retroespehados que refletem mudanças composicionais na região ionizada em estudo: tons claros indicam porções constituídas por elementos com massas atômicas maiores que

aquelas em tom de cinza escuros. Para identificar composicionalmente os minerais será utilizado o sistema de detecção de energia dispersiva (EDS), que pode ser acoplado ao MEV com a finalidade de fornecer uma análise qualitativa e semiquantitativa das amostras a partir da identificação da emissão de raios-X. (STOCKES, 2008; DUARTE *et al.*, 2003).

O feixe de elétrons é produzido termoionicamente através da aplicação de uma alta voltagem em um filamento, geralmente composto por tungstênio, aquecendo-o a uma temperatura de cerca 2700K. Posteriormente, o feixe é focalizado por uma série de lentes eletromagnéticas, compostas por milhares de fios de cobre dentro de uma cápsula de ferro. O mínimo diâmetro de feixe já alcançado por um MEV de alta-performance é cerca de 2 nanômetros (REED, 2005; STOCKES, 2008).

Neste trabalho, a distinção dos minerais foi realizada através da comparação das análises obtidas pelo MEV-EDS com químicas minerais encontradas na literatura, apurando assim a identificação mineralógica (ANEXO A).

2.1.3 Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)

As raízes da Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (com a sigla em inglês ICP-MS) remontam a metade da década de 1960, com o advento de uma técnica denominada Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado, capaz de fornecer alta sensibilidade a elementos traços com uma capacidade de detecção multielementar. A maior vantagem desta técnica de emissão atômica é utilizar plasma de argônio acoplado indutivamente para separar a amostra em átomos (atomização), com uma excitação atômica eficiente. Este plasma é um meio altamente energético que consiste em gás inerte ionizado. Sua temperatura na ordem de 7000 até 10000K fornece uma atomização excepcional até mesmo de compostos refratários. O resultado é uma técnica analítica para elementos traço com resultados satisfatórios (TAYLOR, 2001).

Houk *et. al* (1980) propôs a utilização do plasma de argônio acoplado indutivamente como uma fonte de ionização para a determinação de elementos traço através da espectrometria de massa. Desta forma, houve um aperfeiçoamento na sensibilidade analítica do método, levando a limites de detecção aprimorados.

Um ICP-MS típico consiste de um sistema de introdução da amostra (nebulizador e câmara de nebulização), uma fonte de plasma indutivamente acoplado, lentes iônicas, um espectômetro de massa e um detector. O processo começa com o bombardeamento da amostra no nebulizador, transformando-a em gotas de aerosol. Este aerosol modifica-se ao passar pela câmara de nebulização, removendo-se as maiores gotas e limitando a quantidade de vapor e solvente que entrarão no plasma. As gotas de aerosol que restaram passam pelo plasma, o solvente evapora de cada gota, deixando em seu lugar uma partícula. Esta partícula vaporiza-se e é convertida em átomos – este processo é denominado atomização. O plasma composto de argônio fica contido em uma “tocha” de quartzo envolvida por cobre, onde uma corrente elétrica de alta frequência é aplicada. Os átomos são então ionizados através da retirada de um elétron, e posteriormente detectados pelo espectômetro de massa. Os íons carregados positivamente são extraídos do plasma pelo sistema de vácuo através de um par de cones. As lentes iônicas focam o feixe de elétrons enquanto eles passam do sistema de vácuo para a câmara final, onde encontram-se o espectômetro de massa e o detector. No espectômetro de massa, um quadrupolo que usa uma combinação entre campos elétricos de corrente contínua e alternada, separam os íons com base na razão entre sua massa e carga. A detecção é feita posteriormente, criando-se um espectro de massa que fornece uma informação qualitativa, simples e precisa da amostra, onde os picos são diretamente proporcionais à concentração do elemento na amostra. Os resultados quantitativos podem ser obtidos pela comparação da intensidade dos sinais com os padrões de calibração (BARSHICK *et al.* 2000).

2.1.3.1 Espectometria de Massa aplicada a Isótopos Estáveis

Em 1925, os cientistas britânicos Briscoe e Robinson pioneiramente sugeriram que processos físico-químicos tais como fusão e cristalização poderiam alterar a composição isotópica em substâncias naturais. Considerando que as diferenças entre as razões isotópicas relativas podem ser determinadas com maior precisão do que razões isotópicas absolutas, frequentemente emprega-se o valor δ como medida de composição isotópica. O valor de δ pode ser obtido por:

$$\delta = \left(\frac{R_{amostra} - R_{padrão}}{R_{padrão}} \right) \times 1000 \quad (2.1)$$

Na equação 2.1, R corresponde à abundância do isótopo estável pesado com relação ao leve (e. g. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$; $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), referentes à amostra e ao padrão utilizado (SHARP, 2007).

Os resultados deste trabalho foram obtidos através do espectrômetro de massa *Delta V Advantage* acoplado com *gas bench*, do Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS. Vários padrões de isótopos são empregados para relatar composições isotópicas, sendo que o Viena-Pee Dee Belemnite (VPDB) é o mais empregado para razões de isótopos estáveis em carbonatos. Entretanto, os gráficos de isótopos estáveis aplicados ao estudo de carbonatitos utilizam o padrão Standard Mean Ocean Water (SMOW) para $\delta^{18}\text{O}$. Desta forma, foi necessário empregar uma equação para transformar os padrões de $\delta^{18}\text{O}$ de V-PDB para SMOW ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1,03091 * \delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} + 30,91$). Os resultados foram obtidos a partir de análise quantitativa de cerca de 0,1 μg , com valores apresentados em ‰. As incertezas são de 0,1‰ para C e 0,2‰ para O (KENDALL & CALDWELL, 1998; COPLEN et al., 1983).

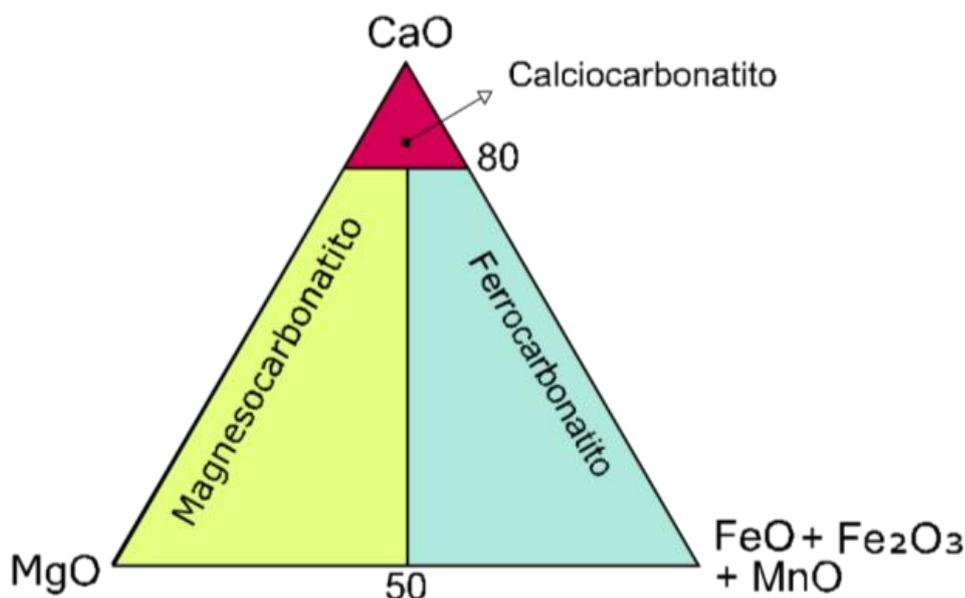
2.2 Estado da Arte

2.2.1 Carbonatitos

Carbonatitos são rochas ígneas de origem tanto plutônica quanto vulcânica, constituídas por mais de 50% de minerais de carbonato primários e menos de 20% de SiO_2 . Mineralogicamente, as seguintes classes podem ser definidas (LE MAITRE, 2002)(Figura 2):

- I. Carbonatitos Calcíticos – principal carbonato é a calcita. Se a rocha possuir granulação grossa é denominada sövito, caso seja média-fina, alvikito.
- II. Carbonatito Dolomítico – carbonato predominante é a dolomita; também pode ser chamado de beforsito.
- III. Ferrocarbonatito – principal carbonato é rico em ferro (por exemplo, ankerita).
- IV. Natrocarbonatito – essencialmente composto por carbonatos cálcicos, sódicos e potássicos.

Figura 2 – Classificação química dos carbonatitos.



Fonte: Extraído e modificado de Le Maitre, 2002.

2.2.1.1 Petrografia

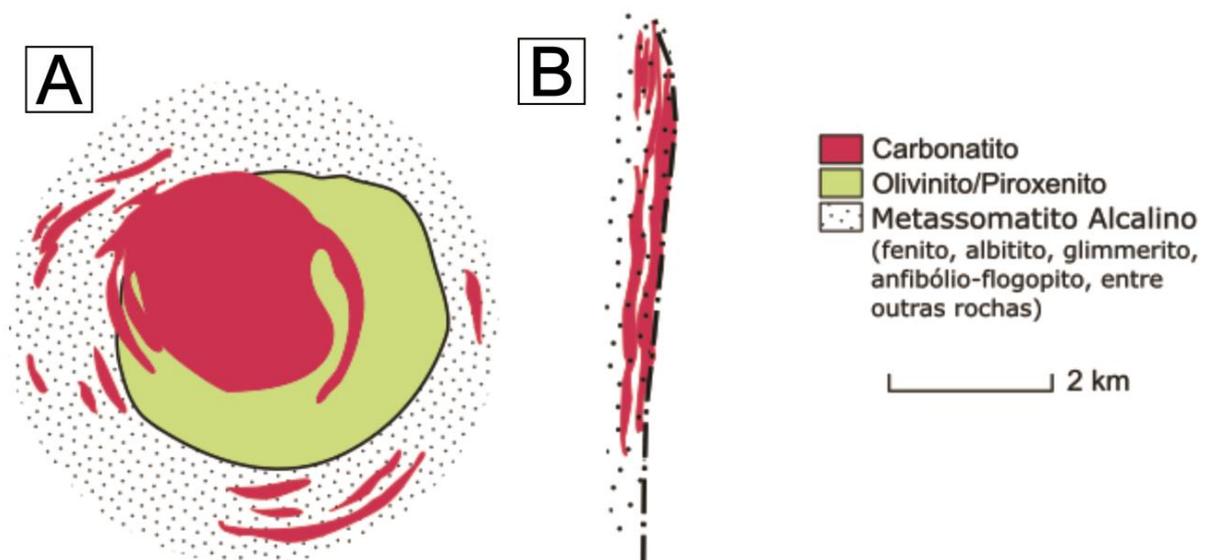
Como salientado por Chakhmouradian *et al.* (2016), tratar os aspectos petrográficos dos carbonatitos da mesma forma que tratamos as demais rochas ígneas é errôneo. Se comparados com a maioria das rochas ígneas compostas por silicatos, os carbonatitos são mais suscetíveis a reequilíbrios tanto texturais quanto composicionais, assim como deformações dúcteis, abrasão, dissolução e outras formas de interação química. Considerando estas peculiaridades, as texturas encontradas nos carbonatitos são um resultado complexo da interação de distintos processos envolvendo o magma carbonatítico parental, seu caminho de ascensão, suas rochas encaixantes, fluidos e gases derivados do próprio magma ou de fontes externas, assim como o regime tectônico atuante durante ou após seu alojamento. Muitos carbonatitos são inequigranulares, caracterizados por uma distribuição de tamanhos de grão bimodal ou ainda mais complexa. Os termos “porfíricos” e “seriados” devem ser utilizados com extremo cuidado, pois sugerem que a variação no tamanho de grão possui uma origem magmática (ígnea). Caso estas diferenças no tamanho de grão forem geradas por outros processos, os termos “porfiroclástico” e “porfiroblasto” são mais adequados. Esta distinção nem sempre é simples, uma vez que carbonatitos podem formar uma ampla gama de tamanhos de grão caso sejam submetidos a um *stress* sob relativamente baixa pressão e temperatura.

2.2.1.2 Morfologia

Segundo Lapin e Ploshko (1988), o regime tectônico e geológico de formação de carbonatitos é refletido primariamente na morfologia dos complexos carbonatíticos. Os corpos carbonatíticos podem ser encontrados basicamente em duas formas (Figura 3):

- I. Tipo central: formados por ativação tectono-magmática de crátons estáveis. São profundamente discordantes em relação às encaixantes. Possuem formato em geral equante ou ovalado. Podem estar associados a rochas ultramáficas e alcalinas e também a metassomáticos alcalinos. Estes carbonatitos estão representados por uma série de diferenciação e são em geral polifásicos, com diferentes estágios de intrusão.
- II. Tipo linear: situados em zonas de falhas profundas. São em geral concordantes ou subparalelos com relação às rochas encaixantes. Possuem formatos lineares, podendo apresentar arranjos *en echelon* semelhante a veios. Em geral não ocorrem associados a outras rochas ígneas, porém é comum encontrar metassomatitos alcalinos (ex. albititos). Petrologicamente, o carbonatito é pouco diferenciado e monofásico, constituído por intrusões de um único estágio.

Figura 3 – Variedades morfológicas dos carbonatitos: A. tipo central e B. tipo linear.



Fonte: Extraído e Modificado de Lapin e Ploshko, 1988.

De acordo com a profundidade os carbonatitos podem ser subdivididos em cinco fácies: vulcânica, subvulcânica, hipoabissal, meso-abissal e abissal. As primeiras quatro fácies estão em geral associadas aos carbonatitos centrais enquanto que as fácies abissais estão predominantemente associadas aos carbonatitos lineares. Estas subdivisões são extremamente importantes pois o potencial econômico dos carbonatitos variam verticalmente (KRAVCHENKO *et al.*, 1988).

Estas diferenças morfológicas entre carbonatitos refletem condições termodinâmicas distintas no momento da gênese. Nos carbonatitos do tipo linear, temos o influxo disperso de carbonatitos e soluções alcalinas juvenis que são resultado da ampla dissipação de matéria e energia ao longo de falhas profundas ativas. No caso dos carbonatitos do tipo central, há a injeção de líquidos de alta temperatura em níveis superiores de crosta tectonicamente passiva. Zonas de carbonatitos lineares e metassomatitos alcalinos se formam sob um regime termodinâmico comparativamente estacionário, marcado por um elevado fluxo de calor, com um gradiente térmico moderado e relativamente estável em uma zona de falha profunda. Isso favorece uma diferenciação vertical do sistema carbonatítico em um campo de gradiente térmico estável, com o desenvolvimento de produtos determinados pela temperatura em cada nível de profundidade. É evidente que os carbonatitos do tipo central formam-se em condições termodinâmicas bruscamente contrastantes, com a crosta fria e a alta temperatura dos magmas injetados que garantem uma intensa diferenciação na presença de um gradiente térmico significativo. Portanto, os carbonatitos de zonas lineares não são os equivalentes encaixados em falhas dos carbonatitos do tipo central, mas sim uma variedade completamente independente com processos de formação próprios (LAPIN & PLOSHKO, 1988).

2.2.1.3 Finitização

O processo de metassomatismo associado à atividade ígnea, principalmente alcalina, é denominado finitização. Os carbonatitos em geral não são reconhecidos como alcalinos, devido ao conteúdo pouco expressivo de álcalis, entretanto é argumentado que esta alcalinidade pode haver sido perdida durante o processo de finitização. Portanto, a definição de finitização pode ser ampliado para

“metassomatismo associado a atividade ígnea, em geral alcalina, assim como carbonatitos associados” (LE BAS, 2008).

Em termos gerais, as reações de fenitização são promovidas por fluidos peralcalinos que podem emanar tanto de magmas alcalinos quanto carbonatíticos. Apesar da natureza alcalina do processo, outros fatores referentes ao fluido podem influenciar no padrão de fenitização: (i) a geoquímica do magma que causa o metassomatismo, (ii) a natureza dos fluidos deixados pelo magma, (iii) o perfil de profundidade do magma (diferentes reações ocorrem em profundidades diferentes), (iii) a temperatura, (iv) a porosidade e estrutura, assim como a mineralogia da rocha encaixante que está sendo fenitizada (MOROGAN, 1994; LE BAS, 1987). Mineralogicamente, a fenitização pode se manifestar pela presença de, por exemplo, Na- e K-anfibólios, aegerina-augita, wollastonita, nefelina, albita, entre outros (SIMANDL, 2015).

2.2.1.4 Ambiente tectônico

Segundo Chakhmouradian (2009), dois tipos principais de carbonatitos podem ser encontrados nos continentes, em razão do seu ambiente tectônico e sua geoquímica de elementos traço:

- I. Carbonatitos posicionados em *riffts* ou estruturas extensionais de menor escala desenvolvidas em crátons arqueanos estáveis e cinturões paleo-orogênicos.
- II. Carbonatitos posicionados em configurações colisionais, sucedendo a orogênese.

As condições de posicionamento de magmas carbonatíticos são possibilitadas por estruturas geradas em um ambiente tectônico extensional, formando condutos que ligam o manto à crosta de forma a propiciar um rápido transporte. Justapondo-se aos dados de que a maioria dos carbonatitos são encontrados em condições relacionadas à riftes, um número crescente de ocorrências vêm sendo relatadas em configurações orogênicas ou de suturas onde a extensão pode estar restrita a regimes de back-arc ou de forma disseminada nos colapsos de complexos orogênicos (WOODARD & HETHERINGTON, 2014).

2.2.1.5 Gênese

Segundo os dados compilados por Woolley e Kjarsgaard (2008), 24% dos carbonatitos intrusivos não estão acompanhados por assembleias de rochas ígneas silicatadas (Tabela 1), enquanto que nos demais 76%, um amplo espectro destas rochas silicatadas é observado.

Tabela 1 – Sete principais litologias que acompanham os carbonatitos ao redor do mundo.

Nefelinito-ijolito	Nefelinito é uma rocha extrusiva ou hipoabissal de granulação fina ou porfírica, primariamente composta de nefelina e piroxênio. Ijolito é uma rocha rica em nefelina e piroxênio, com conteúdo de nefelina entre 30 e 70%.
Fonolito-sienito feldspatoidal	Fonolito é uma rocha constituída essencialmente por feldspato alcalino, feldspatóides e minerais máficos. (LE MAITRE, 2002)
Traquito-sienito	Traquito é uma rocha vulcânica composta essencialmente por feldspato alcalino. Sienito é uma rocha plutônica que consiste principalmente de feldspato alcalino, com quantidades subordinadas de plagioclásio sódico, biotita, piroxênio, anfibólio e ocasionalmente faialita. (LE MAITRE, 2002)
Melilitito-melilitolito	Um grupo de rochas máficas, extrusivas/plutônicas, usualmente sem olivina, compostas por melilitito e augita ou outros minerais máficos que componham mais de 90% da rocha. Este tipo de rocha pode conter quantidades menores de feldspatóides, apatita, calcita, e em alguns casos plagioclásio e flogopita.
Lamprófiro	Grupo de rochas porfíricas com minerais máficos (biotita, anfibólios, piroxênios) em uma matriz de feldspato alcalino. (LE MAITRE, 2002)
Kimberlito	Rocha ultramáfica composta por grandes quantidades de olivina serpentizada e conteúdos variáveis de flogopita, ortopiroxênio, clinopiroxênio, carbonato e cromita. (LE MAITRE, 2002)
Basanito	Termo originalmente usado para um basalto porfírico contendo fenocristais de piroxênio, posteriormente utilizado para designar um grupo de rochas compostas de clinopiroxênio, plagioclásio e olivina. (LE MAITRE, 2002).
Ijolito	Rocha composta por nefelina e piroxênio com um conteúdo de nefelina entre 30 e 70%. Rochas que contém mais de 70% de nefelina são classificadas como urtitos e aquelas com menos de 30% são denominadas melteigitos .

Fonte: Extraído e modificado de RICHARDSON & BIRKETT, 1996.

A proximidade espacial entre carbonatitos e estas rochas ígneas silicatadas é um fato, entretanto há divergência na literatura sobre a gênese e uma possível relação entre estes magmas (carbonatíticos e silicatados). Woolley e Kjarsgaard defendem que a proximidade revela um vínculo genético entre estas rochas, e atribuem duas gêneses principais para os carbonatitos: (1) os carbonatitos que emanam diretamente do manto e que são diagnosticados pela presença de xenólitos mantélicos, sem associação com rochas ígneas silicatadas e (2) carbonatitos associados com rochas silicatadas e que foram provavelmente gerados a partir de mecanismos de diferenciação magmática. Em contrapartida, Gittins e Harmer (2003) defendem que esta “associação” entre carbonatitos e demais rochas silicatadas é puramente espacial e não genética, tratando-se de dois magmas gerados separadamente e que fizeram uso do mesmo conduto em suas ascensões. Gittins e Harmer reconhecem a pequena possibilidade de geração de magmas carbonatíticos a partir de cristalização fracionada, e em alguns casos até mesmo por imiscibilidade de líquidos, desde um magma silicatado; entretanto, defendem que a relação genética entre estas rochas deve ser provada com base isotópica. Portanto, o termo “associado”, referindo-se a relação entre carbonatitos e rochas silicatadas, deve ser empregado com atenção, podendo ser adequadamente substituído por “acompanhado”. Quanto aos carbonatitos derivados do manto, estes podem ser formados pela fusão parcial de rochas mantélicas carbonatadas (ex.: lherzolito carbonatado) localizados no manto astenosférico (MITCHELL, 2005; DALTON & PRESNALL, 1998). Compilando-se as teorias propostas pelos autores citados acima, os magmas carbonatíticos podem formar-se a partir de três processos principais: fusão direta do manto, por cristalização fracionada ou imiscibilidade de líquidos.

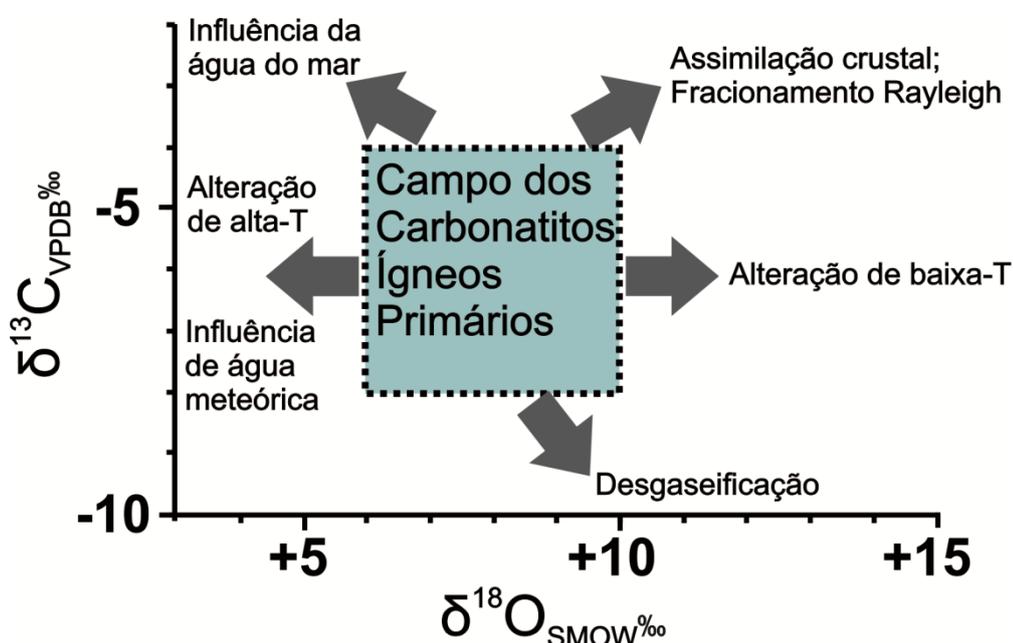
2.2.1.6 Características Geoquímicas

Samoilov (1991) compilou 1880 amostras de rochas metamórficas e sedimentares de composição predominantemente carbonática e comparou-as com outras 1400 amostras de carbonatitos, demonstrando que estes últimos podem ser distinguidos como um grupo a partir de características geoquímicas. Em geral, estas características são um enriquecimento em Sr (>700 ppm), Ba (>250 ppm), V (>20 ppm), ETR (incluindo Y)(>500 ppm) e $\Sigma Ce / \Sigma Y > 4$ ($\Sigma Ce = La + Ce + Pr + Nd + Sm + Eu$ / $\Sigma Y = Gd + Tb + Dy + Ho + Er + Yb + Lu + Y$).

2.2.1.6.1 Geoquímica de Isótopos Estáveis (C-O) em carbonatitos

Considerando a importância dos dados isotópicos na elucidação da gênese dos carbonatitos, Keller & Hoefs (1995) contribuíram nesta discussão ao compilarem os dados disponíveis na literatura de isótopos estáveis de carbono e oxigênio para estas rochas, propondo um campo referente aos carbonatitos ígneos primários derivados do manto (Figura 4). Este campo representaria a composição isotópica primordial dos carbonatitos que não foram afetados por processos secundários.

Figura 4 – Valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ para carbonatitos ígneos primários derivados do manto (setas de Démeny *et al.* 2004).



Fonte: Extraído e modificado de Keller & Hoefs (1995).

Segundo Santos & Clayton (1995), as variações de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em carbonatitos fornecem informações diferentes quanto a evolução magmática (i.e., cristalização fracionada, imiscibilidade de magmas, assimilação das encaixantes) e sua interação com fluidos (i.e., hidrotermais, meteóricos). Como o carbono é menos abundante nas rochas crustais que o oxigênio, não são esperadas grandes variações isotópicas nos isótopos de carbono provenientes de processos de assimilação crustal, a menos que a rocha assimilada seja um calcário, por exemplo. Entretanto, devido à maior abundância de oxigênio, as variações nos isótopos de oxigênio podem fornecer informações importantes quanto a interação do sistema com fluidos.

Démeny *et al.* (2004) indicam que alguns carbonatitos ígneos primários e inalterados podem plotar fora do campo estabelecido devido à heterogeneidade do manto, contaminação crustal ou alteração por estágios tardios. O carbonatitos podem possuir uma certa variação isotópica no decorrer de sua colocação, devido a fase inicial e tardia de cristalização. Este esquema evolucionário pode ser demarcado por uma correlação positiva entre $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, com carbonatitos correspondentes às fases iniciais da cristalização plotando dentro do campo dos carbonatitos ígneos primários, enquanto que as fases tardias são em geral mais enriquecidas em $\delta^{18}\text{O}$ e podem sair do campo esperado para estas rochas. O forte enriquecimento em $\delta^{18}\text{O}$ pode ser atribuído ao fracionamento em um sistema de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-carbonato-silicato}$ durante a cristalização e resfriamento do magma, assim como à assimilação de material crustal (dependendo da magnitude deste enriquecimento). É importante ressaltar que a variação que ocorre através da interação com fluidos depende intimamente da composição isotópica do fluido em questão.

2.2.1.7 Perfis de Alteração

A intensa lixiviação durante o desenvolvimento de perfis de alteração carbonatíticos resulta na concentração de elementos insolúveis e quimicamente inertes (Nb, Zr, REE, Ba, Mn, Fe, Ti, P, V, Sc, etc.). Dependendo das condições e da intensidade, a zona de alteração pode ser dividida em pré-lateríticas e lateríticas, com distintas espessuras e conteúdos de minérios. Os depósitos residuais das fácies pré-lateríticas, formados em condições pobremente alcalinas, neutras, ou fracamente ácidas, são distinguidos por sua espessura que varia entre 40 e 60 metros, composta predominantemente por minerais inalterados dos carbonatitos (magnetita, pirocloro, apatita, etc.). Os carbonatos são removidos quase que totalmente na forma de CaHCO_3 . Os minérios encontrados são em geral friáveis e granulares. As camadas lateríticas são formadas em condições mais ácidas e possuem uma espessura de 200 metros ou mais. Nesta fácies, os minerais primários sofreram completa hidrólise e oxidação, sendo convertidos principalmente em óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Estão presentes também minerais secundários e sulfetos, podendo conter associação de bauxita enriquecida com ETR. Os produtos lateríticos possuem concentrações anormalmente altas de Fe_2O_3 (50%-70%) e MnO (3%-15%), duas ou até três vezes maiores que as encontradas nas fácies pré-lateríticas

(KRAVCHENKO *et al.*, 1988).

2.2.1.8 Depósitos Minerais Associados

Os depósitos associados a carbonatitos podem ser subdivididos em magmáticos e metassomáticos. Os depósitos magmáticos são formados através de processos associados com a cristalização dos carbonatitos, enquanto que os depósitos metassomáticos formam-se pela reação dos fluidos liberados pelo magma carbonatítico com as encaixantes (RICHARDSON & BIRKETT, 1996).

Os complexos carbonatíticos e em alguns casos as respectivas zonas de fenitização e de enriquecimento supergênico, são hospedeiros favoráveis de minerais metálicos e industriais. Atualmente, depósitos relacionados a carbonatitos representam grande parte dos recursos de terras raras leves e nióbio. O corpo de minério de Bayan Obo (China) está associado a diques carbonatíticos e constitui o maior depósito de ETR conhecido, possuindo uma reserva estimada em 37 milhões de toneladas de óxidos de Elementos Terras Raras (MÖLLER, 1989).

Nos termos dos ETR, a mineralização tende a concentrar-se em fases como ferrocarbonatitos e cálcio carbonatitos inalteradas pelo intemperismo. Similarmente, os depósitos de nióbio podem fazer parte da rocha propriamente dita, em rochas alcalinas associadas a carbonatitos, zonas fenitizadas e/ou regolito sobrejacente. Depósitos de vermiculita e flogopita estão hospedados predominantemente em rochas máficas ou ultramáficas relacionadas ao sistema carbonatítico. Grande parte dos depósitos de apatita, relacionados a carbonatitos atualmente explorados, foram enriquecidos pelo intemperismo. Outros materiais produzidos pelos carbonatitos e rochas associadas são: ferro, fluorita, carbonatos para construção civil e sodalita para uso ornamental. Alguns carbonatitos como o de Tapira, no Brasil, representam grandes reservas de titânio (SIMANDL, 2015).

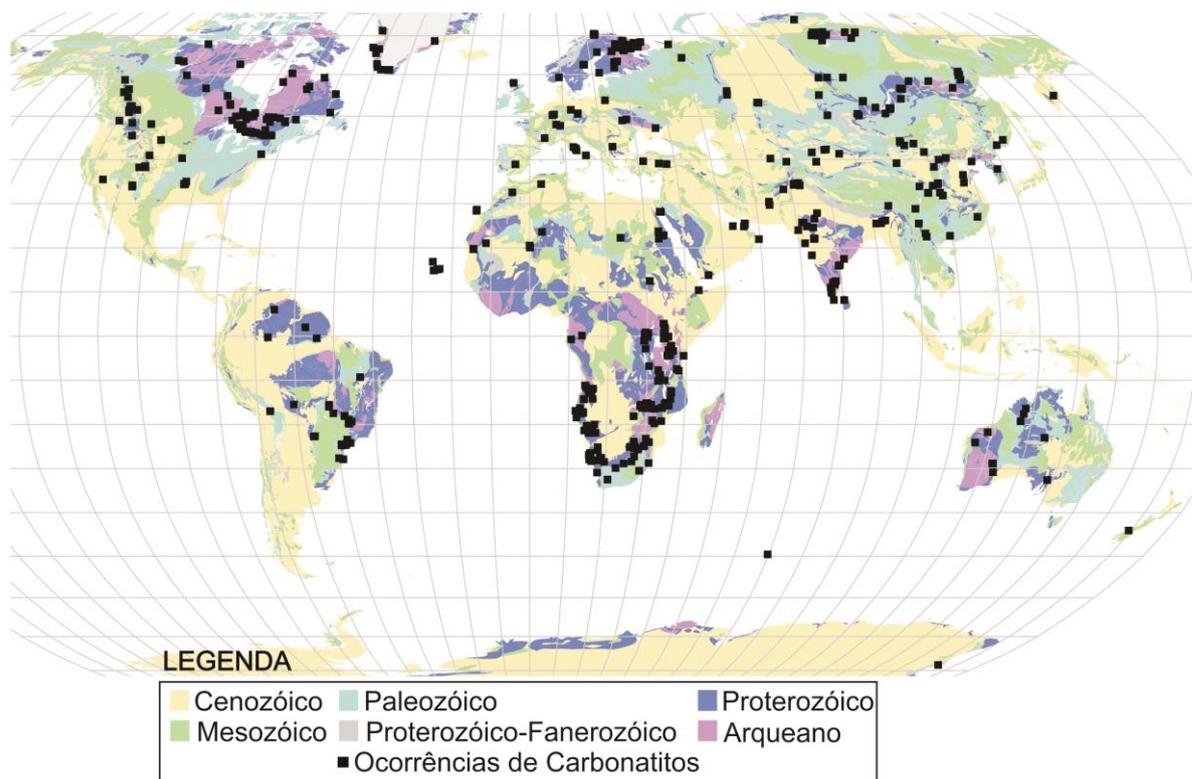
A concentração de ETR no magma pode ser explicada pela hipótese proposta por Verplanck & Van Gosen (2011) que sugere que a fonte dos ETR está no magma inicial, e a medida que este magma evolui, resfriando, despressurizando e cristalizando, ocorre um maior enriquecimento em ETR.

2.2.1.9 Cenário Mundial dos Carbonatitos

Segundo os dados compilados por Wooley e Kjarsgaard (2008), há 527

ocorrências de carbonatitos ao redor do mundo (Figura 5). Entretanto, sob a luz de novas descobertas este número tende a ser maior atualmente. Segundo estes autores, a maior parte das ocorrências de carbonatitos concentra-se no continente africano e somente 5,5% destas encontram-se na América do Sul. De forma genérica, há uma aparente concentração espacial de carbonatitos em áreas cratônicas pré-cambrianas, como observado na África, Américas, Austrália e Rússia.

Figura 5 – Distribuição dos carbonatitos ao redor do mundo.



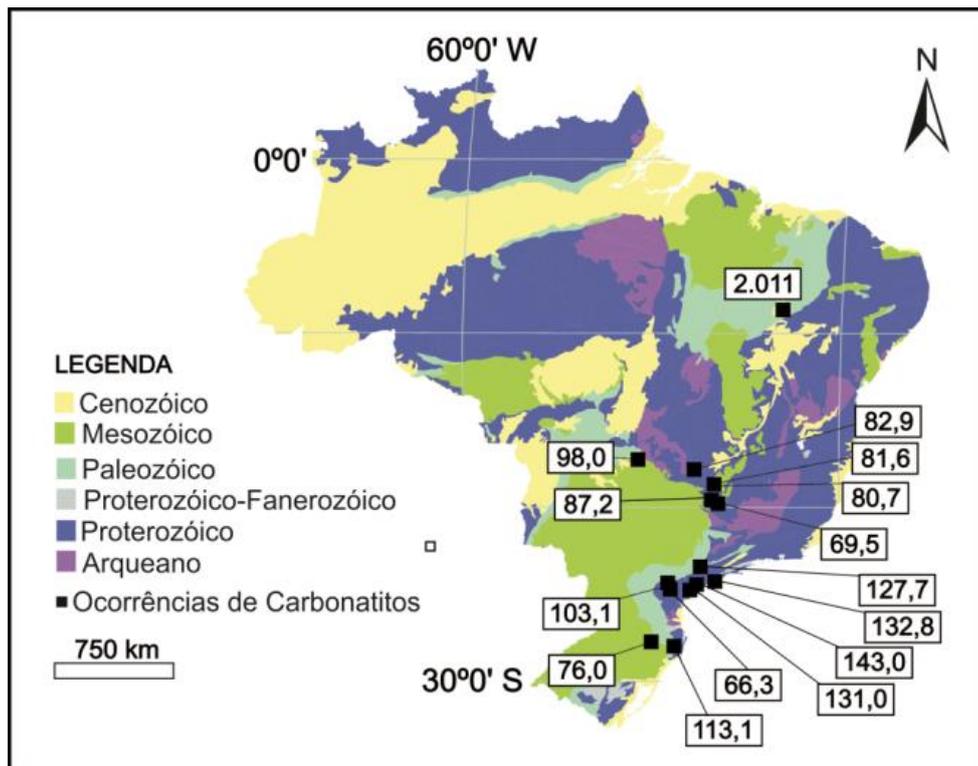
Fonte: Extraído e Modificado de Wooley e Kjarsgaard (2008).

Quanto à temporalidade, a distribuição dos carbonatitos parece possuir um padrão que indica um aumento progressivo da abundância destas rochas com o decréscimo da idade. Segundo o modelo proposto por Veizer *et al.* (1992), a explicação deste padrão residiria na interação de dois processos principais: eventos orogênicos e erosão. A orogênese é necessária para criar os condutos pelos quais o magma carbonatítico possa ascender, enquanto que a erosão subsequente controlaria a probabilidade de preservação destas ocorrências. Portanto, o aparente aumento da atividade de magmas carbonatíticos ao longo do tempo refletiria somente uma questão de preservação.

2.2.1.9.1 Cenário Brasileiro dos Carbonatitos

No Brasil, ocorrem carbonatitos de idades de 66,3 a 2.011 Ma, com uma concentração espacial na metade sul do país (Figura 6), associados a grandes lineamentos. Os carbonatitos de idade entre 145 e 127 milhões de ano estariam, segundo Ernst & Bell (2010), ligados à pluma de Tristão da Cunha. Segundo o modelo proposto por estes autores, o imenso magmatismo basáltico e os carbonatitos estariam relacionados ao mesmo processo, entretanto, difeririam quanto à profundidade e grau da fusão. Temperaturas relativamente baixas, com graus de fusões baixos poderiam gerar magmas carbonatíticos, enquanto que o aumento progressivo da fusão geraria líquidos cada vez mais silicatados, incluindo lamprófiros, kimberlitos até que finalmente, sob graus de fusões ainda maiores, os basaltos.

Figura 6 – Distribuição espacial dos carbonatitos, com suas respectivas idades (Ma).



Fonte: Extraído e Modificado de Wooley e Kjarsgaard (2008).

Diversos carbonatitos brasileiros possuem potencial metalogenético. No cráton Amazônico temos carbonatito Seis Lagos (Amazonas), com reservas estimadas em 2,898 bilhões de toneladas de Nb₂O₅ com 2,81%. No cráton São Francisco, encontra-se o carbonatito de Angico dos Dias (Bahia), com reservas de

aproximadamente 15 milhões de toneladas de P_2O_5 com 15,4%. Outros importantes depósitos de fosfato associados a carbonatitos, são o de Jacupiranga (São Paulo) e Catalão (Goiás)(DARDENNE & SCHOBENHAUS, 2001).

2.2.2 Os Elementos Terras Raras

Os ETR, como citado em Verplanck & Van Gosen (2011) e Lima (2012), são definidos como os elementos do lantânio ao lutécio (número atômico 57 a 71) em conjunto com o ítrio (número atômico 39). Os elementos do lantânio ao gadolínio são chamados de Elementos Terras Raras Leves (ETRL), enquanto que os elementos do térbio ao lutécio, assim como o ítrio, são denominados Elementos Terras Raras Pesadas (ETRP). Apesar de o ítrio ser mais leve que os ETR, ele é normalmente incluído com os ETRP devido à ocorrência de associações químicas e físicas em depósitos naturais. Portanto, neste trabalho o ítrio será sempre englobado ao grupo das ETRP.

De maneira geral, os ETR possuem propriedades geoquímicas similares, entretanto algumas diferenças de comportamento podem ocorrer devido ao fato de que com o aumento do número atômico há uma diminuição constante do raio iônico. Os ETR formam íons estáveis com valência 3^+ , entretanto o cério e o európio podem ser encontrados com outros estados de oxidação, o cério pode apresentar-se como 4^+ e o európio como 2^+ .

Os ETR não são exatamente raros como o nome sugere uma vez que correspondem, em peso, a aproximadamente 0,02% da crosta superior; são mais abundantes que o ouro (4 ppb), prata (70 ppb) e urânio (2 ppm), por exemplo. Não obstante, depósitos econômicos de ETR são incomuns. Os ETR são mais abundantes em rochas alcalinas, carbonatíticas e ácidas, concentrando-se principalmente em minerais formadores de rocha como substitutos para cátions litófilos (MÖLLER, 1989; VERPLANCK & VAN GOSEN, 2011). Mineralogicamente, os ETR constam em mais de duzentas e cinquenta espécies minerais catalogadas, sendo que as principais são monazita, bastnaesita, xenotima e argilas enriquecidas em ETR por adsorção iônica (LIMA, 2012). A monazita e a bastnaesita são os principais minerais portadores de ETRL, enquanto que a xenotima é a principal fonte de ítrio e ETRP. A partir destes três minerais são extraídos aproximadamente 95% dos Óxidos de Terras Raras (OTR)(CHEPCANOFF, 2006).

Como pontuado por Goonan (2011), atualmente o emprego de ETR na indústria abrange desde catalizadores para refino de petróleo até baterias recarregáveis de veículos híbridos. Mercados maduros, como o de catalizadores e metalurgia, consomem ao redor de 59% dos OTR do mundo, enquanto que os demais 41% são empregados em setores do mercado de alta tecnologia que ainda estão em desenvolvimento, como baterias, cerâmicas e ímãs permanentes.

2.2.2.1 Minerais de Terras Raras hospedados em carbonatitos

É uma característica dos carbonatitos o alto conteúdo de ETR comparados aos demais tipos de rocha. Estas concentrações podem ser suficientemente grandes para produzirem minerais de terras raras e até mesmo alcançar importância comercial. Portanto, um entendimento da mineralogia e petrogênese dos minerais de terras raras encontrados nos carbonatitos possui além de uma importância petrológica, um viés econômico. É típico da maioria dos carbonatitos um enriquecimento em ETRL, com valores de La superiores ao menos com duas ordens de magnitude que de Lu, refletindo uma predominância de minerais ricos nas ETRL – como fluocarbonatos, bastnäsita-(Ce), parisita-(Ce) e synchysita-(Ce); o carbonato hidratado aneylita e o fosfato monazita-(Ce) (WALL & MARIANO, 1996).

O conceito de distintos “estágios” do magma é importante se considera a abundância de ETR nos carbonatitos: quando uma variedade de carbonatitos é encontrada, as sequências mais tardias tendem a concentrar os maiores níveis de ETR e portanto a maior abundância de minerais de terras raras. Estes carbonatitos “tardios” são normalmente os ferrocronatitos e segundo Le Bas (1989), conforme citado por Wall & Mariano (1996), podem possuir características texturais tanto ígneas quanto hidrotermais e conter minerais como bastnäsita-Ce e monazita-Ce acompanhadas por barita, fluorita e mineralização de U-Th associada. Os carbonatitos “precoces” são predominantemente cálcio e magnesiocarbonatitos, onde os ETR estão concentrados nos minerais formadores de rocha como apatita e calcita, além nas fases acessórias como perovskita e pirocloro, e até mesmo em monazitas formadas no final da cristalização da apatita. Portanto, a tendência dos minerais de terras raras se formarem nos estágios finais da cristalização de carbonatitos leva a problemas de interpretação referentes ao modo de formação destes minerais: muitas vezes não fica claro se estes foram formados a partir do

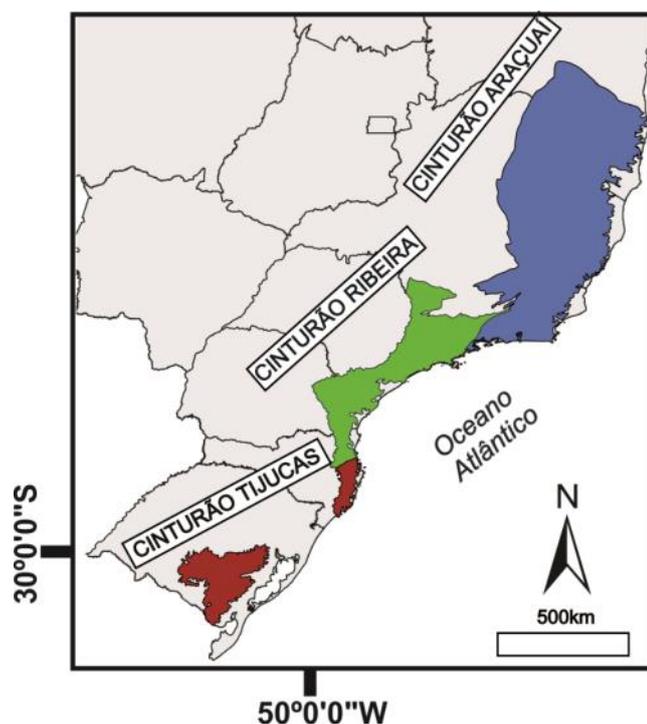
magma carbonatítico ou por soluções hidrotermais. A presença de um mineral específico de terras raras não serve como um indicador de seu ambiente de formação, já que a maioria dos minerais de terras raras pode precipitar sob uma ampla gama de condições, como por exemplo, a monazita que pode ser encontrada em ambientes magmáticos, hidrotermais e supergênicos (WALL & MARIANO, 1996).

2.3 Contexto Geológico Regional

2.3.1 Sistema Orogênico Mantiqueira

O Sistema Orogênico Mantiqueira corresponde a uma faixa de cerca de 3000km que inicia-se no sul da Bahia e estende-se até o Uruguai, possuindo na região do Rio Grande do Sul aproximadamente 200km de largura. Subdividi-se em três porções principais, correspondentes a cinturões orogênicos distintos: (i) Araçuaí na porção setentrional (ii) Ribeira na porção central e (iii) Tijucas na porção meridional. O Sistema Mantiqueira representa o Escudo Atlântico, denominando-se Escudo-sul-rio-grandense na porção aflorante no Rio Grande do Sul (Figura 7) (HASUI, 2012).

Figura 7 – Divisão do Sistema Orogênico Mantiqueira, destacando-se a localização dos três cinturões orogênicos.



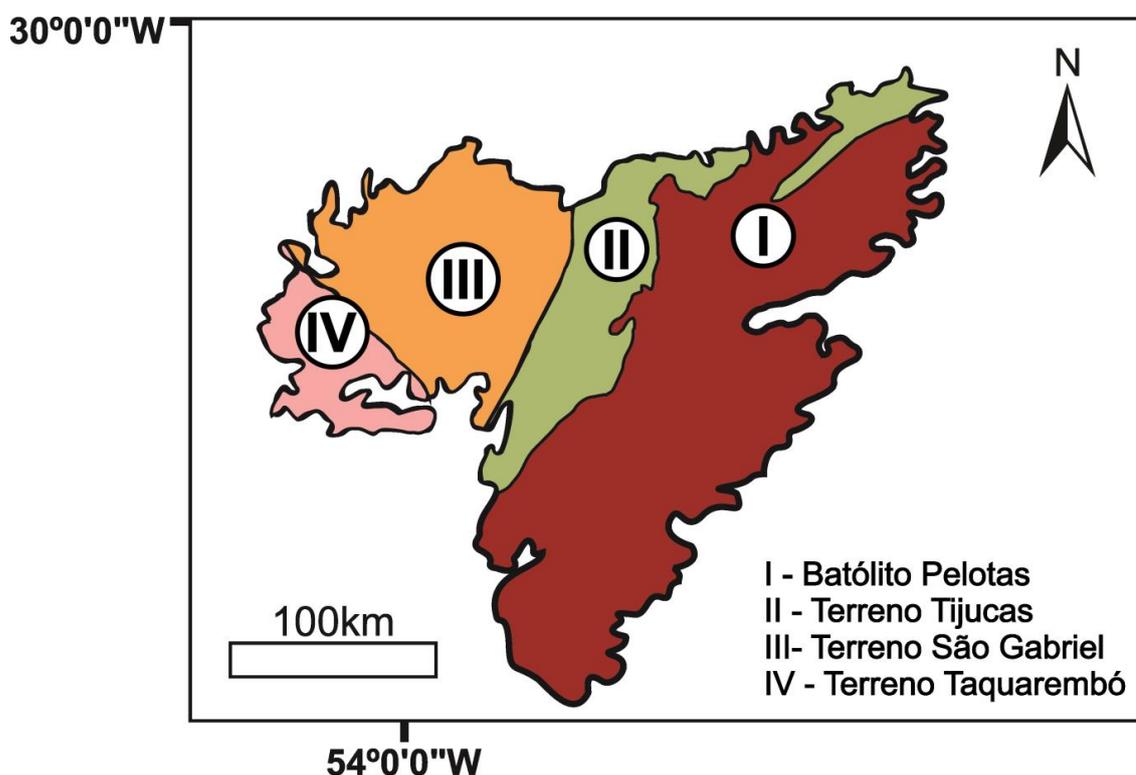
Fonte: Modificado de HASUI, 2012.

2.4 Contexto Geológico Local

2.4.1 Escudo Sul-rio-grandense (ESrg)

O ESrg constitui a porção meridional da Província Mantiqueira (ALMEIDA *et al.*, 1976), que demarca a ocorrência de dois ciclos orogênicos principais, o Transamazônico (Paleoproterozóico) e o Brasileiro (Neoproterozoico). O ESrg pode ser compartimentado de acordo com seus significados geotectônicos, em quatro porções principais: Terreno Taquarembó, Terreno São Gabriel, Terreno Tijucas e Batólito Pelotas (Figura 8). O Terreno Taquarembó engloba a unidade mais antiga do escudo, o Complexo Granulítico Santa Maria Chico (Neoarqueano).

Figura 8 – Compartimentação do Escudo Sul-rio-grandense.



Fonte: Extraído e modificado de HASUI, 2012.

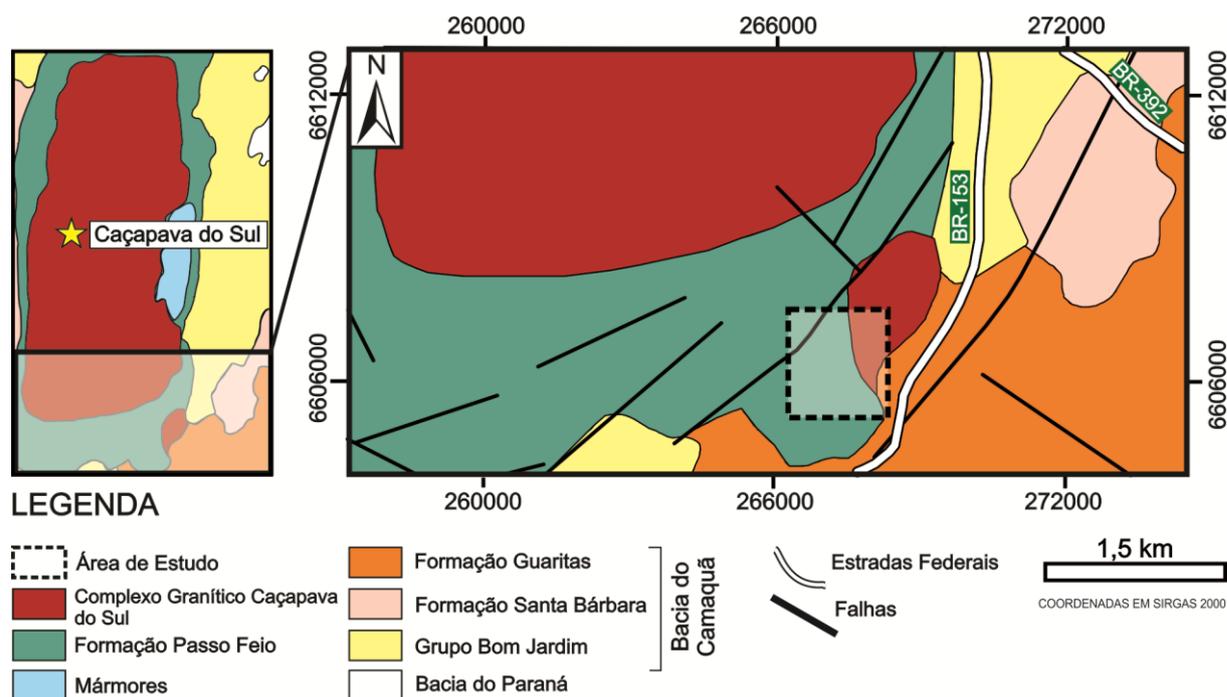
A área de estudo está inserida no Terreno São Gabriel, que representa um prisma acrescionário gerado durante o Neoproterozóico, marcando o desenvolvimento de um arco magmático em uma margem continental. Este terreno delimita-se a sul pela Zona de Cisalhamento do Ibaré, a leste por um sistema de falhas NE-SW paralelos à anomalia magnetométrica de Caçapava do Sul, e a norte encontra-se recoberto pelas rochas sedimentares da Bacia do Paraná (HARTMANN

et. al, 2007; CHEMALE, JR., 2000). Este terreno compreende associações petroectônicas de ambientes de margem passiva e de *back-arc*, sendo composto pelas seguintes unidades, de leste para oeste: Cinturão Passo Feio, Cinturão Bossoroca, Complexo Cambaí e Cinturão Cambaizinho. O Cinturão Passo Feio é composto por rochas metamórficas que circundam o Granito Caçapava do Sul e o Granito Santo Ferreira (HARTMANN *et. al*, 2000). Após a colisão do cráton Rio de La Plata com o Kalahari, depositou-se sobre algumas porções do Terreno São Gabriel a Bacia do Camaquã e houve a intrusão de granitoides cálcio-alcálicos em um contexto pós-colisional – como o próprio Granito Caçapava do Sul. O último evento tectônico registrado no estado corresponde ao Cretáceo, e está representado pelos diques básicos do Grupo São Bento, chaminés da Suíte Alcalina Passo da Capela e a Província kimberlítica de Rosário do Sul.

Em 2013, Rocha *et al.* anunciaram a descoberta dos carbonatitos Picada dos Tocos e Passo Feio nos arredores da cidade de Caçapava do Sul, identificados com auxílio de métodos geofísicos. O carbonatito Picada dos Tocos localiza-se na borda leste do Granito Caçapava do Sul e constitui um corpo alongado segundo a direção N10°E com mergulho de 30° para SE. Ao sul do Granito, os autores caracterizaram o carbonatito Passo Feio como um corpo orientado na direção N30°E, mergulhando 30° para NW (Figura 9), concordantes com relação as rochas metamórficas da Formação Passo Feio. Estudos petrológicos e geoquímicos foram realizados por Cerva-Alves (2017) em ambos os carbonatitos citados acima, caracterizando-os morfológicamente como pertencentes ao tipo linear, devido à ausência de rochas silicatadas associadas. Através do estudo geocronológico em oito zircões com a técnica de ablação a laser acoplada a espectômetro de massa (LA ICP-MS), a autora obteve uma idade para a ocorrência Picada dos Tocos correspondente ao intervalo de $603 \pm 4,5$ m.a., correlacionando-o a um contexto de magmático pós-colisional.

Outras ocorrências de carbonatitos no ESrg foram descobertas pelo Projeto Fosfato Brasil que identificou dois carbonatitos no ESrg, o Três Estradas e o Joca Tavares. O carbonatito Três Estradas está intercalado com rochas metamórficas e possuiria idade mínima do Criogeniano, enquanto que o Joca Tavares intrude as rochas sedimentares do Cerro do Bugio (Eodiocarano) (TONIOLO *et al.*, 2011).

Figura 9 – Mapa Geológico da região sul do Granito Caçapava do Sul.



Fonte: Extraído e modificado de REMUS *et al.* (2000).

2.4.1.1 Formação Passo Feio

A Formação Passo Feio, assim denominada devido à proximidade do arroio homônimo, constitui um pacote de rochas metamórficas com estrutura antiformal mergulhante para noroeste, onde no núcleo encontra-se o Complexo Granítico Caçapava do Sul. A alternância dos tipos litológicos se dá na forma de bandas, semelhante a uma estratificação sedimentar (BITENCOURT, 1983).

Remus *et al.* (2000) define a Formação Passo Feio como uma sucessão vulcanossedimentar metamorfizada predominantemente sob fácies anfíbolito inferior, constituída por ardósias, filitos, xistos pelíticos, xistos grafíticos, mármores, quartzitos, metaconglomerados, rochas cálcio-silicáticas, anfíbolitos, além da ocorrência subordinada de metabasaltos e xistos magnesianos (RIBEIRO *et al.*, 1966; BITENCOURT, 1983). Solani Jr (1986) fornece três idades de K-Ar para este complexo metamórfico: 666 ± 20 m.a. (rocha total – microdiorito), 593 ± 22 m.a. (rocha total – metabasalto) e 556 ± 9 m.a. (muscovita – muscovita quartzito).

2.4.1.2 Complexo Granítico Caçapava do Sul

Segundo Nardi & Bitencourt (1989), o Complexo Granítico Caçapava do Sul é

constituído por rochas de afinidade cálcio-alcálico dispostas em três fácies principais: biotitas granitoides, leucogranitoides e granitoides transicionais que apresentam características intermediárias entre os dois primeiros tipos. Ainda segundo os mesmos autores, este corpo granítico seria sincrônico à fase de deformação M2, sob condições de fácies xisto verde, evidenciada nas encaixantes.

A sudeste do Granito Caçapava do Sul aflora um corpo granítico com formato de elipse denominado por Ribeiro (1970) como Granito Santo Ferreira. Devido às semelhanças com o corpo principal, os autores tratam os granitos Caçapava do Sul e Santo Ferreira como pertencentes à mesma unidade. Remus *et al.* (2000) fornece uma idade SHRIMP de 568 ±8 m.a. para o granito Caçapava do Sul.

2.4.1.3 Bacia do Camaquã

A Bacia do Camaquã é um pacote vulcanossedimentar de idade Ediacarana-Eocambriana (630 – 510 m.a.), que corresponde a um importante registro das etapas de estabilização do Gondwana. A bacia possui cerca de 10.000 metros de espessura e é controlada por falhas de direção NNE. Os altos de Caçapava do Sul e Serra das Encantadas permitem sua subdivisão em Camaquã Ocidental, Central e Oriental. O preenchimento da bacia compõe o Supergrupo Camaquã, que da base para o topo, englobam os grupos Maricá e Bom Jardim, a Formação Acampamento Velho e os grupos Santa Bárbara e Guaritas (ALMEIDA, 2005).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Softwares empregados

Os diagramas geoquímicos foram realizados no software Petrograph de Petrelli *et al.* (2005) enquanto que as análises estatísticas foram elaboradas no *Microsoft Excel 2007*.

3.2 Métodos

3.2.1 Revisão Bibliográfica

O processo de revisão bibliográfica foi constante durante toda a elaboração deste estudo, baseando-se na busca contínua de literatura (artigos, livros, teses de mestrado e doutorado, etc.) relacionada aos carbonatitos e ETR. Deste modo, foi possível elaborar uma visão geral dos carbonatitos ao redor do mundo, assim como

o contexto destas rochas tanto no Brasil quanto no Rio Grande do Sul. Também foi possível situar as ETR e sua importância nestas rochas carbonatíticas, tanto econômica quanto petrogenética.

3.2.2 Pré Campo

3.2.2.1 Análise de Imagens de Satélite

Através do software Google Earth™, obtiveram-se imagens de satélite da área de estudo com a finalidade de identificar previamente a geomorfologia da área de estudo, assim como os melhores acessos e prováveis afloramentos. A observação de imagens de satélite também possibilitou a visualização de mudanças significativas no relevo e da hidrografia que posteriormente auxiliaram na identificação de lineamentos estruturais.

3.2.3 Trabalho de Campo

O trabalho de campo foi realizado em duas campanhas principais. A primeira composta por dois dias, nos quais foram feitos o reconhecimento prévio da área de estudo bem como a identificação de algumas litologias. A segunda campanha de campo foi realizada em quatro dias e destinada ao mapeamento geológico e à amostragem de rocha e solo. Pretende-se ainda realizar uma terceira campanha de campo, de aproximadamente três dias, para complementar o conhecimento geológico da área, revisitando pontos que levantarem algum tipo de questionamento.

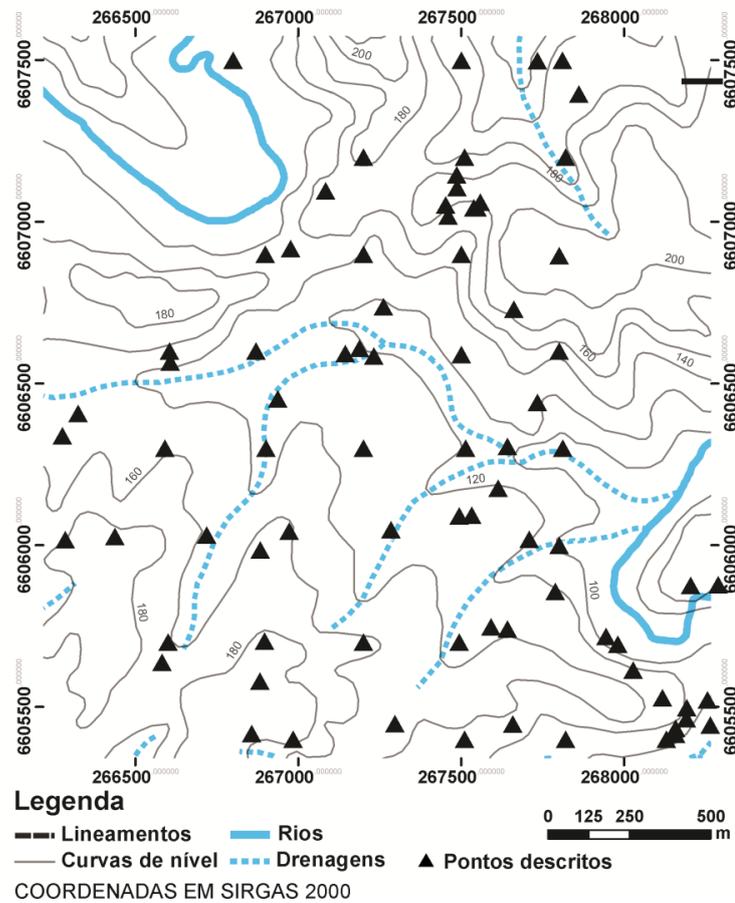
3.2.3.1 Mapeamento Geológico

Para a execução do mapeamento geológico foram utilizadas imagens de satélite, a carta topográfica de Caçapava do Sul (SH.22-Y-A-V-I), GPS, bússola, martelo, lupa de mão e caderneta de campo. A área de estudo possui 4,5km² e foi mapeada em uma escala de 1:20000 através de perfis que totalizaram 87 pontos descritos (Figura 10).

3.2.3.2 Amostragem de Solo

Baseando-se no formato da anomalia geofísica exibida pelo carbonatito Passo Feio, foi elaborada uma malha de amostragem de solo semi-regular na escala de 1:30000 (Figura 11). Os materiais utilizados na amostragem foram o trado manual, enxada, martelo, sacos plásticos para armazenamento da amostra, álcool e lona plástica. Em cada ponto de amostragem foram retiradas duas amostras, correspondentes aos primeiros e últimos centímetros amostrados pelo trado.

Figura 10 – Pontos descritos durante o mapeamento geológico.



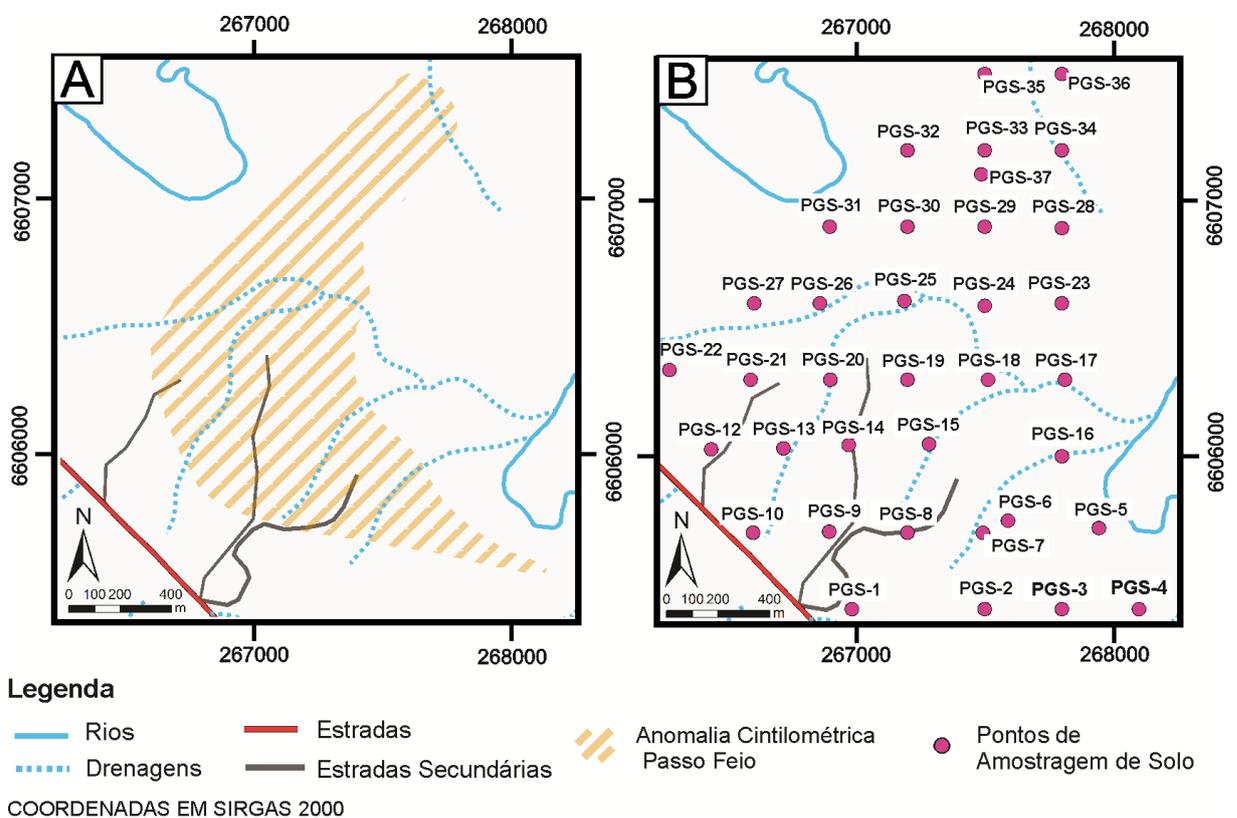
Fonte: Autora.

Primeiramente, retirou-se o horizonte vegetal com a enxada, removendo-se o máximo possível as raízes presentes na superfície. Posteriormente, inseriu-se o trado manual girando manualmente suas hastes e cravando-o no solo até que o bico do amostrador estivesse completamente preenchido. Retirava-se o trado manual, posicionando-o acima de uma lona plástica descartável, na qual a amostra era extraída através de leves marteladas no bico do amostrador. A nomeação da primeira amostragem era feita com o número do ponto e o sufixo A. O trado era novamente inserido, e dependendo da textura do solo, retirava-se mais uma ou duas amostragens. A última amostragem, a partir da qual tornava-se extremamente difícil o aprofundamento da ferramenta no solo, era coletada e nomeada com o sufixo B. Após este procedimento o bico do amostrador era limpo com álcool, e na próxima amostragem utilizava-se uma lona descartável nova, para evitar a contaminação entre as amostras. Durante o processo de amostragem, a textura e coloração do

solo foram anotadas em uma planilha.

Ao fim do processo de amostragem foram coletadas 65 amostras de solo, das quais quatorze foram selecionadas para análise geoquímica total. As amostras escolhidas correspondem à amostragem mais profunda do trado nestes quatorze pontos, representando em média 40cm de profundidade. Esta seleção foi realizada esperando-se identificar a variação composicional do solo com relação às diferentes litologias encontradas na área de estudo.

Figura 11 – A. Formato da anomalia cintilométrica associada ao carbonatito Passo Feio; B. Malha pseudo-regular empregada na amostragem de solo.



Fonte: Autora.

Ao fim do processo de amostragem foram coletadas 65 amostras de solo, das quais quatorze foram selecionadas para análise geoquímica total. As amostras escolhidas correspondem à amostragem mais profunda do trado nestes quatorze pontos, representando em média 40cm de profundidade. Esta seleção foi realizada esperando-se identificar a variação composicional do solo com relação às diferentes litologias encontradas na área de estudo.

3.2.4 Pós Campo

3.2.4.1 Descrição Petrográfica

A descrição petrográfica das amostras foi dividida em duas etapas, a macroscópica e a microscópica. A análise macroscópica foi realizada durante o campo a medida que as amostras de rocha eram coletadas, e efetuou-se com auxílio de lupa de mão com aumento de 20x. A partir da variabilidade textural e mineralógica identificada macroscopicamente, três amostras consideradas representativas foram selecionadas para laminação. Elaboraram-se, por meio de uma empresa particular, quatro lâminas delgadas que foram empregadas na análise microscópica. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Microscopia da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), utilizando-se o microscópio binocular ECLIPSE 50i POL da marca *Nikon*, cujos aumentos variam entre 5 e 50 vezes.

As fotomicrografias foram geradas a partir da inserção de uma câmera em uma das oculares do microscópio, conectando-a ao computador por intermédio de um cabo USB. As fotomicrografias foram capturadas e salvas através do software *ToupView*, após um processo de calibração das escalas das imagens para cada objetiva.

3.2.5 Preparação das amostras para MEV-EDS

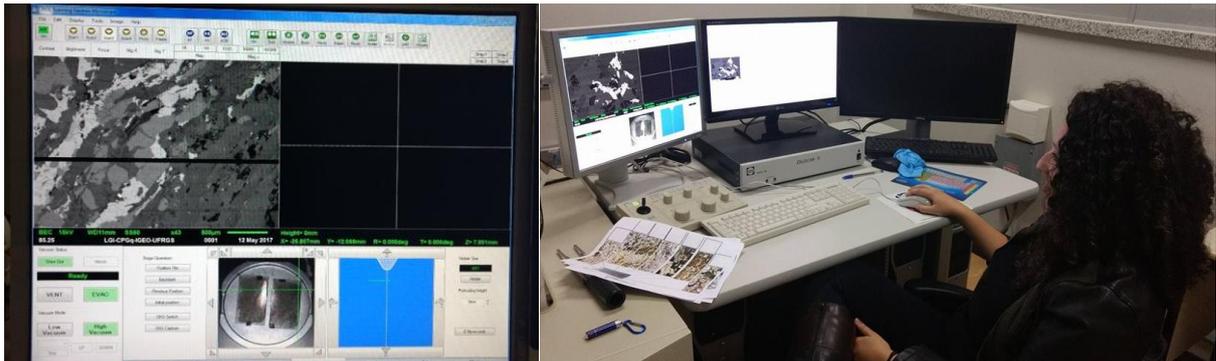
As lâminas delgadas foram polidas no Laboratório de Preparação de Amostras da UFRGS, sendo posteriormente metalizadas, a vácuo, com uma película de ouro ou de carbono – este processo de metalização possibilita a condução de corrente elétrica através da superfície dos minerais. As lâminas PCB – 47A e 5L1 foram metalizadas com ouro, enquanto que as PCB – 5A1 e 5L2 foram metalizadas com carbono. O equipamento utilizado será o *Jeol JSM-580* (Figura 12), pertencente ao Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS.

3.2.6 Preparação das Amostras para Geoquímica

A preparação das amostras de solo para geoquímica iniciou-se com a secagem ao sol durante um período de 5 a 8 horas, dependendo da composição textural – amostras argilosas exigiram tempo maior de secagem do que as arenosas. O passo seguinte foi realizado no Laboratório de Química Geral da UNIPAMPA, onde as amostras foram cominuídas com auxílio de gral e pistilo. Para alcançar a

uniformidade granulométrica, as amostras de solo foram inseridas durante quinze minutos a 300rpm no moinho de ágata do Laboratório de Preparação de Amostras da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (Figura 13).

Figura 12 – À esquerda, a tela de trabalho onde observa-se a imagem de BSB obtida pelo MEV. À direita, o equipamento Jeol JSM-58.



Fonte: Autora.

Figura 13 – À esquerda, o moinho de ágata do Laboratório de Preparação de Amostras da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. À direita, o detalhe dos recipientes onde depositam-se as amostras.



Fonte: Autora.

A preparação das amostras de rocha começou com a fragmentação em pedaços centimétricos, através do uso da marreta. Posteriormente, a com o auxílio

de gral e pistilo, diminuiu-se a granulometria até aproximadamente o tamanho areia. De forma similar às amostras de solo, estas amostras foram inseridas no moinho de ágata durante trinta minutos a 300 rpm até alcançarem a granulometria desejada.

Ao todo, foram preparadas doze amostras de solo e três de rocha para serem enviadas para geoquímica total no laboratório ActLabs, no Canadá. Separou-se uma fração das três amostras de rocha para estudos de isótopos estáveis (carbono e oxigênio) no Delta V, espectômetro de massa de razões isotópicas pertencente ao Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS. A análise de isótopos estáveis foi realizada a partir da reação dos carbonatos com ácido fosfórico à 70°C, utilizando-se do gás bench semiautomático acoplado ao espectômetro Delta V.

3.2.7 Interpretação dos resultados

A partir dos resultados da litoquímica e de isotopia, foram realizados diagramas geoquímicos e cálculos estatísticos através do software Petrograph de Petrelli *et al.* (2005) e *Microsoft Excel 2007*, de modo a esclarecer o comportamento geoquímico das amostras de rocha e solo.

4 Resultados

4.1 Mapeamento Geológico

Na etapa de mapeamento foram catalogados 87 pontos, os quais possibilitaram a elaboração de um mapa geológico na escala 1:20.000 da área de estudo (Figura 14). Foi possível identificar quatro domínios litológicos distintos: o embasamento metamórfico pertencente à Formação Passo Feio, o Granito Santo Ferreira, os depósitos sedimentares da Bacia do Camaquã e o carbonatito Passo Feio.

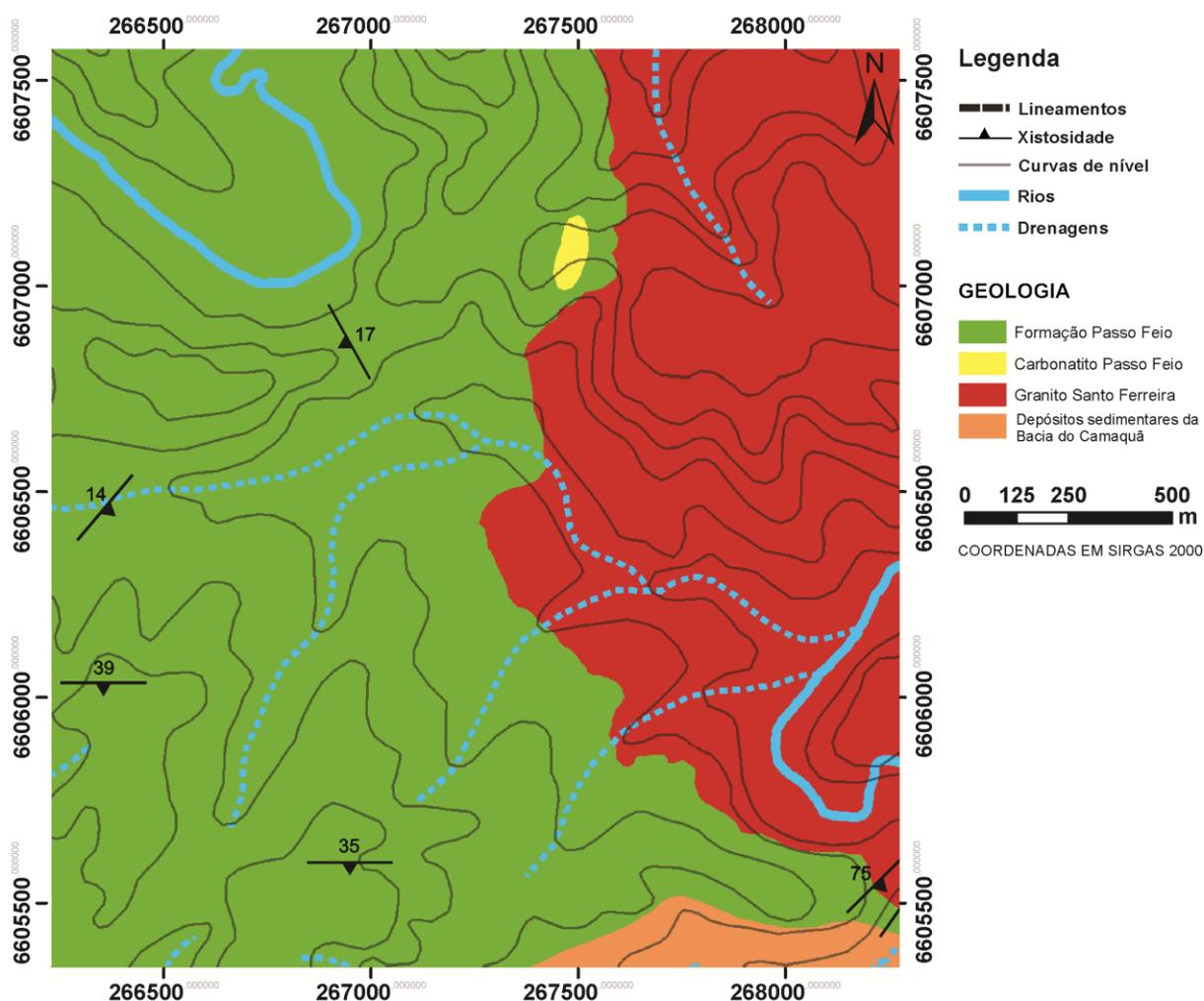
4.1.1 Formação Passo Feio

A Formação Passo Feio recobre a maior parte da área de estudo, aflora principalmente como lajeado e está representada por variedades de mica-xistos e anfibolitos. Os mica-xistos possuem coloração esverdeada e apresentam sedosidade nos planos de foliação. Já os anfibolitos possuem coloração cinza esverdeada, foliação pouco desenvolvida, com cristais de magnetita e anfibólio milimétricos.

4.1.2 Granito Santo Ferreira

O Granito Santo Ferreira ocupa a porção leste da área de estudo, aflorando principalmente em lajeados e campos de matacões. Trata-se de uma rocha leucocrática de composição granítica, com textura fanerítica equigranular média, apresentando por vezes fácies ricas em muscovita ou granada. Em algumas porções manifesta-se marcadamente milonitizado.

Figura 14 – Mapa geológico da área de estudo.



Fonte: Autora.

4.1.3 Depósitos sedimentares da Bacia do Camaquã

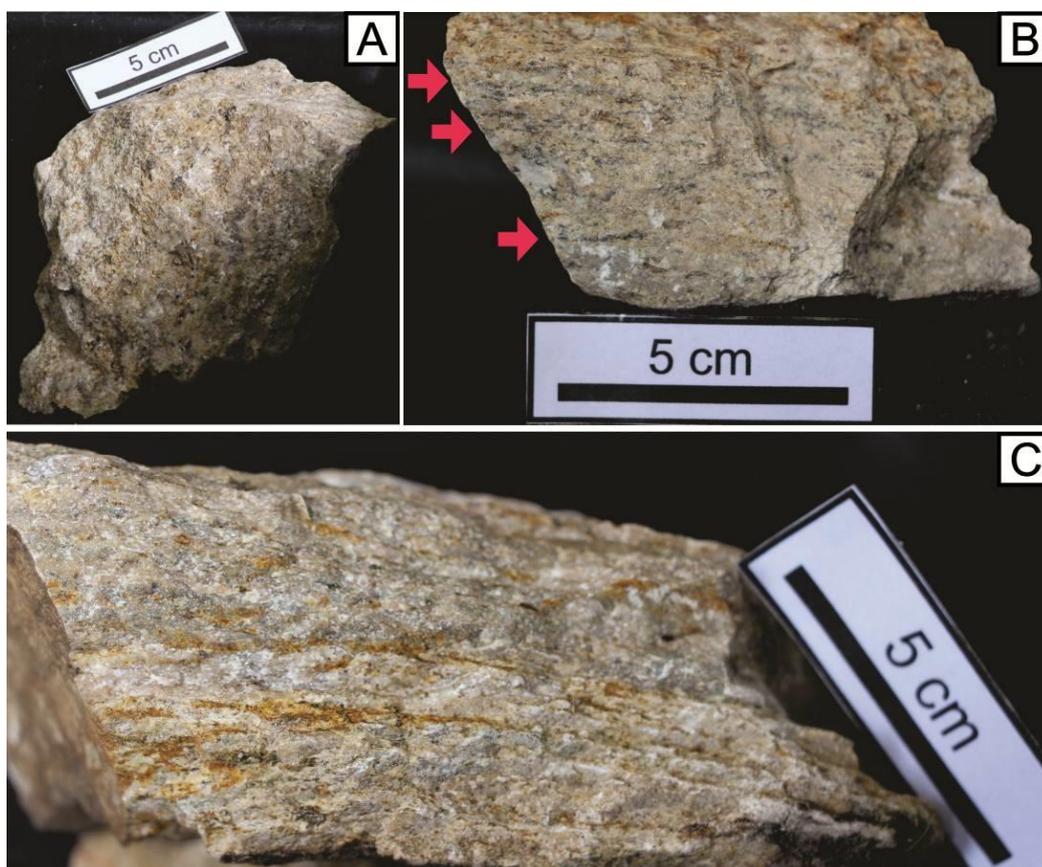
No extremo sul da área de estudo, em lajeados ao redor das drenagens, afloram conglomerados polimíticos pertencentes provavelmente à Formação Santa Bárbara ou Guaritas da Bacia do Camaquã. Estes conglomerados polimíticos possuem clastos angulosos a sub-angulosos, variando entre 2 e 13 cm de tamanho,

rodeados por uma matriz de areia média. A proveniência dos clastos é principalmente de xistos, com rara contribuição granítica.

4.1.4 Carbonatito Passo Feio

O carbonatito Passo Feio aflora de forma escassa em pequenos lajeados concentrados em um raio de 100m na região centro-norte da área de estudo. Trata-se de uma rocha esbranquiçada exibindo textura fanerítica equigranular fina (Figura 15a), apresentando em algumas porções uma foliação pouco desenvolvida (Figura 15c). A olho nu é possível observar a presença de finas camadas (aproximadamente de 2 mm de espessura) contendo maior quantidade de minerais máficos, intercaladas com porções mais ricas em carbonatos (Figura 15b - setas). Devido ao tamanho diminuto dos cristais, este carbonatito pode ser denominado alkivito.

Figura 15 – a) Amostra do carbonatito Passo Feio; (b) Intercalação entre camadas máficas e carbonáticas (setas); (c) Foliação pouco desenvolvida pode ser observada.



Fonte: Autora.

Cabe ressaltar que não foram encontradas evidências de metassomatitos associados ao carbonatito Passo Feio. Devido à sua pouca exposição, o entendimento da sua relação com as encaixantes foi limitado. Portanto seria ideal um estudo através de furos de sondagem para caracterizar o impacto da colocação deste carbonatito, assim como os possíveis fluidos relacionados, nas encaixantes.

4.2 O carbonatito Passo Feio

4.2.1 Petrografia Microscópica

A partir da análise das quatro lâminas delgadas elaboradas, foi possível observar que o carbonatito Passo Feio varia de maciço a fortemente foliado, exibe uma textura porfirítica com cristais de apatitas, flogopitas e tremolitas rodeados por uma massa carbonática. Nota-se a presença de uma leve porosidade, que pode estar ou não preenchida, representando espaços que podem alcançar 0,7 mm de tamanho. Foi possível observar que as camadas máficas que estão intercaladas com níveis carbonáticos, é principalmente composta por tremolitas fortemente orientadas (Figura 16).

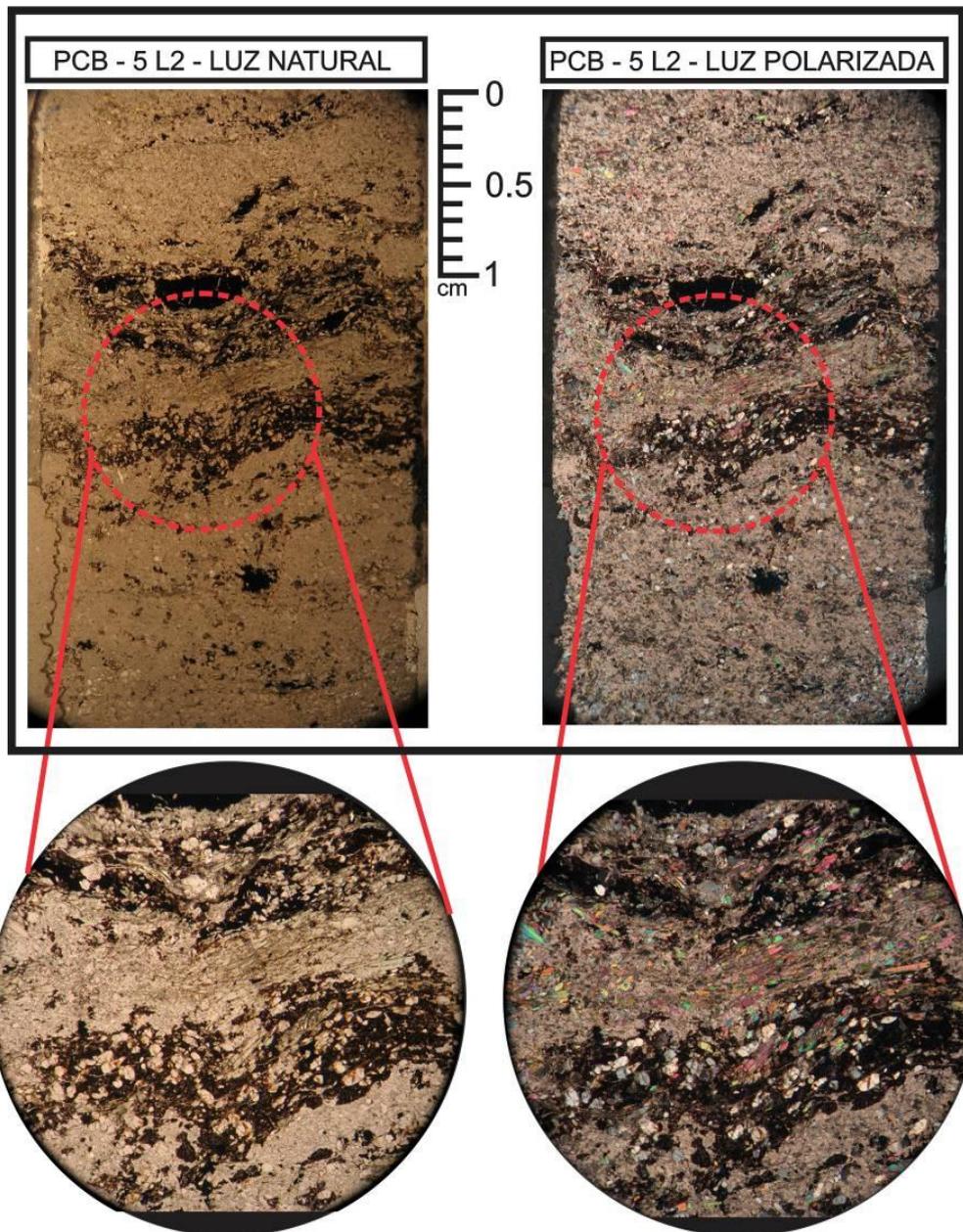
A composição modal do carbonatito Passo Feio (Tabela 2) é dominada pelos minerais carbonáticos, que chegam a alcançar 66% do volume da rocha. Dentro dos demais minerais que o compõem, as apatitas são as que possuem maior representatividade, variando entre 12 e 25%. As tremolitas representam em média 9% da rocha, enquanto que as flogopitas, 6%. A abundância dos opacos varia de acordo com a porosidade, e pode chegar a alcançar 15% da rocha.

Tabela 2 – Composição modal dos principais minerais identificados através do microscópio petrográfico.

Composição Modal (%)	Lâminas			
	PCB - 5L1	PCB-5L2	PCB - 47A	PCB - 5A1
Carbonatos	50	58	59	66
Apatitas	13	12	25	20
Flogopitas	5	9	5	6
Tremolitas	17	11	6	3
Opacos	15	10	5	5

Fonte: Autora

Figura 16 – Intercalação entre os níveis carbonáticos e ricos em tremolitas.

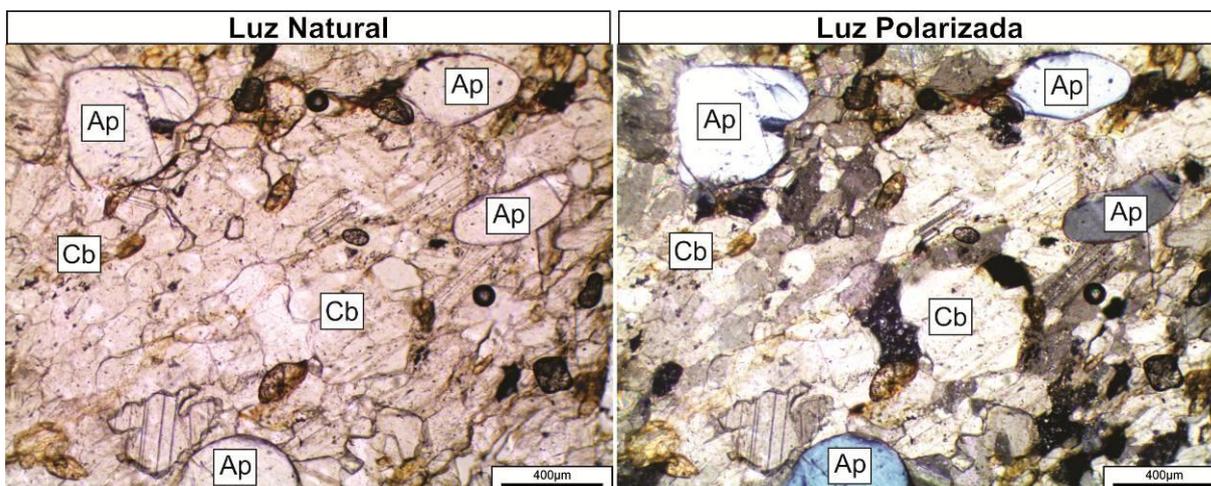


Fonte: Autora.

4.2.1.1 Carbonatos

Os carbonatos comportam-se como uma massa que envolve os demais componentes da assembleia mineralógica, por vezes preenchendo fraturas dos mesmos. Os cristais possuem formato amebóide e variam desde 0,1 a 0,8mm de tamanho, possuindo contatos difusos entre si. Sob a luz natural, são incolores, possuem relevo médio a baixo que se alternam ao girar a platina. Sob luz polarizada, as cores de birrefringência exibem tons pastéis (Figura 17).

Figura 17 – Fotomicrografia de minerais de carbonato rodeando cristais de apatita. Ap=apatita, Cb=carbonatos.



Fonte: Autora.

Através das análises de MEV-EDS foi possível constatar que o mineral carbonatado predominante é a calcita, representando ao redor de 85%, sendo o restante constituído pela variedade dolomita. O teor de MgO encontrado nos carbonatos corresponde em média a 10% da composição, sendo encontrados também FeO, SiO₂, MnO, SrO e ZrO₂ em pequenas quantidades (Tabela 3).

Tabela 3 – Valores de média e amplitude de 33 análises de MEV-EDS realizadas em carbonatos do carbonatito Passo Feio Sul.

Carbonatos	Carbonatos	
	(%)	Média
SiO ₂	n.d. - 5.00	3.576248
MgO	n.d. - 39.666	10.92985
CaO	56.466 - 100	88.09152
FeO	n.d. - 4.390	2.422394
MnO	n.d. - 0.880	0.834961
SrO	n.d. - 6.999	1.730398
ZrO ₂	n.d. - 7.583	5.84421
n = 33		

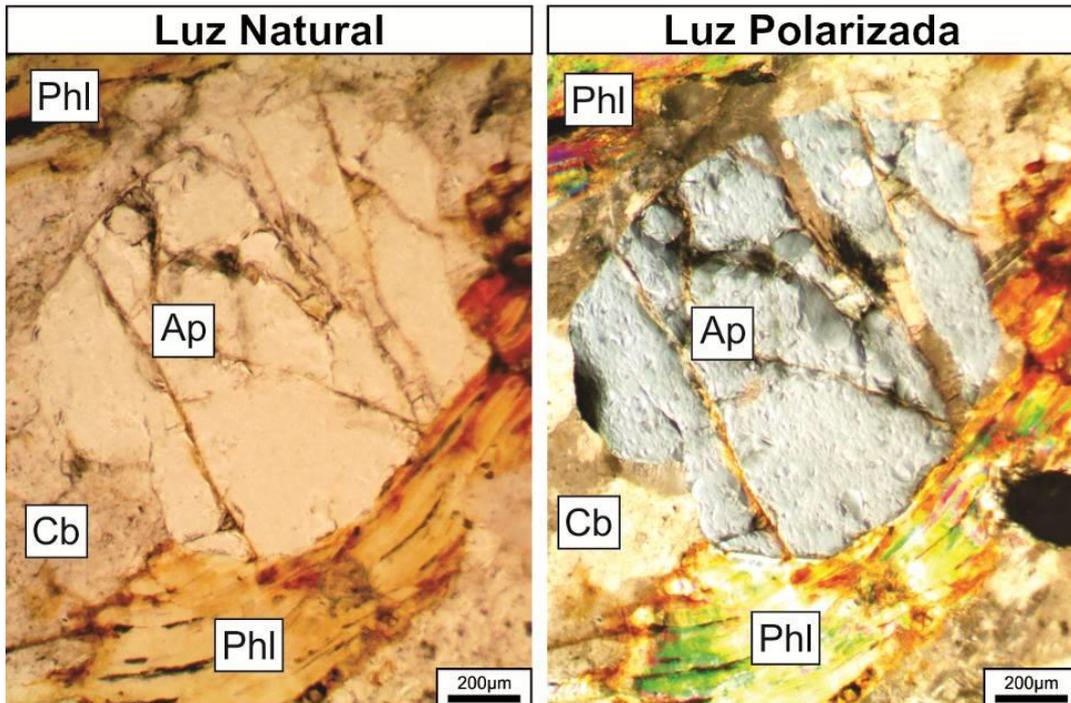
Fonte: Autora.

4.2.1.2 Apatitas

As apatitas apresentam-se como cristais subédricos fraturados, alongados e arredondados, variando de 0,3 a 0,8mm de tamanho (Figura 18). Possuem intenso

fraturamento, regular e preferencialmente em uma direção. Sob luz natural, são incolores e com relevo alto. Sob luz polarizada, apresentam cores de birrefringência de primeira ordem, em geral tons de cinza.

Figura 18 – Fotomicrografia de apatita fraturado e preenchido por carbonato. Ap=apatita, Cb=carbonatos, Phl=flogopita. .



Fonte: Autora

Através do MEV-EDS foram realizadas 41 análises em apatitas, as quais apresentaram uma composição média (Tabela 4) de 39% de P_2O_5 , 60% de CaO e menores porcentagens de Na_2O e FeO (Figura 19).

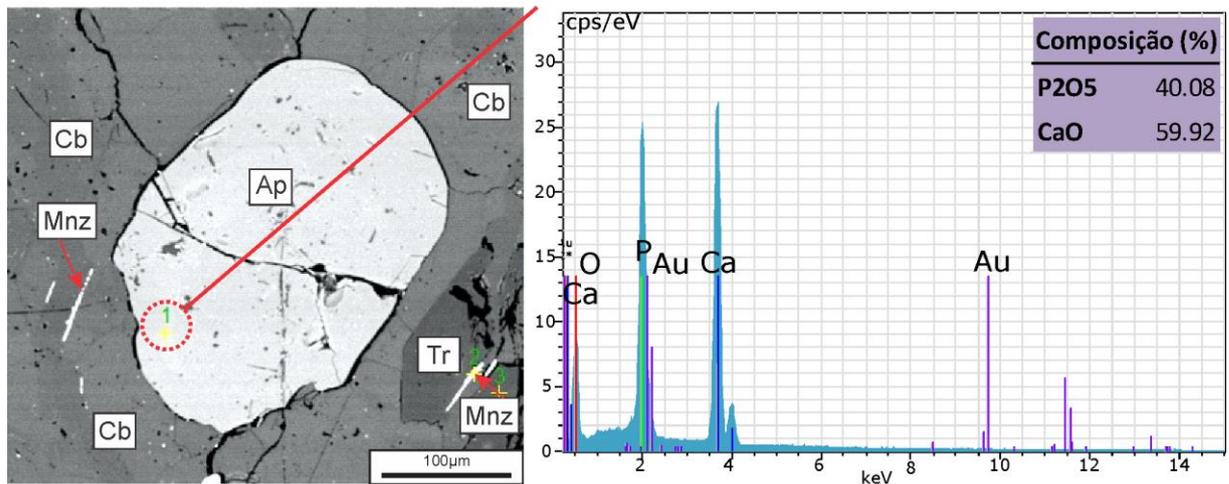
Tabela 4 – Valores de média e amplitude para 41 análises de MEV-EDS realizadas em apatitas do carbonatito Passo Feio.

Apatitas		
(%)	Amplitude	Média
P_2O_5	37.272 - 49.890	39.839
CaO	50.110 - 62.728	60.065
Na_2O	n.d. - 1.409	1.045
FeO	n.d. - 1.171	0.928
n = 41		

Fonte: Autora.

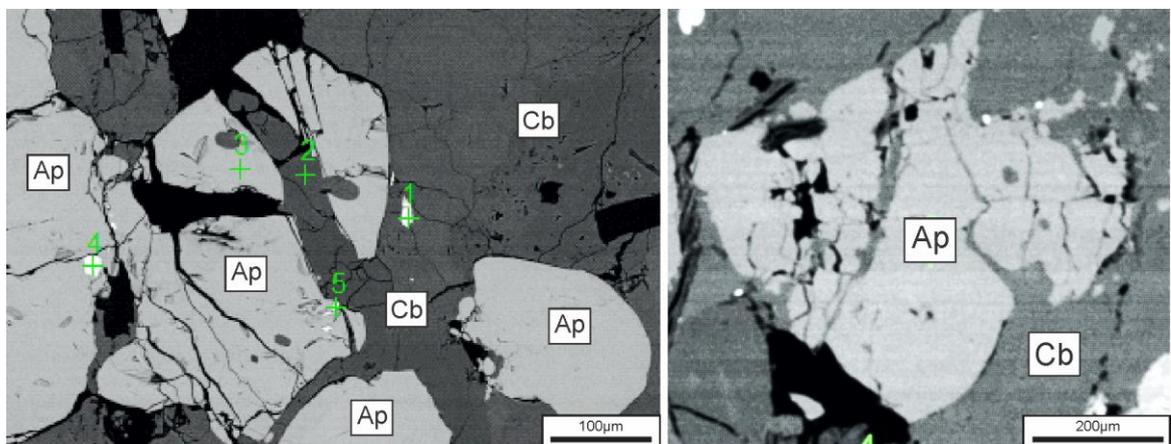
É importante ressaltar que algumas apatitas exibem texturas de reabsorção pela matriz carbonática (Figura 20), e que em nenhuma das análises realizadas foram encontrados indícios de ETR.

Figura 19 – À esquerda, imagem de BSB de apatita. À direita, espectro e análise obtida pelo EDS. Ap=apatita, Cb=carbonatos, Tr=tremolita, Mnz=monazita.



Fonte: Autora.

Figura 20 – Texturas de reabsorção em apatitas. Ap=apatita, Cb=carbonatos.



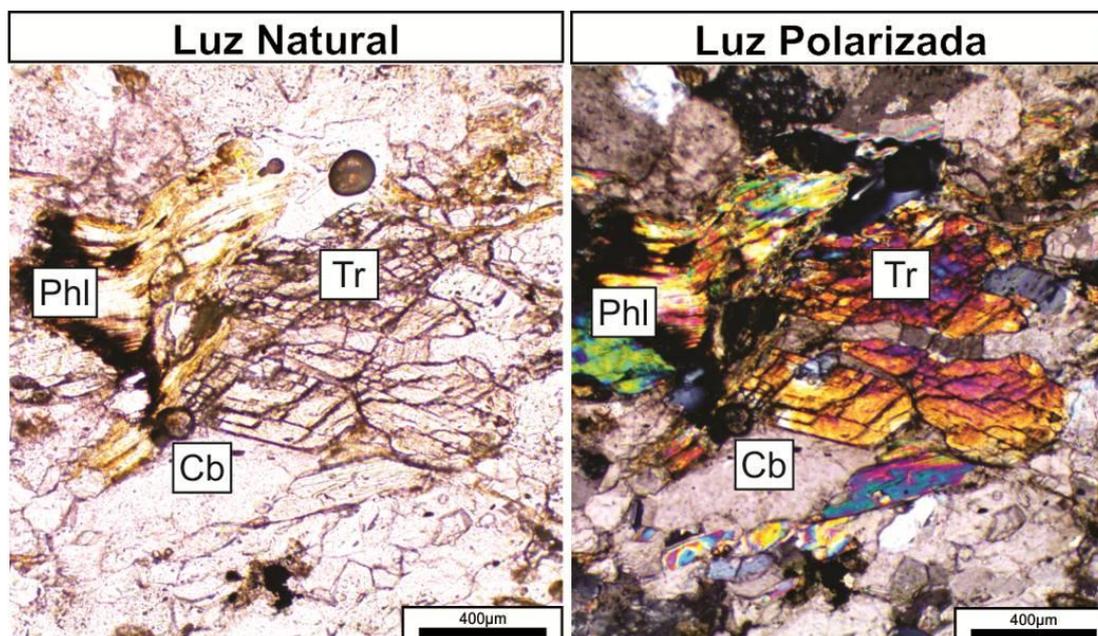
Fonte: Autora

4.2.1.3 Tremolitas

As tremolitas apresentam-se como cristais eudrais a subedrais, variando de 0,4 a 2 mm de tamanho. Nas porções nas quais a rocha possui textura maciça, sua presença é esparsa enquanto que nas porções onde há foliação a tremolita encontra-se em quantidades expressivas, manifestando-se como cristais alongados e orientados. Sob luz natural, exibe relevo alto e coloração verde pálida, levemente

pleocróica. Sob luz polarizada, possuem cores de birrefringência de terceira ordem. Em alguns casos as tremolitas encontram-se intensamente fraturadas (Figura 21).

Figura 21 – Fotomicrografia de tremolita do carbonatito Passo Feio, com fraturas preenchidas por carbonato. Cb=carbonatos, Phl=flogopita, Tr=tremolita.



Fonte: Autora

Através do MEV-EDS foram realizadas 22 análises em tremolitas, as quais apresentaram composições dominadas por SiO₂, MgO e CaO, com menores quantidades de FeO, ZrO₂ e Na₂O (Tabela 5).

Tabela 5 – Valores de média e amplitude para 22 análises de MEV-EDS realizadas em tremolitas do carbonatito Passo Feio.

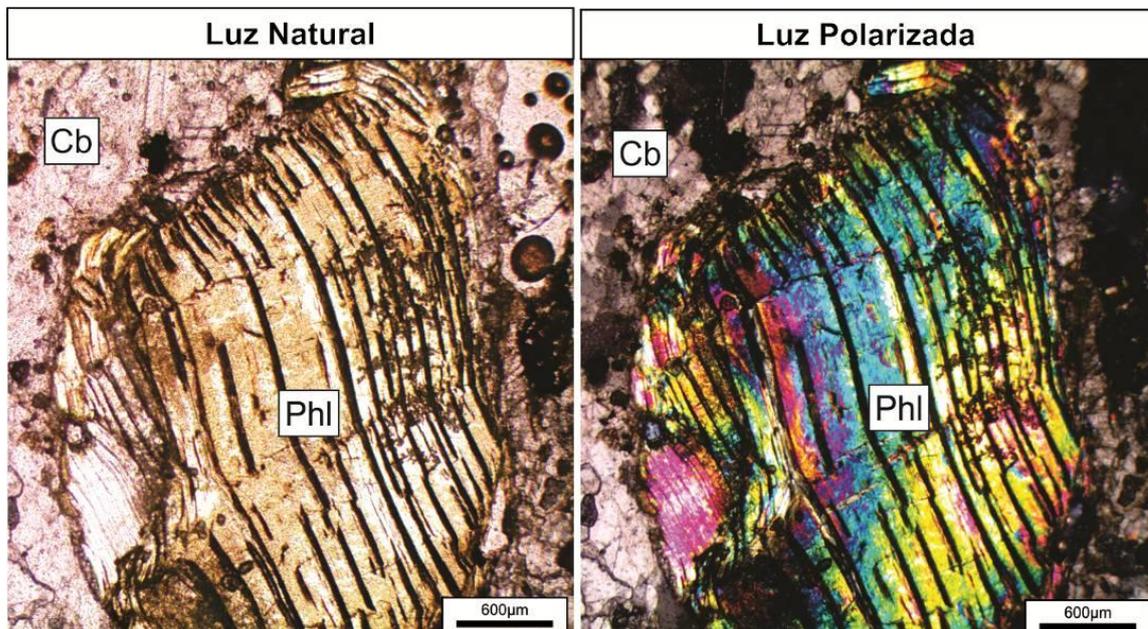
Tremolitas		
(%)	Amplitude	Média
Na₂O	1.226 - 3.494	2.972
MgO	19.788 - 25.302	23.606
Al₂O₃	n.d. - 4.009	3.225
SiO₂	52.235 - 58.048	55.649
CaO	9.306 - 18.255	11.415
FeO	2.172 - 4.939	3.503
ZrO₂	n.d. - 5.089	3.988
n = 22		

Fonte: Autora

4.2.1.4 Flogopitas

As flogopitas manifestam-se como cristais subédricos intensamente deformados e/ou fraturados, que variam de 0,5 a 3 mm de tamanho. Sob luz natural, apresentam relevo médio e coloração amarelo-amarronzada levemente pleocroica. Sob luz polarizada, exibe cores de birrefringência de terceira ordem (Figura 22). Através do MEV-EDS foram realizadas 14 análises em flogopitas, as quais estão constituídas predominantemente por SiO₂, MgO, Al₂O₃, com menores e variáveis proporções de ZrO₂, FeO, CaO, K₂O e TiO₂ (Tabela 6).

Figura 22 – Fotomicrografia de flogopita do carbonatito Passo Feio. Cb=carbonatos, Phl=flogopita.



Fonte: Autora

Tabela 6 – Valores de média e amplitude para 14 análises de MEV-EDS realizadas em flogopitas do carbonatito Passo Feio.

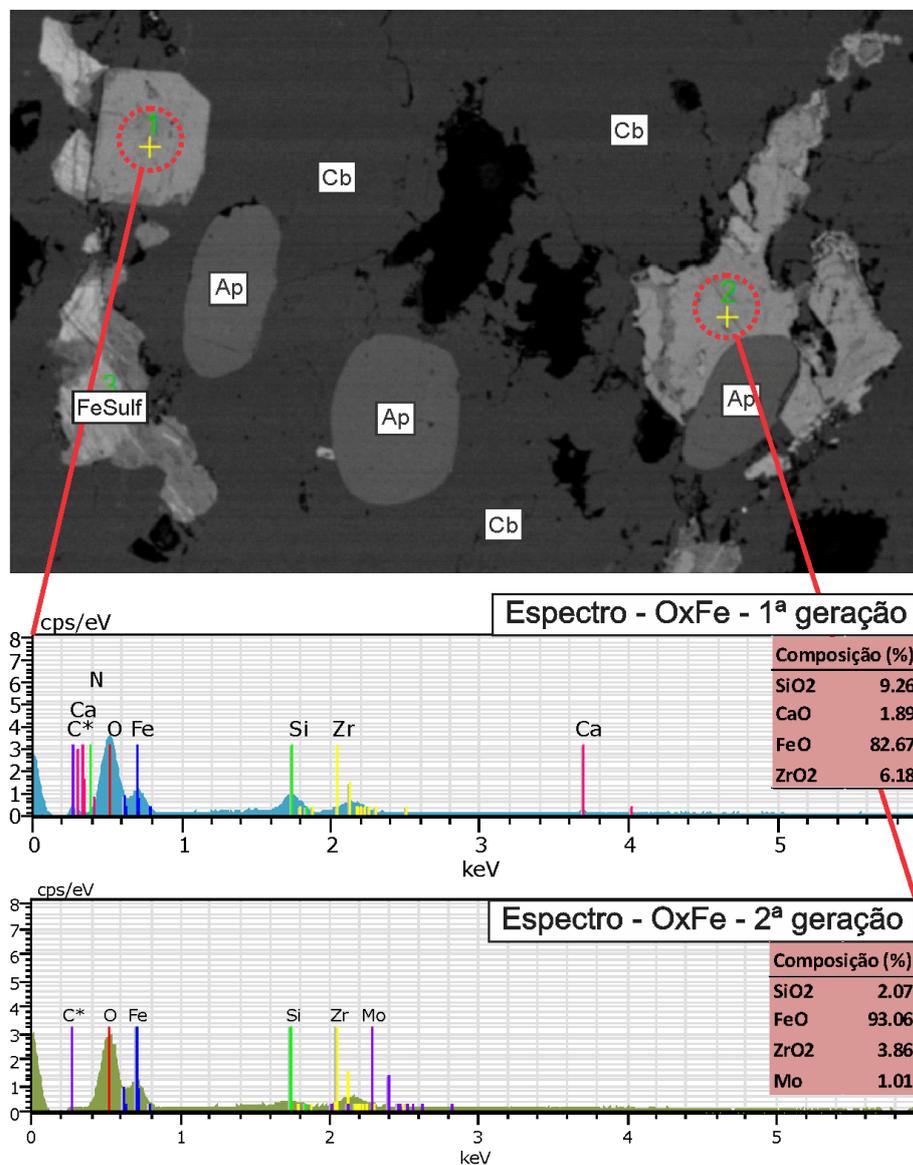
Flogopitas					
(%)	Amplitude	Média	(%)	Amplitude	Média
MgO	25.610 - 37.002	30.579	CaO	n.d - 6.270	3.99
Al₂O₃	11.198 - 18.429	13.901	TiO₂	n.d. - 1.036	1.004
SiO₂	42.740 - 47.227	45.599	FeO	2.792 - 7.455	5.279
K₂O	n.d. - 1.276	1.276	ZrO₂	n.d. - 5.850	5.85
n = 14					

Fonte: Autora

4.2.1.5 Minerais opacos

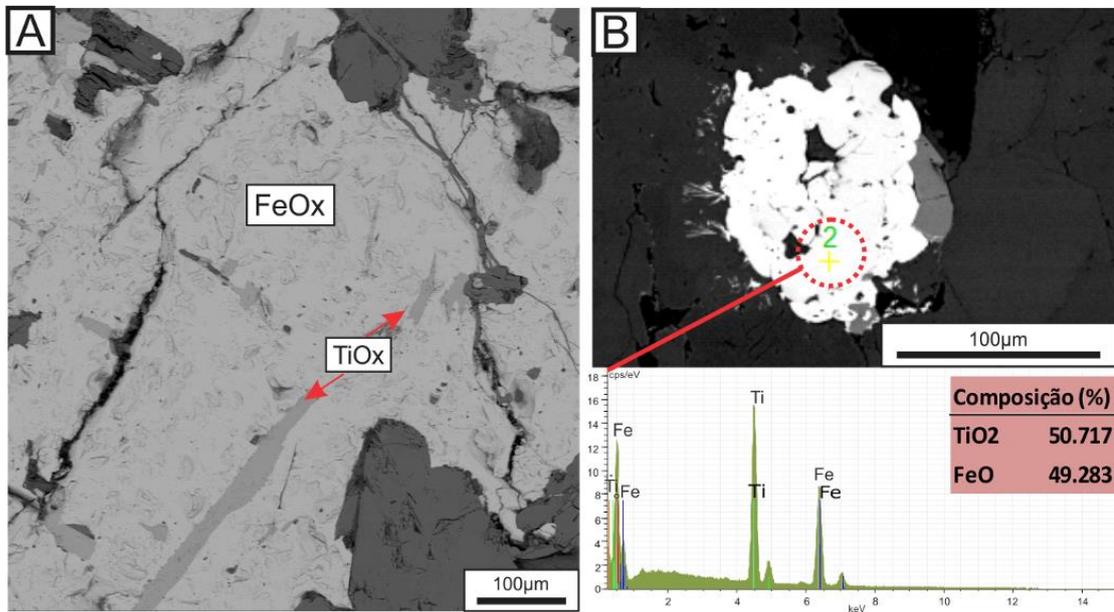
Através das análises de MEV-EDS foi possível identificar que 97% dos minerais opacos representam óxidos de Fe-Ti, enquanto que os demais constituem sulfetos de ferro e sulfatos de bário. Os óxidos de ferro podem ser separados em pelo menos duas gerações distintas: a primeira, com formato euédrico e envolta pela massa carbonática, a segunda, de aspecto brechado e que preenche a porosidade da rocha (Figura 23). Os óxidos de titânio estariam associados a esta segunda geração de óxidos de ferro (Figura 24a).

Figura 23 – Imagem de BSB ilustrando as duas gerações de óxidos de ferro. Ap=apatita, Cb=carbonatos, FeSulf=sulfeto de ferro.



Fonte: Autora.

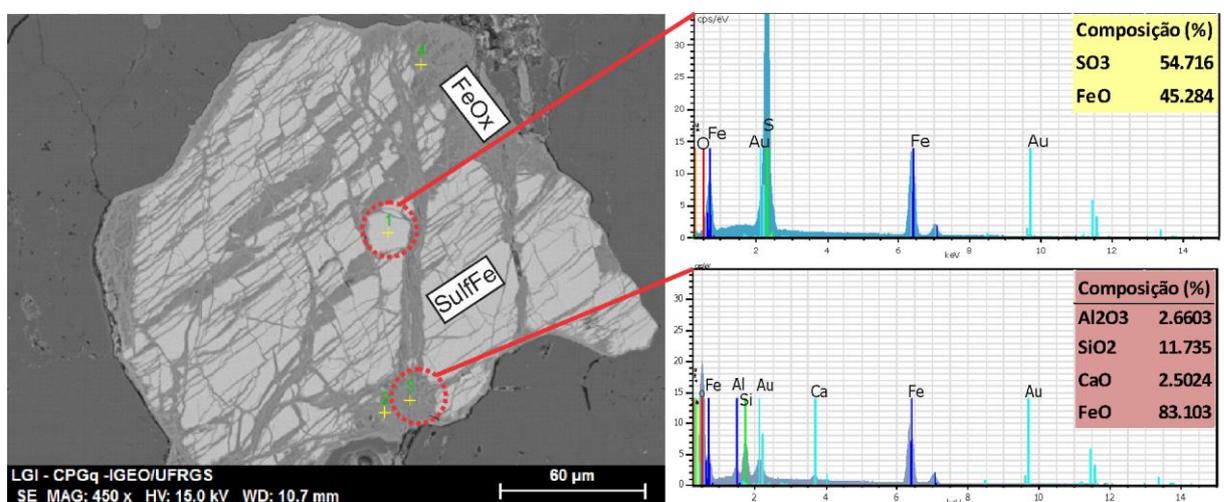
Figura 24 – (a) Imagem de BSB representando a associação dos óxidos de Fe-Ti; (b) Análise de EDS de óxido de Ti do carbonatito Passo Feio. FeOx=óxido de ferro, TiOx=óxido de titânio.



Fonte: Autora.

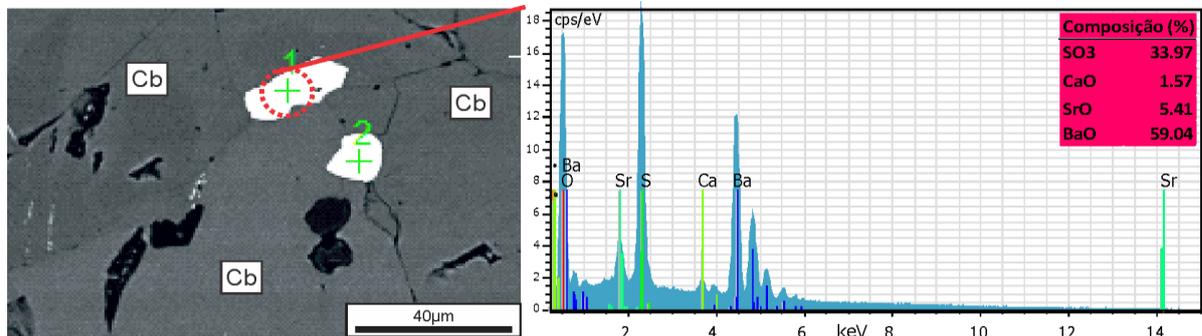
Os sulfetos de ferro identificados ocorrem sempre associados aos óxidos de ferro, apresentando texturas de reação características (Figura 25). E assim como os sulfatos de bário, ocorrem preenchendo a porosidade da rocha (Figura 26).

Figura 25 – Imagem de BSB e análise de EDS ilustrando a interação entre os sulfetos de ferro (sulfFe) e os óxidos de ferro (FeOx).



Fonte: Autora.

Figura 26 – Imagem de BSB de sulfatos de bário do carbonatito Passo Feio. Cb=carbonatos.



Fonte: Autora.

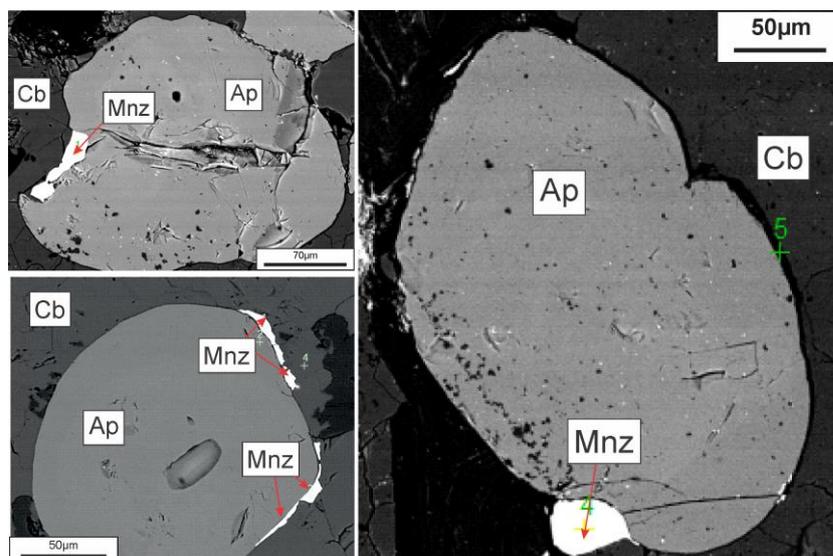
4.2.1.6 Minerais Acessórios

Os minerais acessórios descritos abaixo representam menos de 5% do volume da rocha e foram identificados através das análises de MEV-EDS, não sendo possível distingui-los pela petrografia por microscópio convencional.

4.2.1.6.1 Monazitas-(Ce)

As monazitas ocorrem como agregados de cerca de 40µm de tamanho, preenchendo espaços ou rodeando as apatitas (Figura 27). Através das análises de MEV-EDS foi possível observar que as monazitas possuem uma importante concentração de ETRL, em especial Ce, La e Nd (Tabela 7; Figura 28).

Figura 27 – Imagem de BSB de monazitas-(Ce) encontradas no carbonatito Passo Feio. Ap=apatita, Cb=carbonatos, Mnz=monazita.



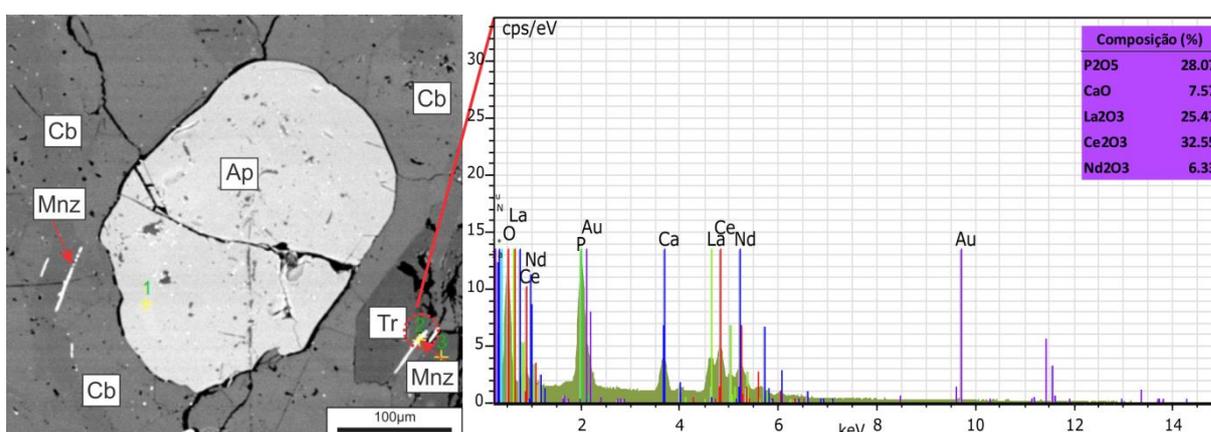
Fonte: Autora.

Tabela 7 – Valores de média e amplitude para 35 análises de MEV-EDS realizadas em monazitas do carbonatito Passo Feio.

Monazitas - (Ce)		
(%)	Amplitude	Média
Al ₂ O ₃	n.d. - 1.528	1.289
SiO ₂	n.d. - 3.169	3.011
P ₂ O ₅	21.096 - 33.241	29.155
CaO	n.d. - 44.031	3.526
TiO ₂	n.d. - 11.6	11.6
FeO	n.d. - 2.756	2.756
La ₂ O ₃	23.253 - 32.805	29.056
Ce ₂ O ₃	8.217 - 37.769	34.314
Nd ₂ O ₃	n.d. - 8.193	6.41
Gd ₂ O ₃	n.d. - 1.038	1.038
n = 35		

Fonte: Autora.

Figura 28 – Análise de EDS de monazita-(Ce). Ap=apatita, Cb=carbonatos, Tr=tremolita, Mnz=monazita.

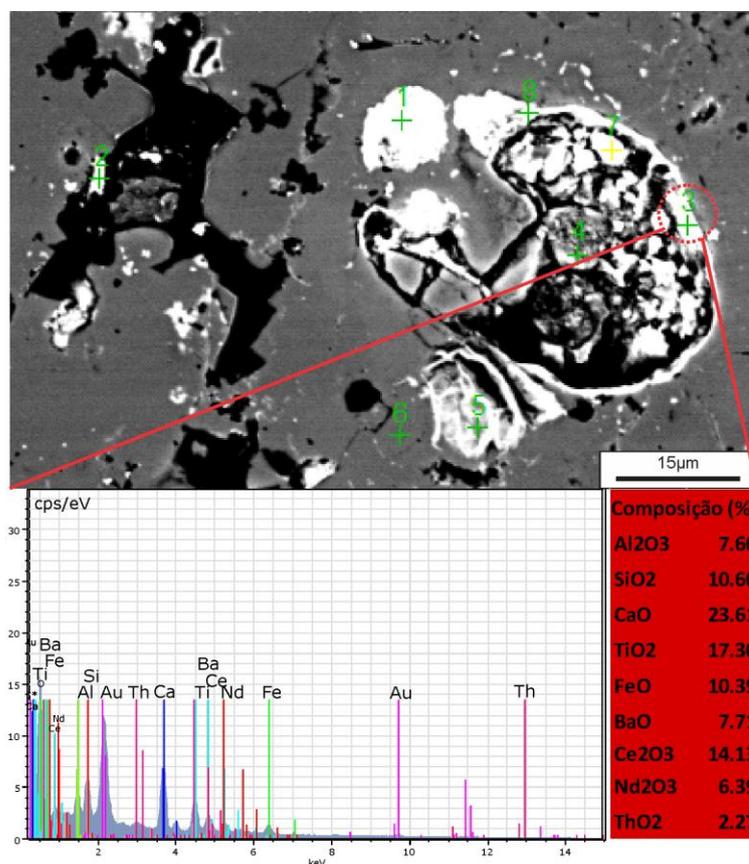


Fonte: Autora.

4.2.1.6.2 Aeschynita-(Ce)

As aeschynitas encontram-se como agregados de até 20 μm preenchendo espaços na rocha (Figura 29), de forma similar às monazitas. Através de MEV-EDS foram realizadas 20 análises neste mineral, o qual possibilitou sua classificação como aeschynita-(Ce) devido ao sua significativa quantidade de Ce (Figura 30).

Figura 29 – Imagem de BSB e análise em aschynita-(Ce) encontradas no carbonatito Passo Feio, precipitadas no que aparenta ser uma apatita dissolvida .

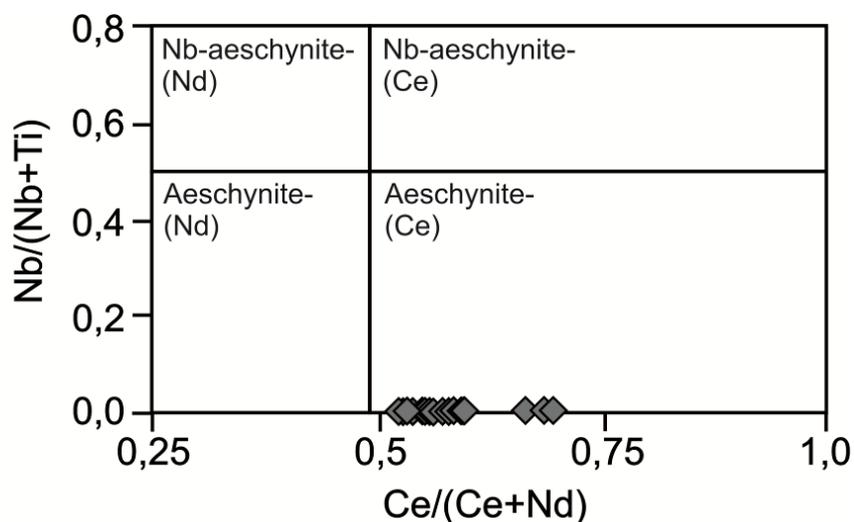


Fonte: Autora.

Figura 30 – À esquerda, valores de média e amplitude para 20 análises de MEV-EDS realizadas em aeschynitas-(Ce) do carbonatito Passo Feio; à direita, classificação das aeschynitas por Nasir *et al.* (2009).

Aeschynita - (Ce)		
(%)	Amplitude	Média
Al ₂ O ₃	n.d. - 7.601	3.467
SiO ₂	n.d. - 20.617	6.420
CaO	2.994 - 39.344	9.321
TiO ₂	16.127 - 34.461	24.631
FeO	2.777 - 16.687	7.341
ZrO ₂	n.d. - 24.158	18.770
Mo	n.d. - 17.238	11.221
BaO	n.d. - 13.243	9.771
Ce ₂ O ₃	8.765 - 18.792	13.329
Nd ₂ O ₃	6.394 - 26.565	10.613
Ta	n.d. - 7.894	5.086
ThO ₂	n.d. - 34.012	7.871

n = 20

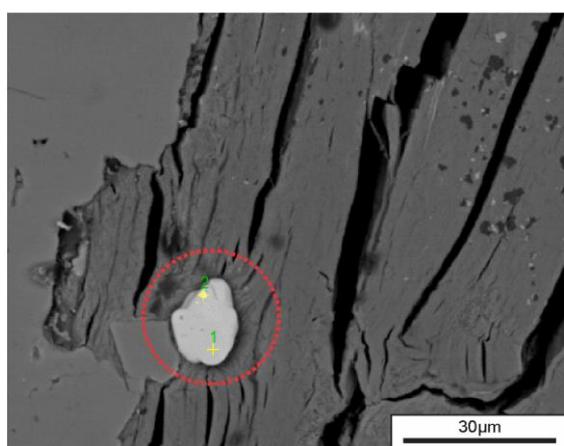


Fonte: Autora.

4.2.1.6.3 Zircões

Os zircões apresentam-se como cristais anedrais com ao redor de 15 μm de tamanho, inclusos tanto em outros minerais quanto na matriz carbonática (Figura 31). Através das análises de EDS foi possível observar que além de SiO_2 e ZrO_2 , ocorrem pequenas quantidades de CaO e FeO .

Figura 31 – À esquerda, imagem de BSB de cristal de zircão incluído em uma flogopita; à direita, valores de média e amplitude para 11 análises de MEV-EDS realizadas em zircões do carbonatito Passo Feio.



Zircões		
(%)	Amplitude	Média
SiO_2	31.767 - 33.322	32.383
ZrO_2	63.760 - 67.697	66.723
CaO	n.d. - 4.270	1.835
FeO	n.d. - 0.853	0.830
n = 11		

Fonte: Autora.

4.2.2 Geoquímica de rocha total

Devido à escassez de afloramentos, somente três amostras de rocha foram analisadas (PCB-5, 5A1 e 47A). Assim sendo, os dados de geoquímica referentes ao carbonatito Passo Feio encontram-se na Tabela 8. Considerando a classificação de Le Maitre (2002), é possível classificar esta ocorrência como um calciocarbonatito com uma tendência a ferrocarbonatito (Figura 32a). Nota-se que o conteúdo de CaO varia entre 44,9 e 54,5%, possuindo P_2O_5 entre 3,08 e 4,16% e uma baixa quantidade de sílica (<6,7%).

Com relação à abundância dos elementos traços, o carbonatito Passo Feio se encaixa com as características geoquímicas definidas por Samoilov (1991) para este grupo de rochas (Tabela 9). Em um diagrama proposto por este mesmo autor, que visa diferenciar os carbonatitos das demais rochas sedimentares e metamórficas de composição carbonática através da abundância de alguns traços, as amostras do carbonatito Passo Feio plotam dentro do campo esperado para os carbonatitos (Figura 32b). Samoilov (1991) ainda propôs uma divisão dos carbonatitos em

famílias, a partir de características geoquímicas e geotectônicas específicas, assim como a associação com determinadas assembleias rochosas. Na Tabela 10 é possível observar esta classificação em comparação com os valores obtidos para o carbonatito Passo Feio.

Tabela 8 – Geoquímica de rocha total do Carbonatito Passo Feio (óxidos em % e traços em ppm).

	PCB-5A1	PCB-47A	PCB-5		PCB-5A1	PCB-47A	PCB-5		PCB-5A1	PCB-47A	PCB-5
SiO ₂	2.04	3.4	6.63	Cr	< 20	< 20	< 20	Nd	234	274	263
Al ₂ O ₃	0.3	0.28	0.55	Co	2	2	4	Sm	37	43.8	43.2
Fe ₂ O ₃ (T)	1.76	2.3	5.56	Ni	< 20	< 20	< 20	Eu	10.4	12.4	12.2
MnO	0.097	0.116	0.259	Cu	30	10	< 10	Gd	26.1	30.2	30
MgO	1.88	2.48	4.03	Zn	40	40	110	Tb	3.1	3.5	3.5
CaO	51.45	49.92	44.94	Ga	6	7	9	Dy	14.3	16.4	17.2
Na ₂ O	0.07	0.17	0.29	Ge	< 1	1	2	Ho	2.2	2.6	2.6
K ₂ O	0.01	0.01	0.03	As	6	5	10	Er	5.4	5.8	6.3
TiO ₂	0.059	0.131	0.265	Rb	< 2	< 2	< 2	Tm	0.63	0.65	0.72
P ₂ O ₅	3.08	3.93	4.16	Nb	40	51	56	Yb	3.5	3.7	4.1
LOI	38.03	35.9	31.89	Mo	< 2	< 2	< 2	Lu	0.51	0.52	0.59
Total	98.78	98.65	98.6	Ag	3.3	2.7	1.8	Hf	1.9	1.9	3.2
Sc	8	10	19	In	< 0.2	< 0.2	< 0.2	Ta	2.1	3.6	0.9
Be	< 1	< 1	< 1	Sn	< 1	3	1	W	< 1	< 1	< 1
V	35	41	105	Sb	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Tl	0.6	0.2	< 0.1
Ba	178	152	916	Cs	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Pb	5	< 5	11
Sr	4175	4274	4315	La	273	314	275	Bi	< 0.4	< 0.4	< 0.4
Y	62	65	69	Ce	559	658	605	Th	7.1	7.6	25.4
Zr	95	106	297	Pr	62.3	72.7	70.7	U	0.7	0.7	2.3

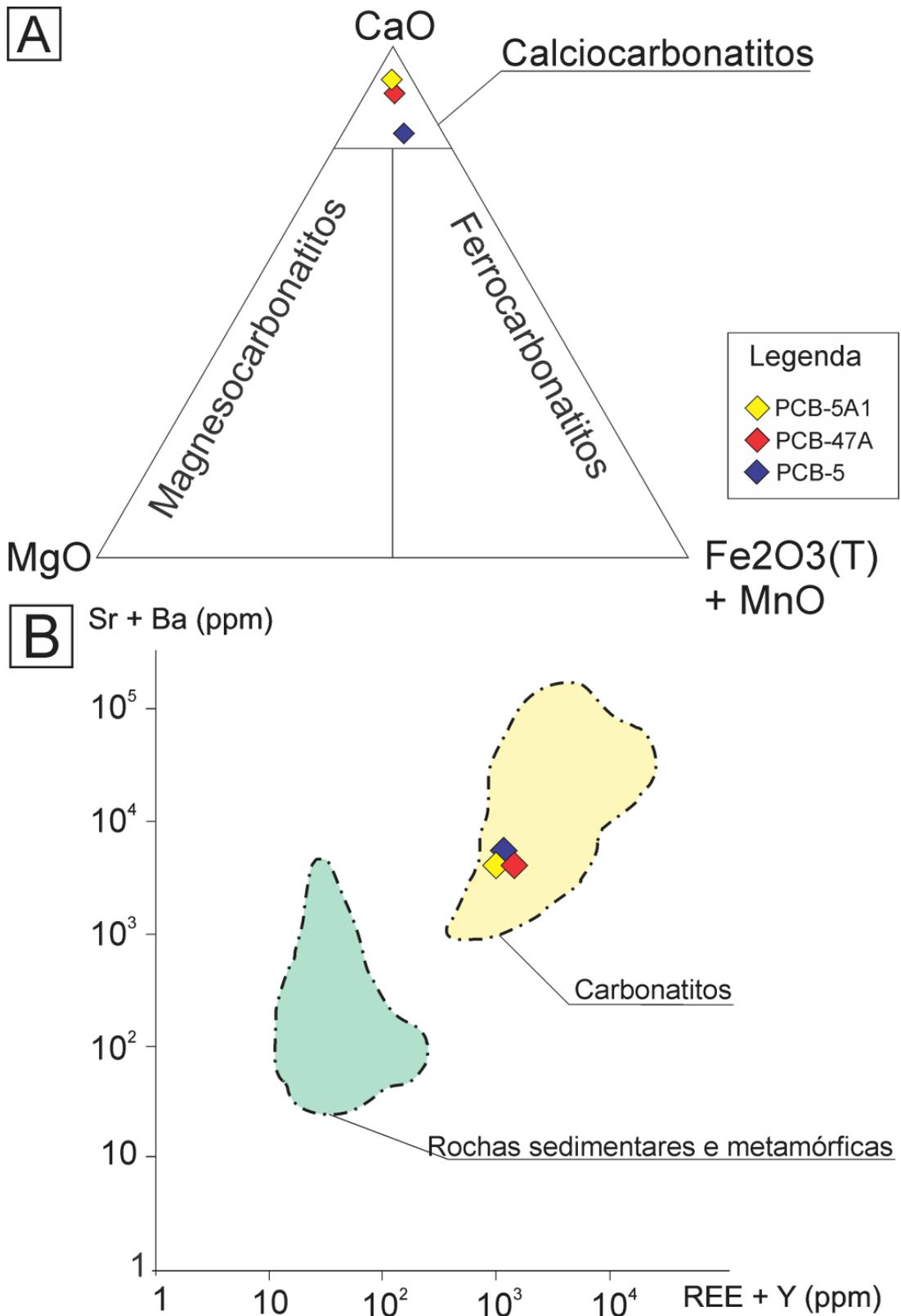
Fonte: Autora.

Tabela 9 – Comparação das concentrações de alguns elementos traço com os valores estabelecidos por Samoilov, 1991.

	Características geoquímicas dos carbonatitos (Samoilov, 1991)	Amplitude das análises do carbonatito Passo Feio
Sr	> 700 ppm	4175-4315 ppm
Ba	> 250 ppm	178-916 ppm
V	> 20 ppm	35-105 ppm
REE (+ Y)	> 500 ppm	1293-1403 ppm
ΣCe/ΣY	> 4	9.47-10.71

Fonte: Autora.

Figura 32 – (a) Diagrama de classificação de carbonatitos (Le Maitre, 2002); (b) Diagrama ETR+Y versus Sr+Ba.



Fonte: Autora.

Tabela 10 – Comparação entre os teores de alguns elementos (ppm) do carbonatito Passo Feio e as famílias propostas por Samoilov (1991).

	P	Sr	Ba	Nb	Ta	Zr	Hf	V	Pb	Zn	n
1	1300-46960	800-29000	250-36000	7-2790	n.d.-422	5-1260	n.d.-8.4	26-289	1.8-580	16-580	927
2	8430-15500	3075-7200	1340-5400	160-560	10-24	325-820	5.1-10.5	120-220	18-45	80-140	36
3	90-6100	1600-65000	600-52000	n.d.-180	n.d.-1.2	45-490	n.d.-6.6	22-156	40-2200	12-325	74
4	130-5860	1400-38000	1550-56540	n.d.-24	n.d.-0.4	71-390	1.9-4.4	20-100	72-2500	40-315	125
5	86-26800	1000-15500	700-2700	1-6	<0.1	10-90	n.d.-2.7	22-200	18-150	10-75	34
6	300-16740	1000-18600	245-1800	82-1590	6-22	44-480	n.d.-5.7	42-141	14-184	36-169	62
7	13441-18155	4175-4315	178-916	40-56	0.9-3.6	95-297	1.9-3.2	35-105	5-11	40-110	3
	REE	Sr/Ba	Zn/Pb	Σ Ce/ΣY	La/Yb	Ba/Nb	Pb/Nb	REE/Nb	P(Nb/Ba+REE)	n	
1	566-20870	2.3	5.2	11.6	117	9.7	0.18	9	682	927	
2	480-2480	1.4	4.1	10.6	77	10.6	0.08	5	717	36	
3	1209-72760	1.1	0.6	34.5	428	119	5.5	121	12	74	
4	1530-84670	0.5	0.3	47.5	632	2040	49	1017	1.3	125	
5	783-3425	2.6	0.9	18	165	800	26	564	1.9	34	
6	512-4012	9.1	1.3	9.2	82	1.1	0.11	2.2	1753	62	
7	1293-1403	18.76	8.67	10.05	76.64	7.93	0.14	28.96	444.07	3	

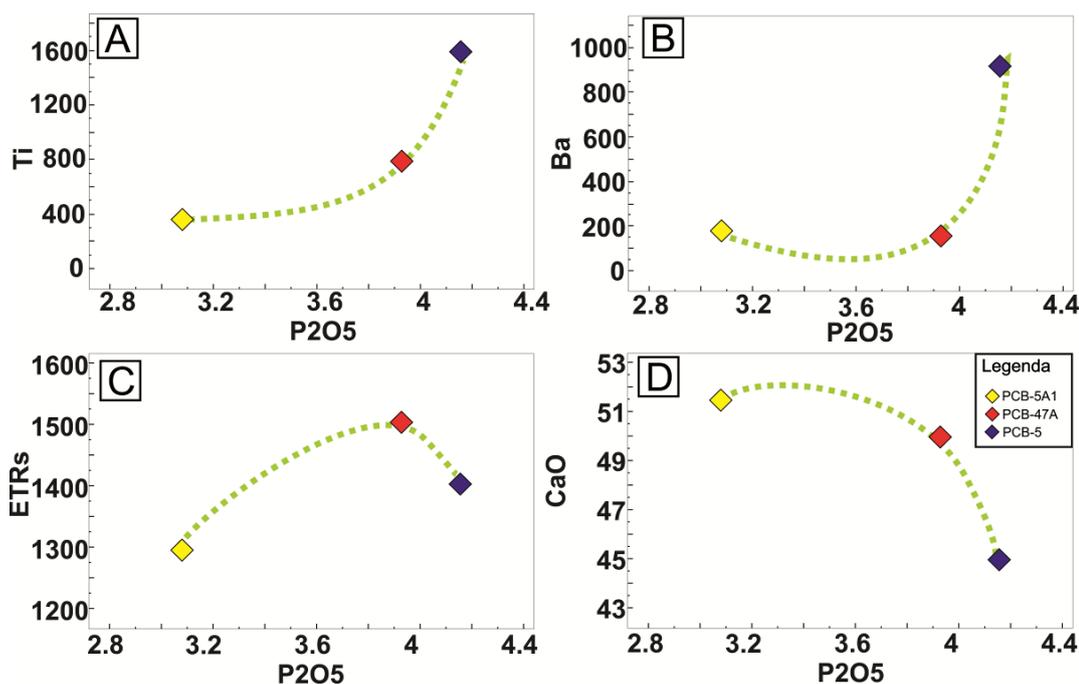
- 1- Carbonatitos e rochas ultrabásicas sódicas em zonas de rift na crosta continental Pré-Cambriana; podem estar associados grandes depósitos de P-Nb e P-Nb-Ta.
- 2 - Carbonatitos e rochas alcalinas ultrabásicas potássicas do complexo Fort Portal, em zonas de rift na crosta continental Pré-Cambriana; não há relatos de depósitos de minerais raros associados.
- 3 - Carbonatitos e sienitos altamente alcalinos do tipo potássico em zonas de rift de crostas Pré-Cambrianas e Fanerozóicas; podem estar associados grandes depósitos de Sr, Ba e ETRs.
- 4 - Carbonatitos e sienitos subalcalinos do tipo potássico em zonas de rift de crosta Fanerozóica pertencentes à antiga USSR; podem estar associados a grandes depósitos de ETRs, Sr, com Ba associado.
- 5 - Carbonatitos e sienitos cálcio-alcalinos do tipo potássico em zonas de rift da crosta Fanerozóica; não há relatos de depósitos de minerais raros associados.
- 6 - Carbonatitos e metassomatitos alcalinos ao longo de zonas de falhas profundas na crosta Pré-Cambriana, com grandes depósitos de Nb e ETRs.
- 7 - Carbonatito Passo Feio Sul.

Fonte: Modificado de Samoilov (1991).

Nota-se que o carbonatito Passo Feio assemelha-se geoquimicamente a dois tipos: (i) carbonatitos associados a rochas ultrabásicas em zonas de rift (tipo 1) e (ii) carbonatitos e metassomatitos associados a zonas de falhas profundas (tipo 6). O carbonatito Passo Feio possui razões $\Sigma Ce/\Sigma Y$ ($\Sigma Ce = La + Ce + Pr + Nd + Sm + Eu$; $\Sigma Y = Gd + Tb + Dy + Ho + Er + Yb + Lu + Y$) e Ba/Nd semelhantes ao tipo 1, e razões La/Yb e Pb/Nb semelhantes ao tipo 6. Comparado-se as análises do carbonatito Passo Feio com os valores obtidos por Saimolov (1991) para estes dois grupos, o carbonatito Passo Feio mostra conteúdos importantes de ETR e um empobrecimento em Nb, demonstrado pelos altos valores da razão ETR/Nb .

Para uma melhor compreensão do comportamento dos elementos traço com relação aos teores de P_2O_5 , foram realizados diagramas binários (Figura 33). Foi possível observar que o P_2O_5 correlaciona-se positivamente com o Ti e negativamente com o CaO. Em relação ao comportamento do P_2O_5 e do Ba, nota-se um leve diminuição do conteúdo de Ba da amostra PCB-5A1 para a PCB-47A, seguido por um importante aumento em direção a amostra PCB-5. Quanto ao conteúdo de ETR, nota-se um aumento de teor desde a amostra PCB-5A1 em direção a PCB-47A, seguido por uma diminuição até a amostra PCB-5.

Figura 33 – Comportamento de (a) Ti (ppm), (b) Ba (ppm), (c) ETR (ppm) e (d) CaO (%) com o P_2O_5 (%).



Fonte: Autora.

4.2.2.1 Padrões de ETR

As concentrações de ETR, incluindo Y, encontradas para o carbonatito Passo Feio variam entre 1293,44 e 1503,27 ppm. As razões ETRL/ETRP mostram que as ETRL são em média 40 vezes mais abundantes que as pesadas, similarmente, os valores de $(La/Yb)_N$ variam entre 44,7 e 52 (Tabela 11).

Tabela 11 – Dados relevantes referentes aos ETR (razões $(La/Yb)_N$ normalizadas ao condrito de Nakamura, 1974).

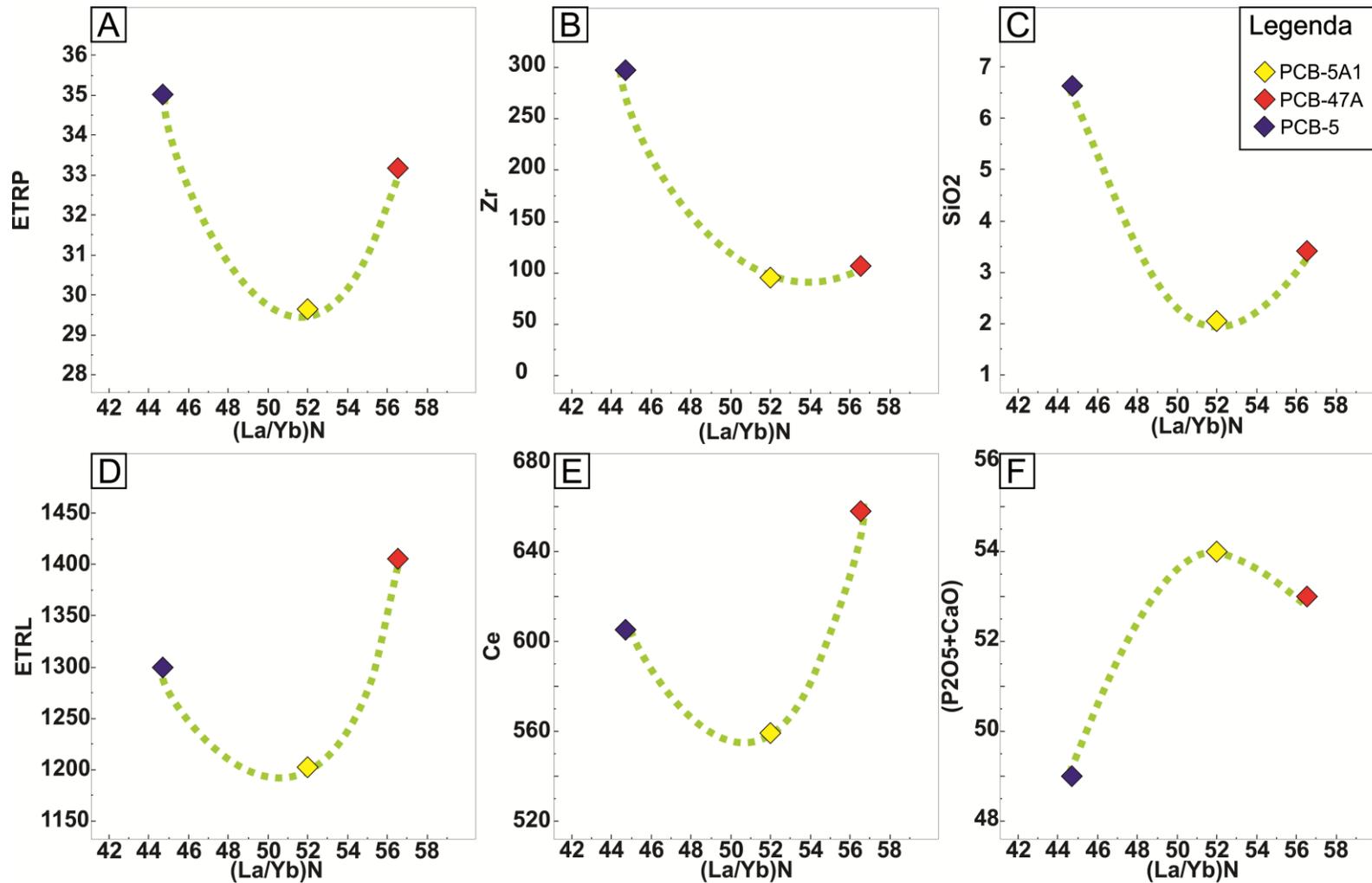
Amostras	Σ REE	Σ LREE	Σ HREE	$(La/Yb)_N$	LREE/HREE
PCB-5A1	1293.4	1201.8	29.6	52.0	40.5
PCB-47A	1503.3	1405.1	33.2	56.6	42.4
PCB-5	1403.1	1299.1	35.0	44.7	37.1

Fonte: Autora

Os diagramas binários que levam em consideração a razão $(La/Yb)_N$ fornecem um comportamento correspondente ao padrão de fracionamento das ETR com relação aos elementos selecionados. Nos diagramas de $(La/Yb)_N$ versus ETRL e Ce (Figura 34 d-e) nota-se um mesmo comportamento: da amostra PCB-5 a PCB-5A1 há uma diminuição nos conteúdos de ETRL, seguido por um importante incremento em direção a amostra PCB-47A. Nos diagramas de $(La/Yb)_N$ versus ETRP, Zr e SiO₂, o auge dos conteúdos de ETRP é atingido na amostra PCB-5, com uma diminuição em direção a amostra PCB-5A1, sucedido por um incremento pouco pronunciado para a amostra PCB-47A. Entretanto, com relação ao $(La/Yb)_N$ versus (P₂O₅ + CaO) observa-se um aumento nos conteúdos de (P₂O₅ + CaO) da amostra PCB-5 em direção a PCB-5A1, seguido por uma diminuição até a amostra PCB-47A (Figura 34f).

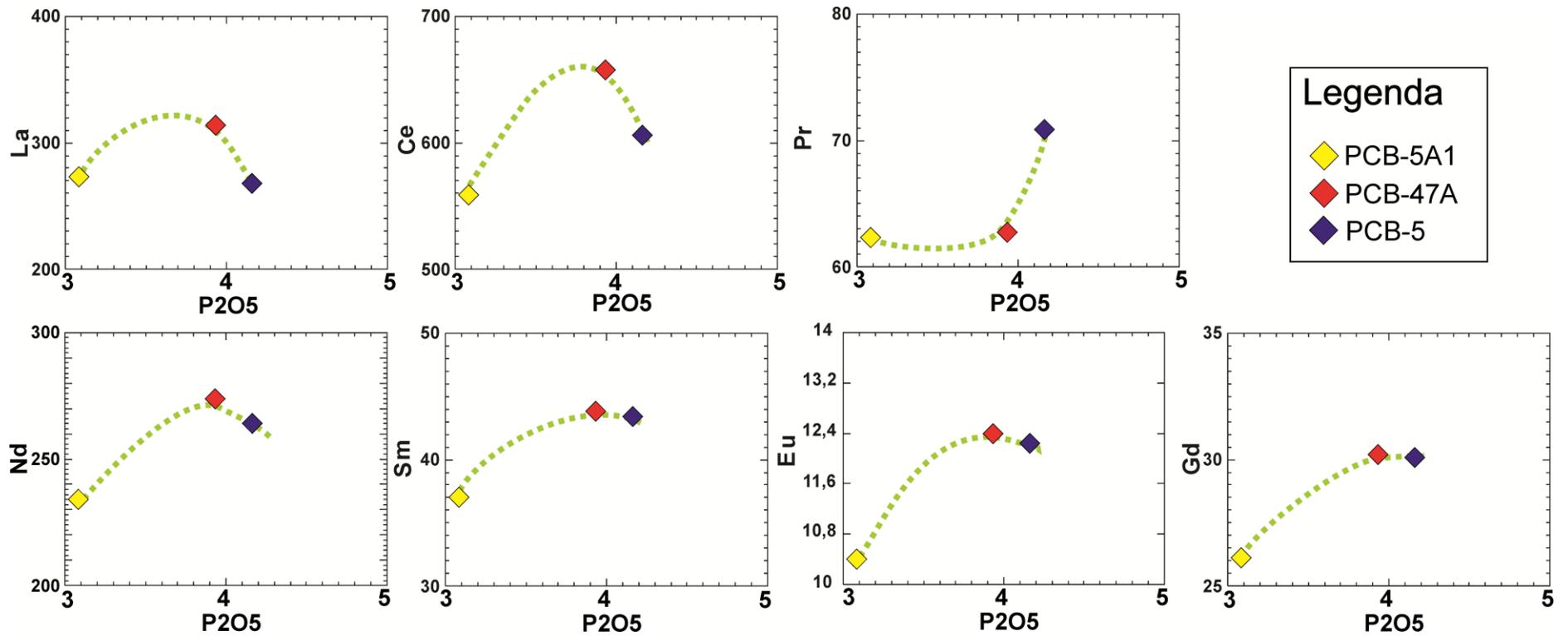
Os diagramas binários de P₂O₅ versus ETR mostraram dois padrões de distribuição distintos: um para as leves e outro para as pesadas. As ETRL, exceto o Pr, exibem um aumento nos teores de ETRL desde a amostra PCB-5A1 com direção a amostra PCB-47A, sucedido por uma diminuição até a amostra PCB-5 (Figura 35), constituindo um comportamento parabólico com a concavidade para baixo. As ETRP, bem como o Pr, apresentam um aumento progressivo nos conteúdos de ETRP, atingindo-se os maiores teores na amostra PCB-5 (Figura 36). Em especial, ressalta-se a correlação positiva observada entre Dy e P₂O₅.

Figura 34 – Diagramas de $(La/Yb)_N$ versus: (a) ETRP(ppm); (b) Zr(ppm); (c) $SiO_2(\%)$; (d) ETRL(ppm); (e) Ce (PPM); (f) $P_2O_5+CaO(\%)$.



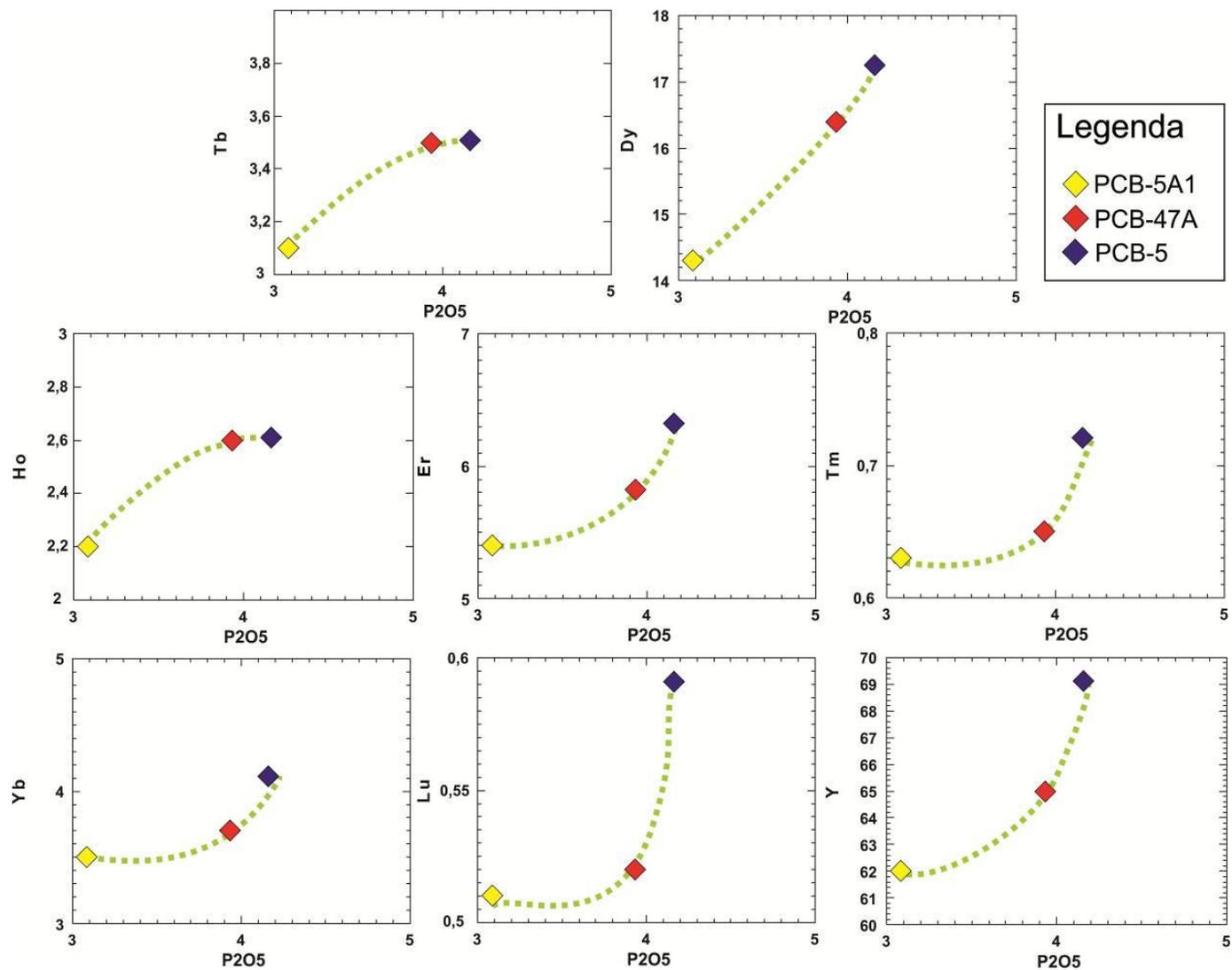
Fonte: Autora.

Figura 35 – Diagramas binários ETRL (ppm) versus P₂O₅ (%) para o carbonatito Passo Feio.



Fonte: Autora.

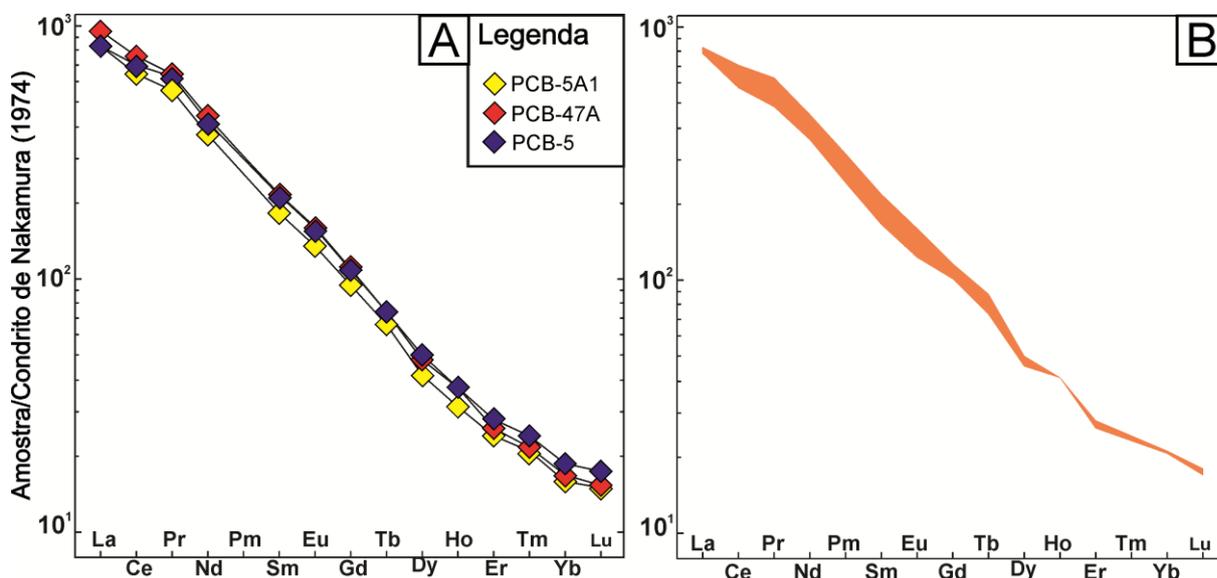
Figura 36 – Diagramas binários ETRP (ppm) versus P₂O₅ (%) para o carbonatito Passo Feio.



Fonte: Autora.

Nos diagramas de ETR normalizados, nota-se claramente o enriquecimento em ETRL descrito anteriormente, evidenciado pela inclinação íngreme das curvas. Analisando-as em detalhe, é possível observar um pequeno incremento no enriquecimento do Lu ao Tm, seguido por um forte enriquecimento do Er ao Pr, onde atinge-se uma nova inflexão a partir do qual o enriquecimento volta a ser menos pronunciado até o La (Figura 37a). Na Figura 37b encontra-se um padrão de ETR similar ao do carbonatito Passo Feio, derivado dos apatitas-sovitos do complexo de Fen, Noruega (INGRID, 1998).

Figura 37 – (a) Padrões de ETR do carbonatito Passo Feio. Normalização feita para o condrito de Nakamura (1974). (b) Comportamento dos ETR de apatitas-sovitos do complexo de Fen, Noruega (dados de INGRID, 1998).



Fonte: Autora.

4.2.3 Geoquímica do solo

Os resultados de geoquímica de solo realizados estão apresentados no Anexo A. Como dito anteriormente na seção 3.3.2, estas análises correspondem, em média, a uma profundidade de 40cm dentro do perfil do solo. No Anexo C encontra-se uma tabela referente aos pontos de amostragem de solo, onde estão especificados o tipo e coloração dos solos recolhidos.

4.2.3.1 Identificação de outliers e extremos

Primeiramente, as análises de geoquímica do solo foram separadas em domínios de acordo com a litologia: os pontos amostrados no Granito Santo Ferreira foram separados dos pontos amostrados na Formação Passo Feio. Assim, dois

domínios distintos foram criados, nos quais foram realizados procedimentos estatísticos básicos (média, desvio padrão e amplitude interquartil) com a finalidade de caracterizar estes domínios e identificar a provável existência de anomalias positivas. Um terceiro domínio foi criado somente com o ponto amostrado no Carbonatito Passo Feio, portanto, em um primeiro momento não foram realizados os mesmos procedimentos estatísticos aplicados aos demais domínios supracitados.

O cálculo dos *outliers* foi feito somando-se o valor do terceiro quartil à 1,5 vezes a amplitude interquartil, enquanto que os valores extremos foram obtidos somando-se ao terceiro quartil 3 vezes a amplitude interquartil. O Domínio do Granito Santo Ferreira (DGS) caracteristicamente apresentou maior quantidade de sílica que o Domínio da Formação Passo Feio (DFPF), enquanto que este último apresentou maior quantidade de *outliers* e extremos. Os *outliers* e extremos encontrados para cada domínio estão dispostos na Tabela 12. A tabela completa com as amostras pertencentes a cada domínio, assim como a análise de outliers e extremos realizada encontra-se no Anexo D.

Tabela 12 – Outliers e extremos encontrados nos domínios DGS e DFPF.

Domínios	Análise de anomalia positiva por IQR	
	<i>Outliers</i>	Extremos
Granito Santo Ferreira	Al ₂ O ₃ , MnO, CaO, Ba, Co, Ho, Ta	–
Formação Passo Feio	MnO, MgO, Sc, Be, Y, Zr, Cr, Co, Ni, Cu, Rb, Nb, Ag, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu, Hf	CaO, Cr, Co, Ni, Cu, Er, Tm, Yb, W, Th

Fonte: Autora

Ao realizar-se este procedimento estatístico no DFPF, notou-se que duas amostras (PGS-30B e 21B) concentravam a maior parte dos valores extremos encontrados neste domínio. Ainda, estas amostras apresentavam um claro enriquecimento em ETR que as demais.

4.2.3.2 Diagramas binários

Foram realizados diagramas binários com a finalidade de identificar comportamentos geoquímicos que poderiam ser correlacionados com os litotipos identificados no mapeamento geológico. Uma diferenciação inicial pôde ser realizada de imediato, definindo-se claramente três grupos a partir de conteúdos de

SiO₂ contrastante: o primeiro (Figura 38, em amarelo), com valores entre 24-41%, englobou as amostras anômalas do DFPP e a amostra obtida no Carbonatito Passo Feio; o segundo (Figura 38, em verde) com 50-66% de SiO₂, que abrangeu as demais amostras do DFPP; o terceiro grupo (Figura 38, em vermelho) apresentou valores de SiO₂ entre 71-76% e compreende todas as amostras do DGSF.

Através da realização de diagramas binários envolvendo SiO₂ e os demais elementos, notou-se a semelhança das amostras PGS-30B e 21B com a PGS-37B que foi amostrada sobre o carbonatito. Assim, estas foram retiradas do DFPP e adicionadas no Domínio do Carbonatito Passo Feio (DCPF). Realizando-se os cálculos de média, desvio padrão e amplitude interquartil, não foram encontrados *outliers* ou valores extremos para este domínio (Anexo D).

Foi possível notar que o DCPF apresentou um maior conteúdo de P₂O₅ (1,51-5,64%) que os demais, enquanto que DFPP apresentou valores intermediários (0,21-0,07%) e DGSF, valores ainda menos significativos (<0,1%). Similarmente, DCPF apresentou também um evidente enriquecimento em ETR com relação aos demais domínios. DGSF por sua vez, mostrou um importante enriquecimento em K₂O. As matrizes de correlação obtidas para os óxidos e para ETR encontram-se no Anexo E.

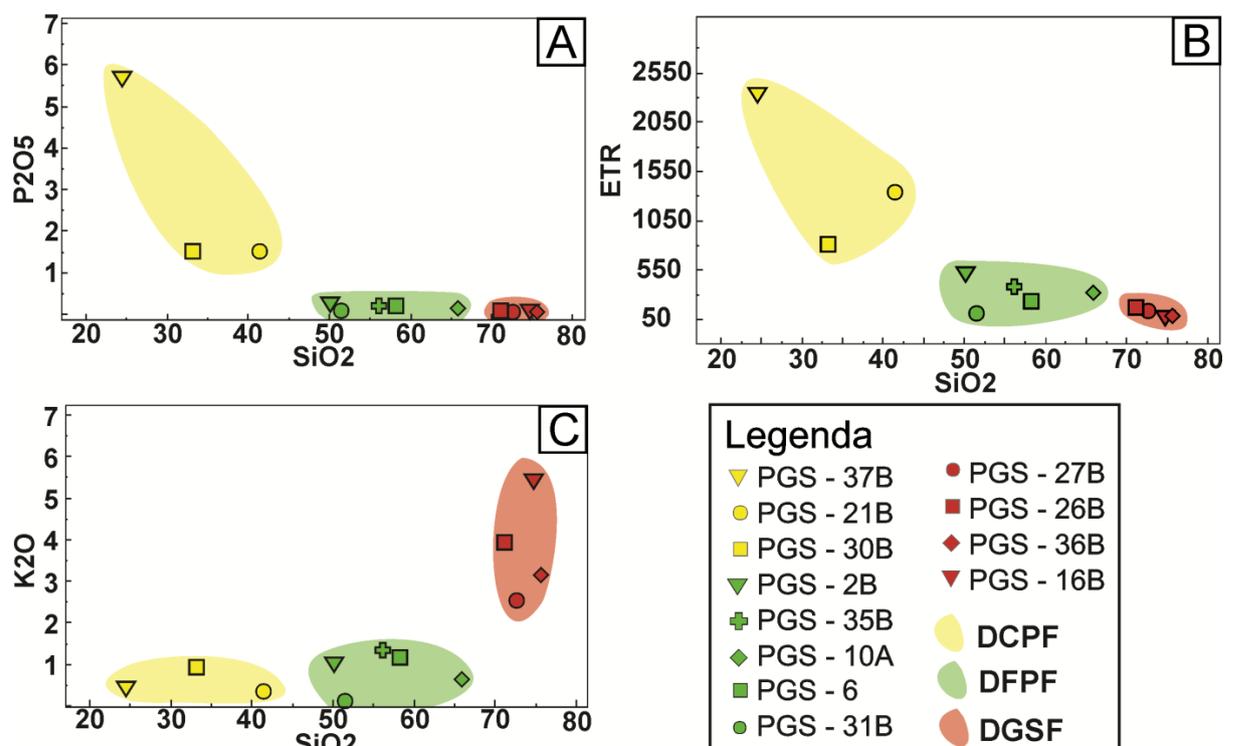
O DGSF exibiu uma forte correlação positiva do Al₂O₃ com Na₂O e K₂O, do P₂O₅ com MnO, do MgO com CaO e TiO₂ e do CaO com o TiO₂. Forte correlações negativas foram observadas entre SiO₂ com MnO e P₂O₅, Al₂O₃ e Fe₂O₃(T) e K₂O e TiO₂. Quanto à correlação entre os ETR, o DGSF apresentou baixa correlação do Eu entre as demais ETR, provável reflexo do seu fracionamento no plagioclásio na rocha fonte. As demais ETR apresentaram correlação positiva moderada a baixa.

O DFPR manifestou uma forte correlação positiva entre Fe₂O₃(T) e TiO₂ e P₂O₅ e do TiO₂ com P₂O₅. Entretanto, SiO₂ apresentou forte correlação negativa com Fe₂O₃(T), CaO, TiO₂ e P₂O₅. Os ETR apresentaram forte correlação positiva entre si.

No DCPF, o SiO₂ exibiu forte correlação negativa com Fe₂O₃(T), MgO, CaO e P₂O₅, e fortemente positiva com Al₂O₃ e Na₂O. O Al₂O₃ exibiu forte correlação positiva com Na₂O, e fortemente negativa com Fe₂O₃(T), MgO, CaO e P₂O₅. O

Fe₂O₃(T) apresentou correlação fortemente negativa com Na₂O, TiO₂ e P₂O₅ e fortemente positiva com MnO. O MnO revelou correlação fortemente positiva com P₂O₅ e fortemente negativa com TiO₂, K₂O e Na₂O. Já o MgO expressou correlação fortemente positiva com CaO e P₂O₅, e fortemente negativa com Na₂O. O Na₂O demonstrou correlação fortemente positiva com TiO₂ e fortemente negativa com P₂O₅. O K₂O manifestou uma correlação fortemente positiva com TiO₂. O P₂O₅ exibiu forte correlação negativa com TiO₂.

Figura 38 – Diagramas binários das análises de solo para (a) P₂O₅(%), (b) ETR (ppm) e (c) K₂O(%), com relação a SiO₂(%).

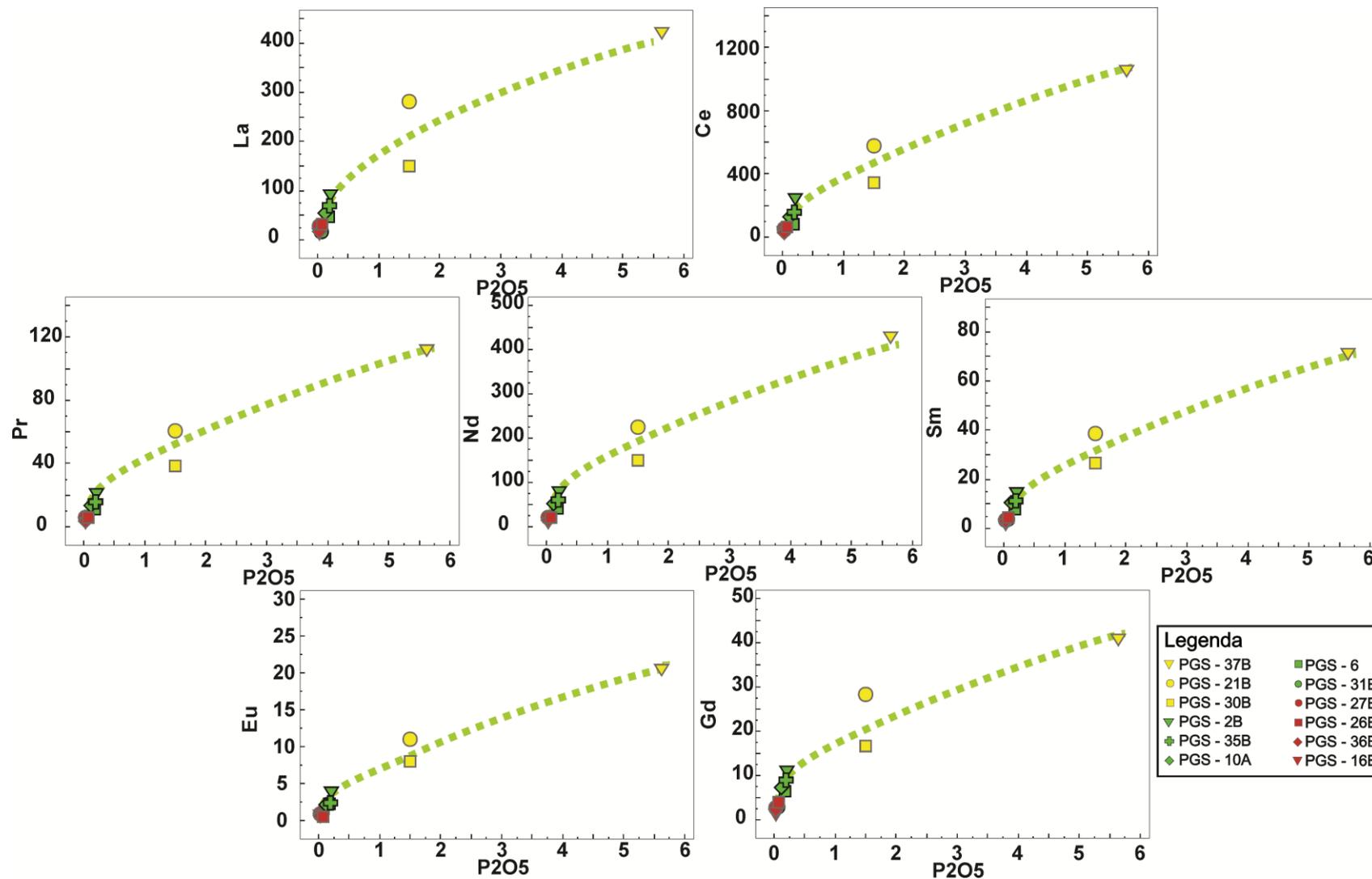


Fonte: Autora.

4.2.3.3 Padrões de ETR

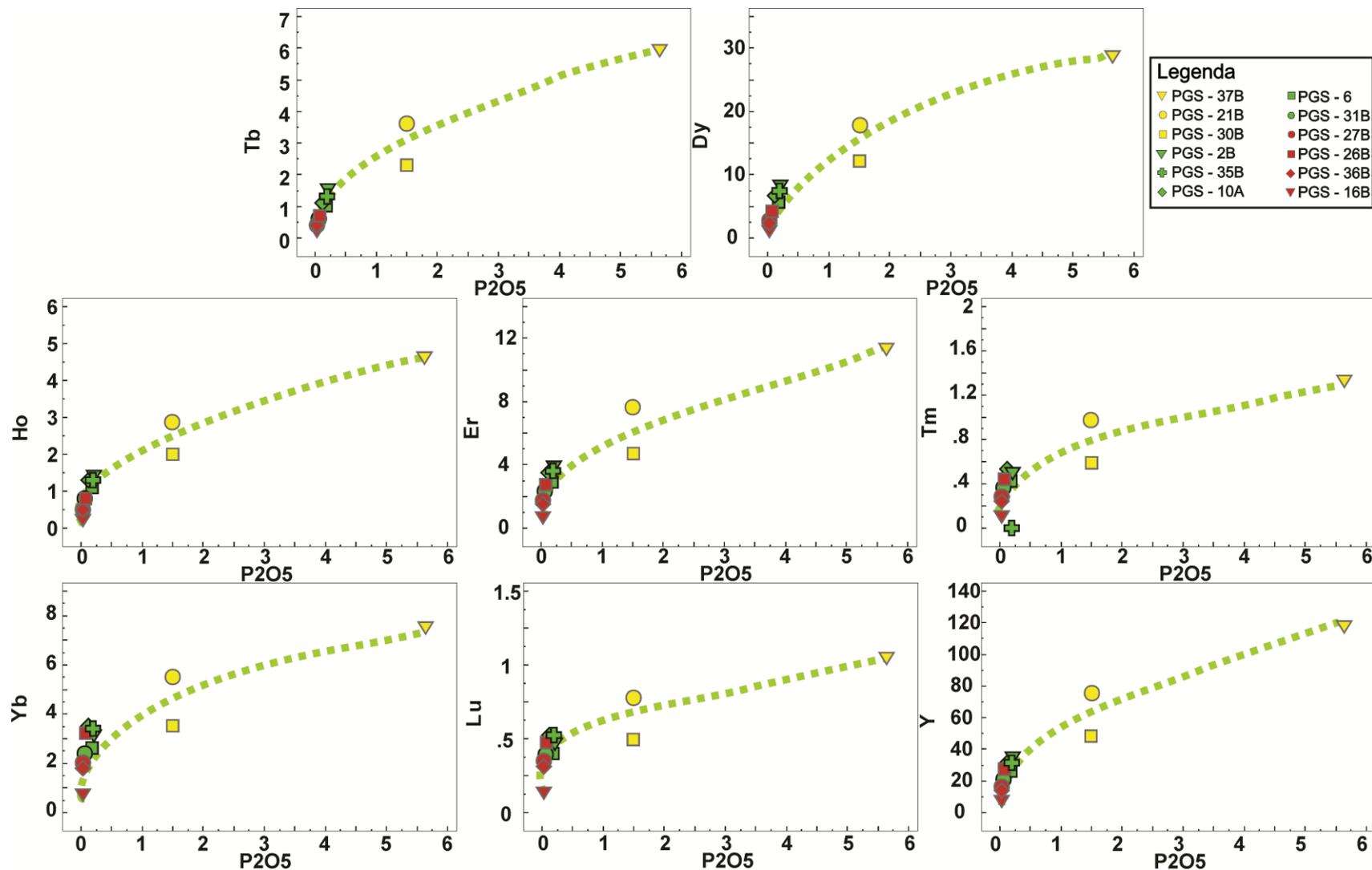
De maneira análoga à realizada para as amostras de carbonatito, foram elaborados diagramas binários de P₂O₅ versus ETR para as amostras de solo. Tanto para as ETRL (Figura 39) quanto para as ETRP (Figura 40), nota-se um comportamento semelhante: uma correlação fortemente positiva, com as amostras dos DFPF e DGSF apresentando conteúdos pouco expressivos destes elementos enquanto que as pertencentes ao DCPF apresentam um enriquecimento, principalmente na amostra PCB-37B (amostrada logo acima do carbonatito).

Figura 39 – Diagramas binários ETRL (ppm) versus P₂O₅ (%) para as amostras de solo.



Fonte: Autora

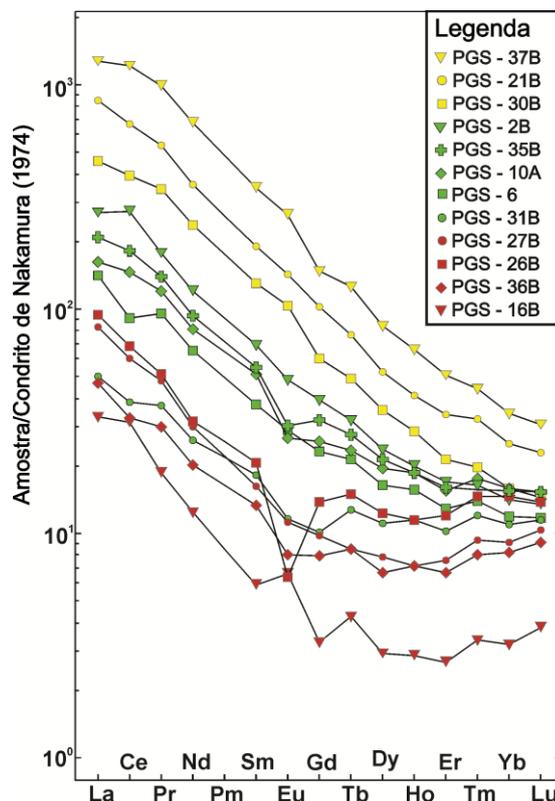
Figura 40 – Diagramas binários ETRP (ppm) versus P₂O₅ (%) para as amostras de solo.



Fonte: Autora.

O enriquecimento em ETR observado nas amostras do DCPF já havia sido evidenciado na Figura 38, entretanto através dos diagramas das Figuras 39 e 40 foi possível constatar que este enriquecimento ocorre com relação a todos os ETR, tanto leves quanto pesados, sem exceção. Para complementar a análise do comportamento dos ETR, também foram realizados diagramas normalizados (Figura 41).

Figura 41 –Padrões de ETR dos solos analisados, normalização para o condrito de Nakamura (1974).



Fonte: Autora

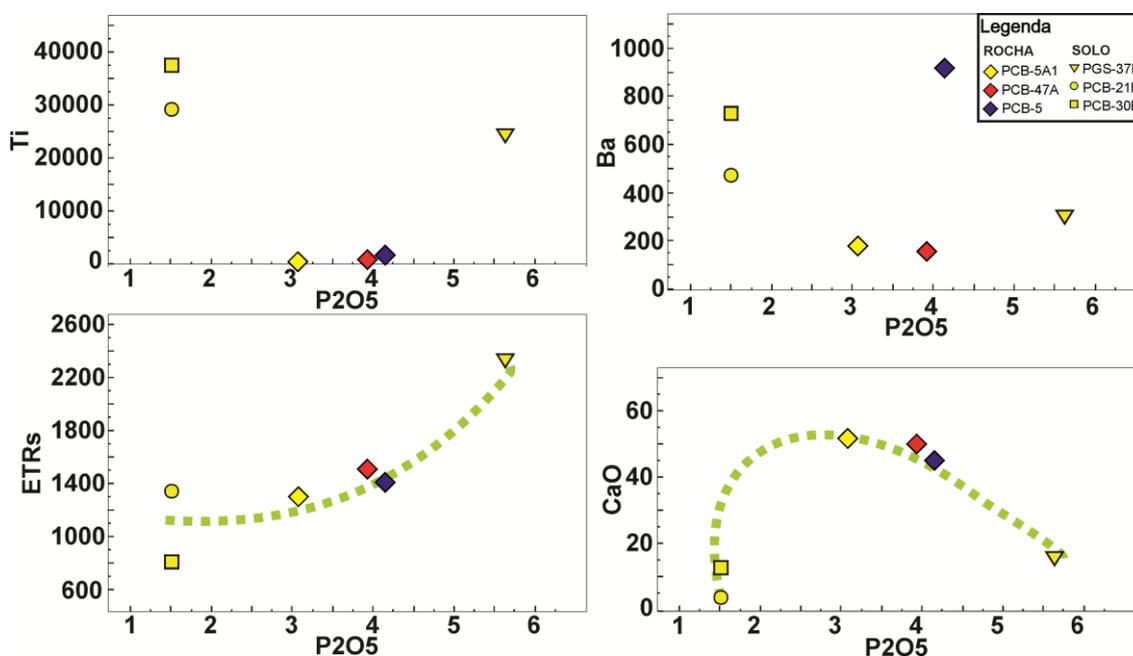
Através do diagrama normalizado foi possível identificar três padrões de comportamento distintos, correspondentes aos mesmos domínios identificados na seção anterior (DFPF, DGSF e DCPF). Nota-se que o DCPF é constituído por curvas íngrimes, com um constante e pronunciado empobrecimento do La ao Lu. Já no DFPF, nota-se um empobrecimento do La ao Er, a partir do qual segue-se um comportamento em platô até o Lu. As curvas do DGSF apresentam um empobrecimento do La ao Eu, havendo anomalias tanto positivas quanto negativas de Eu, seguido por um comportamento em platô do Gd ao Lu. É possível observar que cada domínio possui um comportamento relativamente diferente, mas cabe

ressaltar que as amostras do DCPF são as que possuem maior conteúdo de ETR. Na Figura 41 é possível observar que o DGSF apresenta-se empobrecido em ETR, comparando-se com os demais domínios.

4.2.4 Comparação entre as análises dos solos e rochas do carbonatito Passo Feio

Comparando-se o comportamento dos solos do DCPF com as do próprio carbonatito (Figura 42), quanto aos elementos Ti, Ba, ETR e CaO, nota-se que os solos encontram-se enriquecidos em Ti e empobrecidos em Ca com relação às rochas. A amostra PCB-37B encontra-se visivelmente enriquecida em ETR, comparado tanto aos demais solos quanto ao próprio carbonatito. Apesar da amostra de rocha PCB-5 estar mais enriquecida em Ba que as demais, os solos do DCPF encontram-se em média mais enriquecidos em Ba que as rochas. É provável que o empobrecimento em CaO do solo do DCPF seja resultado de lixiviação promovendo sua remoção.

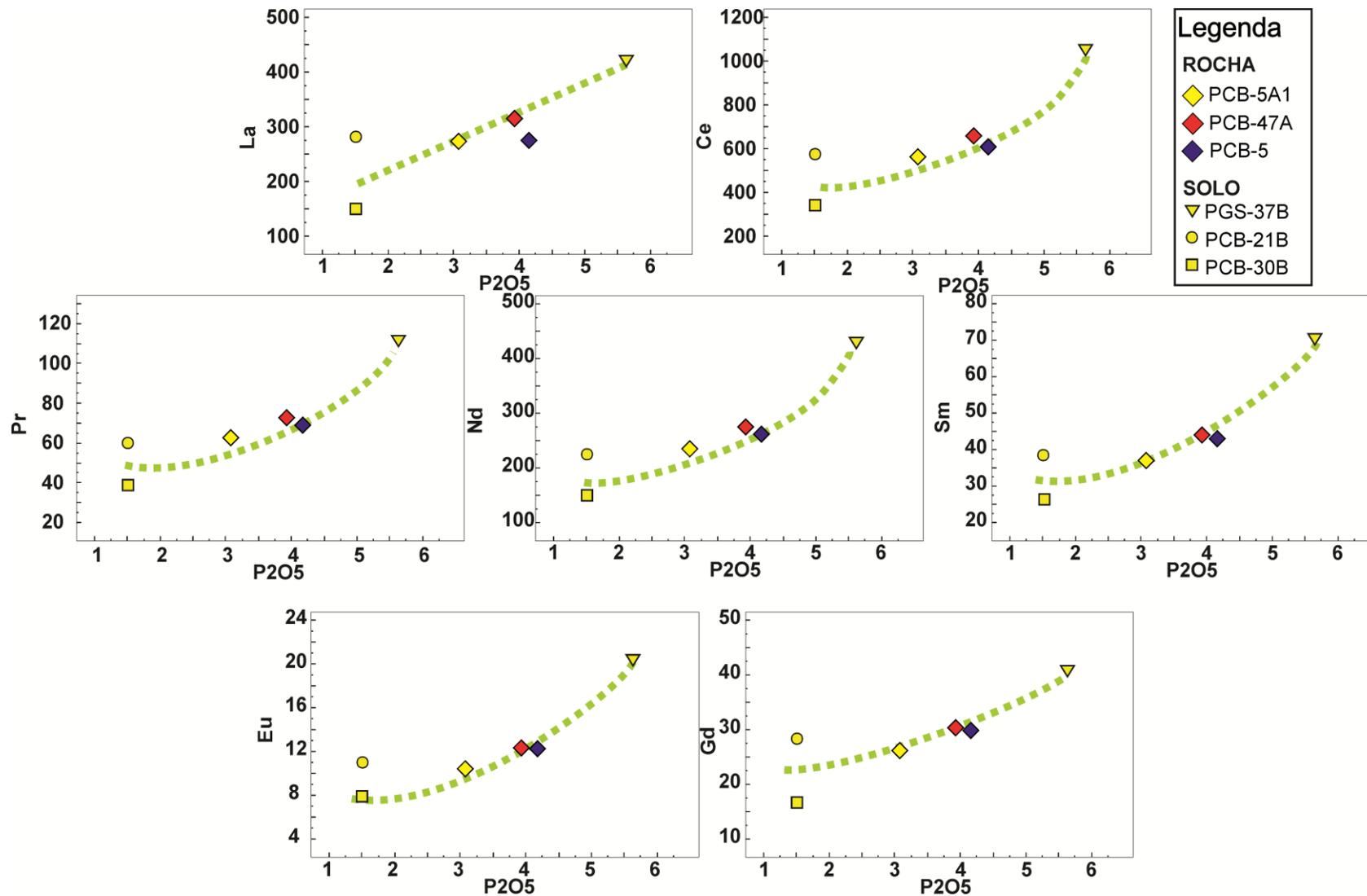
Figura 42 – Comportamento de (a) Ti (ppm), (b) Ba (ppm), (c) ETR (ppm) e (d) CaO (%) com o P₂O₅ (%), para os solos do DCPF e rochas analisados.



Fonte: Autora.

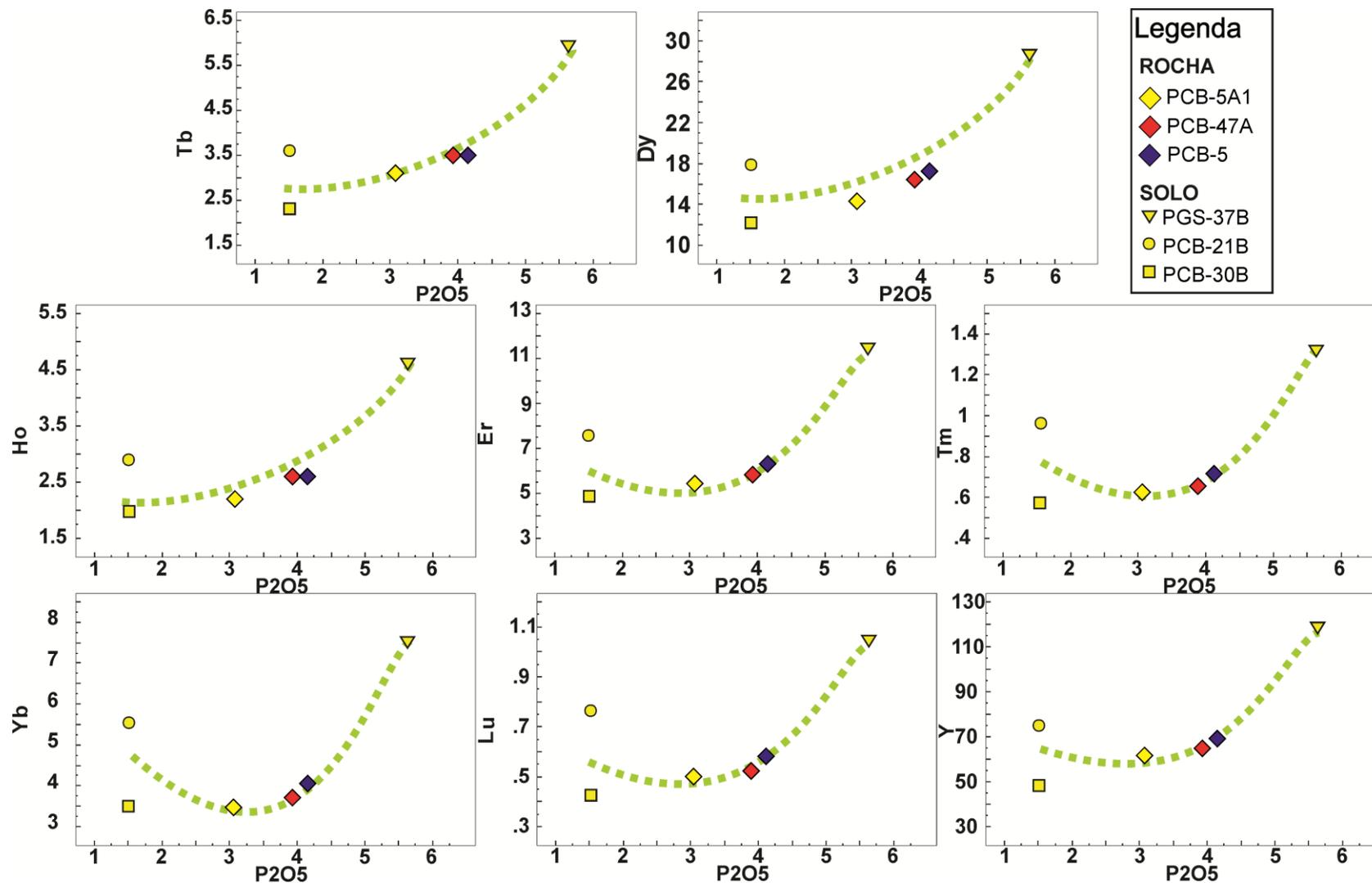
Quanto ao comportamento dos ETR, nota-se que a positiva nos diagramas binários entre P₂O₅ e ETR se mantém para os solos do DCPF e o carbonatito (Figura 43 e 44). Entretanto, é possível observar que com relação às rochas, a amostra PCB-37B encontra-se em geral mais enriquecida em ETRP que em ETRL.

Figura 43 – Diagramas binários ETRL (ppm) versus P₂O₅ (%) para solos do DCPF e rochas analisados.



Fonte: Autora.

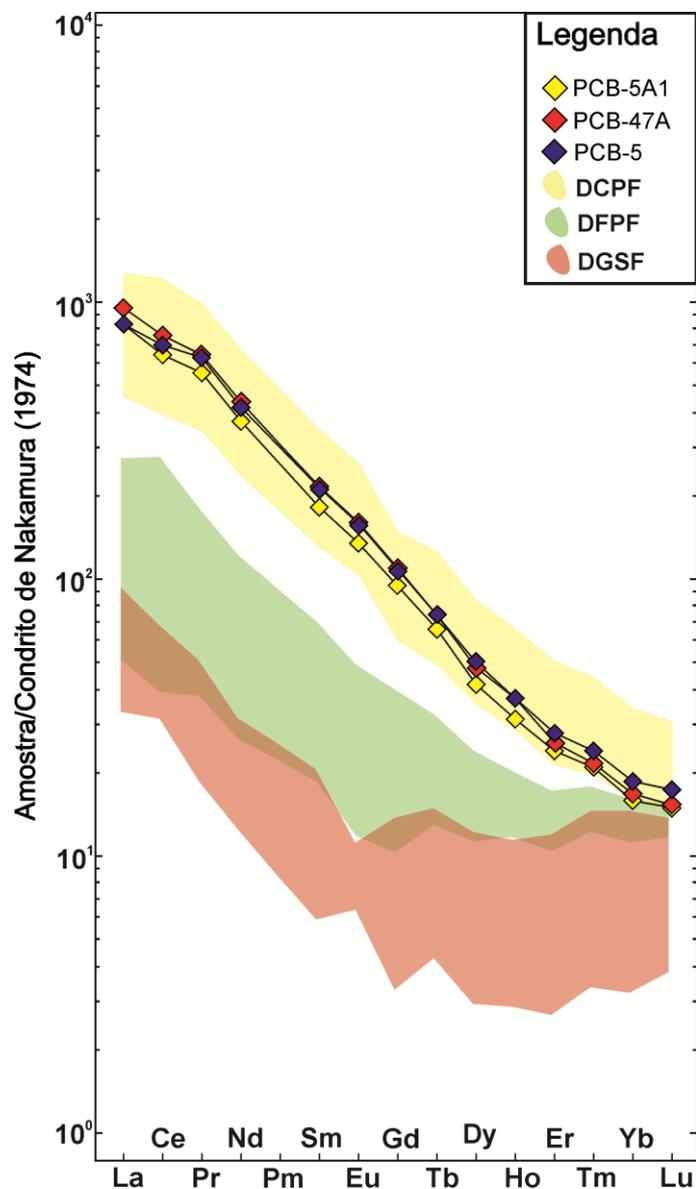
Figura 44 – Diagramas binários ETRP (ppm) versus P₂O₅ (%) para solos do DCPF e rochas analisados.



Fonte: Autora.

Quanto aos padrões de ETR normalizados, nota-se que as amostras de solo possuem o mesmo comportamento e conteúdos que as amostras de rocha do carbonatito (Figura 45). Ambos possuem enriquecimento em ETR quando comparados aos demais domínios (DFPF e DGSF). O DCPF possui um forte enriquecimento em ETRL, ressaltando que o mesmo enriquecimento em ETRP descrito no parágrafo anterior, também pode ser visto na Figura 45.

Figura 45 – Padrões de ETR dos solos e rochas do carbonatito Passo Feio analisados, normalização para o condrito de Nakamura (1974). Simbologia referente às amostras de rocha e o sombreamento ao campo das análises três domínios de solos definidos.



Fonte: Autora.

4.2.5 Implicações da geoquímica de solo com relação à anomalia geofísica do canal do eTh

Como visto anteriormente na Figura 1, nos mapas de aerogeofísica da CPRM nota-se uma forte anomalia positiva no canal do eTh, que pode ser atribuída à presença do carbonatito Passo Feio. Segundo Minty (1988), este método geofísico possui uma profundidade de alcance de em média 35cm. Portanto, as análises realizadas no solo da região poderiam fornecer uma resposta quanto à origem desta anomalia.

De acordo com as análises de solo realizadas, nota-se que os solos atribuídos ao domínio do carbonatito Passo, Feio possuem em média 4 vezes mais Th que os do DGSF e cerca de 2,4 vezes mais que o DFPPF. Portanto, nota-se que há um enriquecimento deste elemento associado ao carbonatito. Analisando novamente os resultados da petrografia, não foi identificado nenhum mineral que apresentasse o tório como constituinte principal, entretanto, foi possível observar que as aeschynitas-(Ce) apresentaram alto conteúdo deste elemento, sendo provavelmente um dos minerais que contribuem para este efeito.

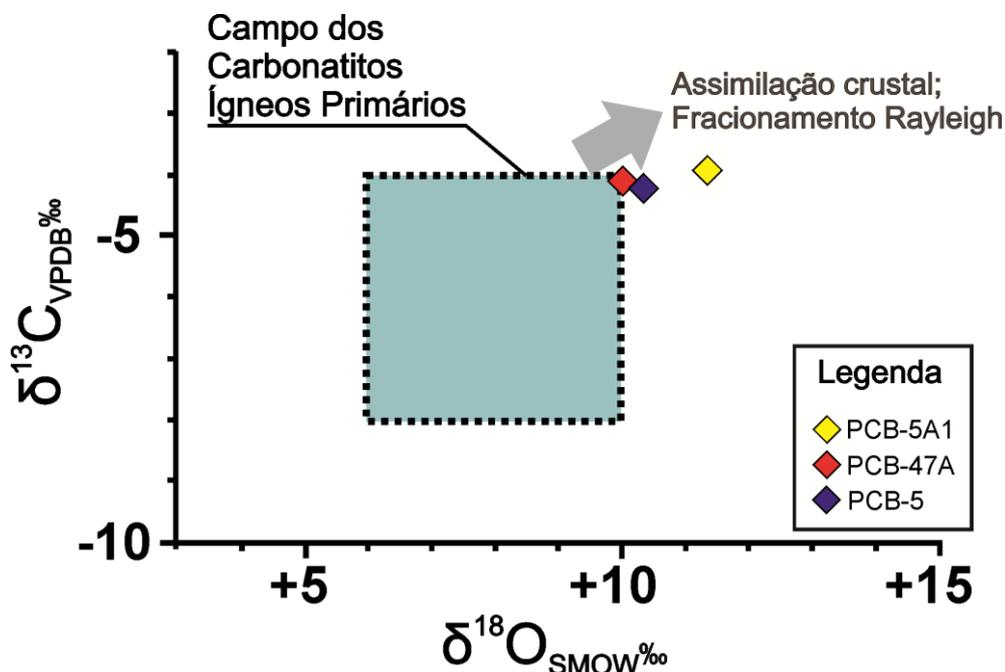
4.2.6 Geoquímica de Isótopos Estáveis $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$

Os resultados dos isótopos estáveis do carbonatito Passo Feio encontram-se na Tabela 13. Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ variam entre -4,14 e -3,89 enquanto que $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ variam entre 10,01 e 11,32. No diagrama de isótopos estáveis de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para carbonatitos (Figura 46), nota-se que a amostra PCB-4A encontra-se justo no limite estabelecido para os carbonatitos ígneos primários, enquanto as demais amostras seguem o *trend* assimilação crustal e/ou fracionamento de Rayleigh, mesmo que muito perto da PCB-4A (Figura 46), demonstrando que possuem uma variação um pouco maior quanto aos isótopos de $\delta^{18}\text{O}$.

Tabela 13 – Resultados de isótopos estáveis de C-O para o carbonatito Passo Feio.

	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} \text{ ‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{ ‰}$
PCB-5	-4.14	10.28
PCB-5A1	-3.89	11.32
PCB-47A	-4.07	10.01

Figura 46 – Resultados dos isótopos estáveis de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ do carbonatito Passo Feio plotados no gráfico de Keller & Hoefs (1995);



Fonte: Autora; *trend* de Démeny *et al.* (2004).

5 Discussão e conclusões

A partir da descrição textural do carbonatito Passo Feio realizada na seção 4.2.1, é possível se dizer em síntese que a mineralogia primária do carbonatito corresponderia aos carbonatos, apatitas, tremolitas, flogopitas, óxidos de ferro da primeira geração (provavelmente magnetitas) e zircões. Enquanto que os óxidos de ferro da segunda geração, assim como sulfetos de ferro, sulfatos de bário, monazitas-(Ce) e aeschynitas-(Ce) seriam posteriores, uma vez que estes últimos ocorrem preenchendo fraturas e/ou porosidades da rocha.

Foi possível observar texturas que sugerem processos de reabsorção da apatita pela matriz carbonática (Figura 20 e 29), o que pode haver remobilizado os ETR de volta para fases tardi-magmáticas e ter possibilitado a precipitação de minerais como as monazitas-(Ce) e aeschynitas-(Ce) - um processo similar foi descrito por Nasir *et al.* (2009) em um estudo em carbonatitos em Omã. As monazitas-(Ce) e aeschynitas-(Ce) coexistem, preenchendo espaços na matriz carbonática, com os óxidos de ferro da segunda geração, sulfetos de ferro e sulfatos de bário. A remoção dos ETR das apatitas explicaria também o porquê de não

serem detectados evidências de ETR nas análises de EDS realizadas, o contrário do que seria esperado já que as apatitas tendem a fracionar fortemente estes elementos durante seu período de cristalização.

A variação textural, de maciça a foliada, observada no carbonatito Passo Feio refletiria as condições de sua colocação. A presença de uma alternância de camadas com composições distintas, ora por tremolitas e apatitas fortemente orientadas, ora por carbonatos e apatitas, formam uma foliação espaçada.

As foliações são formadas em resposta à deformação da rocha, sendo que os principais fatores que a controlam são a composição da rocha, a orientação e magnitude do estresse, assim como condições metamórficas (temperatura, pressão litostática e de fluidos, etc.). Provavelmente, esta foliação foi gerada devido à diferença de competência entre os carbonatos e os demais minerais, a qual conduziu a um bandamento composicional formando camadas carbonáticas segregadas com relação aos minerais de maior competência (tremolitas). A formação desta foliação pode ou não estar acompanhada de mecanismos de transferência de massa, entretanto, a mudança de forma dos minerais menos competentes envolve uma combinação de catáclase, migração do limite de grão e deformação plástica. É importante salientar que este mecanismo é essencialmente mecânico, e pode ocorrer em sedimentos pobremente litificados, sob condições diagenéticas, até em gnaisses sob fácies granulito (PASSCHIER & TROUW, 1996). Este processo explicaria o formato ameboide dos carbonatos, a forte orientação das tremolitas, a deformação das flogopitas e a intensa catáclase evidenciada nas apatitas e tremolitas.

O regime térmico desta deformação provavelmente está relacionado a condições tardi-magmáticas de colocação do magma tardio, hipótese corroborada pelos resultados de isótopos estáveis de $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ obtidos neste trabalho (Figura 46), considerando que as amostras de rocha localizam-se no limite da área proposta aos carbonatitos primários seguindo o *trend* de fracionamento Rayleigh e/ou assimilação crustal (Figura 46). Assim, na Figura 46 encontram-se os resultados obtidos para este carbonatito, e a partir dela conclui-se que os valores encontrados para o carbonatito Passo Feio assemelham-se ao processo descrito por Démeny *et al.* (2004) no qual esta variação isotópica seria derivada de processos de

cristalização e resfriamento do próprio magma. Devido à relativa baixa variação de $\delta^{18}\text{O}$, provavelmente a assimilação crustal não foi um fator determinante na evolução deste carbonatito sendo que o comportamento das amostras tampouco sugere atuação de metamorfismo, como pode ser observado na Figura 4 (página 31). Entretanto, é provável que durante este processo os carbonatos tenham sofrido recristalização, pois se considerarmos o que relataram Kennedy & White (2001) a recristalização dinâmica da calcita pode ocorrer em temperaturas a partir de 150-250°C. Assim, podemos explicar as texturas de reabsorção da apatita pela matriz carbonática (Figuras 20 e 29).

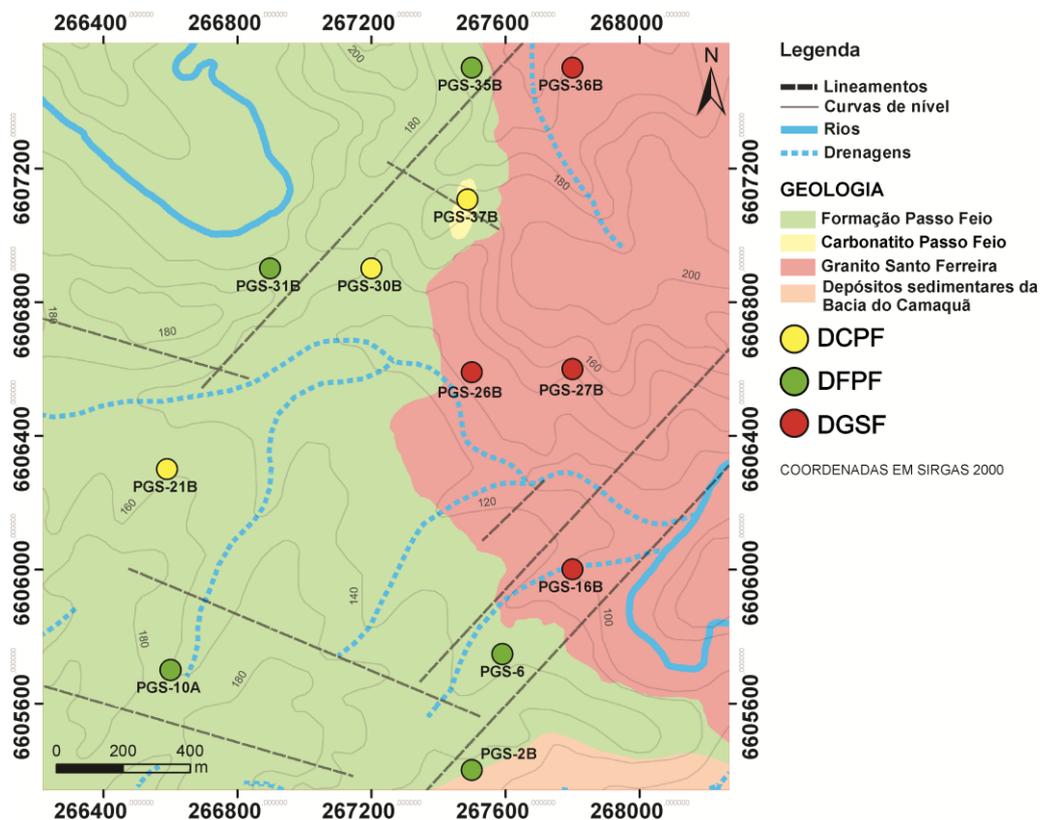
Estas condições tardi-magmáticas também possibilitaram a precipitação de minerais tardios ricos em ETR - monazitas-(Ce) e aeschynitas-(Ce). Segundo Schandl & Gordon (2004), as monazitas hidrotermais tendem a possuir $\text{ThO}_2 < 1\%$ enquanto que as monazitas ígneas possuem de 3 a 5%. Em nenhuma análise de EDS realizada nas monazitas do carbonatito Passo Feio foi constatada a presença de ThO_2 . As características petrográficas, geoquímicas, de química mineral e microtexturais observadas, condizem com uma origem hidrotermal associadas a fase tardi-magmática de cristalização do magma para as monazitas do Passo Feio.

Considerando a composição predominantemente calcítica e sua textura fina é possível classificar o carbonatito Passo Feio como um alvikito. De acordo com as análises de rocha total realizadas, nota-se que as concentrações estão dentro dos padrões estabelecidos na literatura para este grupo de rochas. Nos diagramas normalizados ao condrito é possível observar que o carbonatito Passo Feio exibe o enriquecimento em ETRL característico dos carbonatitos, formando um padrão similar ao encontrado nos apatita-sovitos de Fen, Noruega (Figura 37b).

A partir da interpretação dos diagramas binários permitem atribuir o comportamento do P_2O_5 com Ti, Ba e ETR e CaO ao reflexo da cristalização tardia de monazitas-(Ce) e aeschynitas-(Ce). Esta hipótese pode ser corroborada pelo comportamento do fracionamento dos ETR ilustrado pela Figura 34d-f, mostrando a maior concentração de ETRL relacionadas a valores altos de $\text{P}_2\text{O}_5+\text{CaO}$. Com relação nota-se que o comportamento de $(\text{La}/\text{Yb})_N$ com relação a Zr e SiO_2 ilustra a provável concentração das ETRP em zircões (Figura 34a-c).

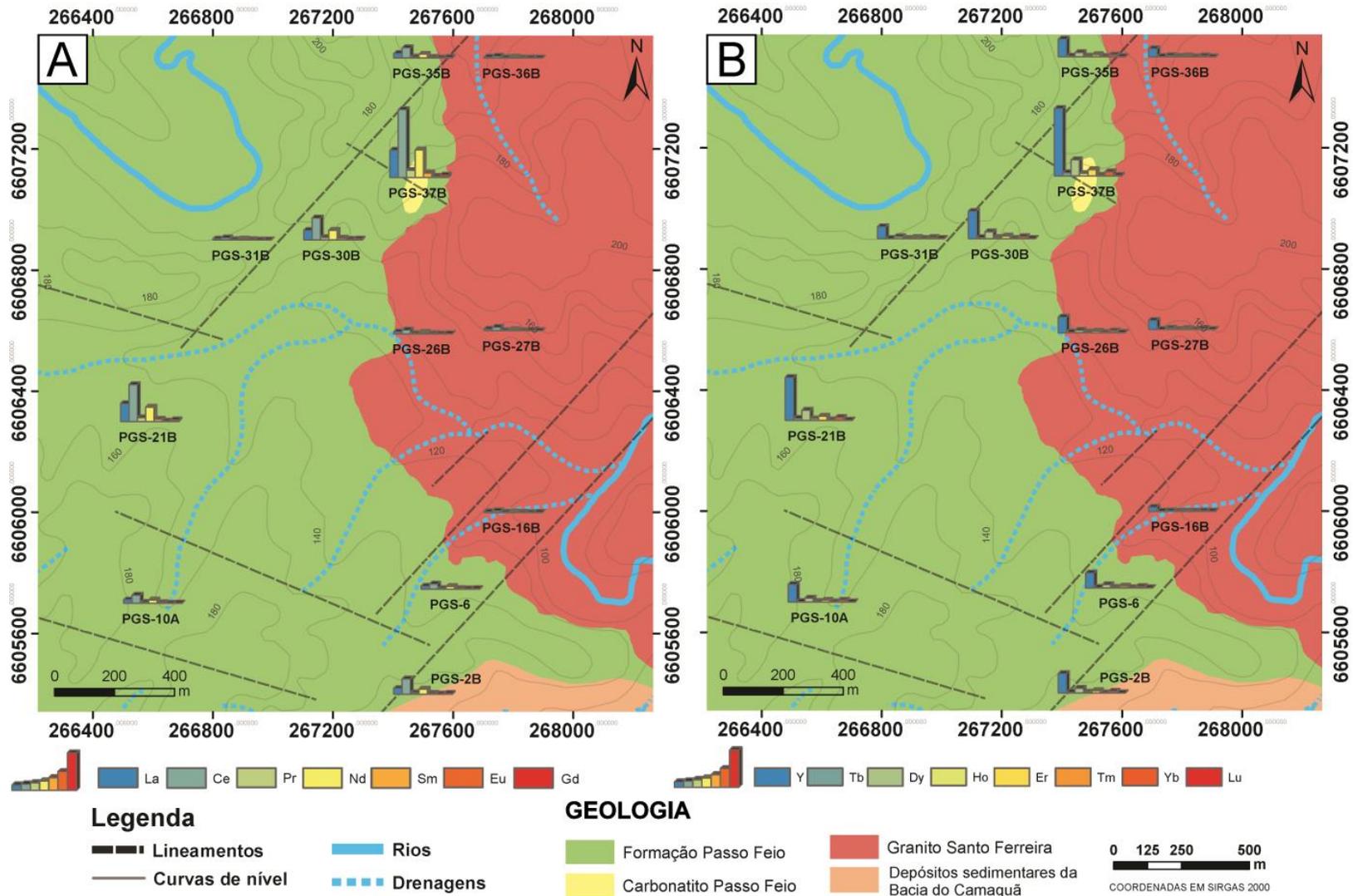
A partir da análise geoquímica dos solos da área de estudo, foi possível estabelecer com clareza as características de cada domínio (DCPF, DFPF e DGSF) e relacioná-los com as litologias mapeadas durante a fase de campo (Figura 47). Em especial, notou-se que dois locais amostrados possuíam semelhanças com o solo amostrado logo acima ao afloramento de carbonatito (PGS-37B). Esta característica pôde ser observada com clareza nos diagramas geoquímicos das Figuras 38 a 41. Em mapa, a maior concentração dos ETRL (Figura 48a) e ETRP (Figura 48b) nestes pontos também é contrastante quando comparado aos demais. O ponto PGS-37B chega a possuir 1,65 vezes mais ETR que o próprio carbonatito, demonstrando um importante enriquecimento destes elementos no perfil do solo. Este enriquecimento provavelmente reflete uma concentração de minerais ricos em ETR, como as monazitas-(Ce), aeschynitas-(Ce) e zircões. Assim, baseado no comportamento dos ETR na região, foi possível estabelecer uma zona na qual provavelmente o corpo do carbonatito Passo Feio se estenderia (Figura 49).

Figura 47 – Relação dos domínios estabelecidos pela geoquímica com as litologias mapeadas.



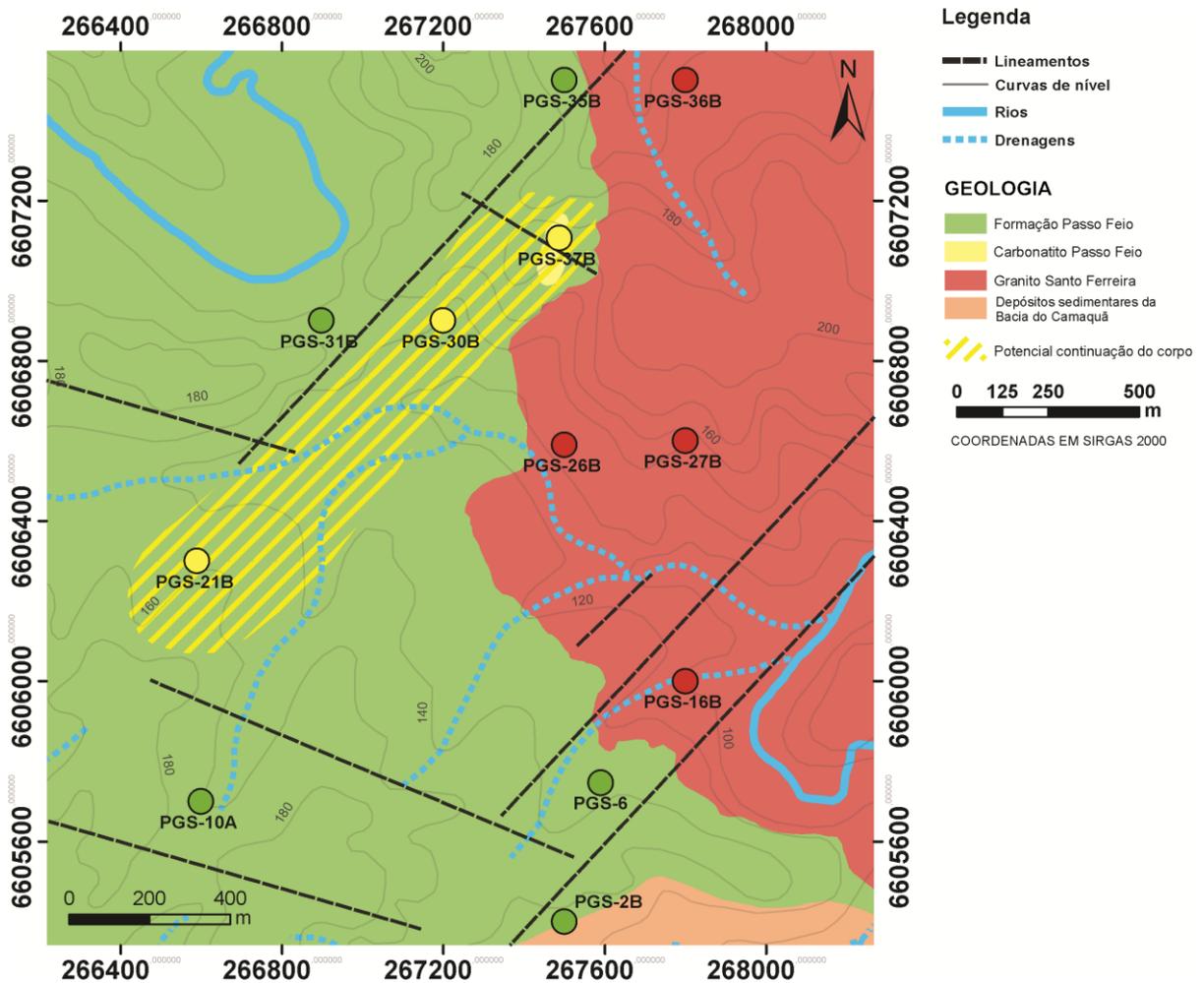
Fonte: Autora.

Figura 48 – (a) Distribuição dos ETRL no solos da área de estudo, (b) Distribuição dos ETRP no solos da área de estudo.



Fonte: Autora

Figura 49 – Provável zona de continuação do corpo do carbonatito Passo Feio.



Fonte: Autora

Cabe mencionar que, regionalmente, o carbonatito Passo Feio, encontra-se próximo à anomalia magnética de Caçapava do Sul, um lineamento contínuo e retilíneo com orientação N35°E (FERNANDES *et al.*, 1995) que representa uma importante estrutura a nível crustal. Durante o intervalo de aproximadamente 650-580 m.a., acredita-se que as zonas de cisalhamento foram controles importantes para o posicionamento de magmas pós-colisionais na região sul do Brasil (BABINSKI *et al.*, 1997; BITENCOURT & NARDI, 1993). Cerva-Alves (2017), obteve uma idade $603 \pm 4,5$ m.a. para um dos carbonatitos da região de Caçapava do Sul, e levantou a hipótese destes carbonatitos terem se instalado sob um contexto pós-colisional. Liégeois (1998) relata que o magmatismo pós-colisional está comumente associado a grandes movimentos horizontais ao longo de zonas de cisalhamento, sendo que a fonte do magmatismo está na litosfera ou no manto astenosférico,

previamente afetados pelos períodos de subdução e colisão. A deformação observada no carbonatito Passo Feio, sua proximidade a grandes estruturas e sua relação concordante com as encaixantes (ROCHA *et al.* 2013), sustentam a hipótese de que esta ocorrência corresponde a um carbonatito do tipo linear, segundo a classificação de Lapin e Ploshko (1988). Geoquimicamente, há uma certa semelhança entre o carbonatito Passo Feio e os demais carbonatitos encontrados em zonas de falhas profundas (tipo 6; Tabela 10). Segundo Samoilov (1991), estes carbonatitos do tipo 6 estariam frequentemente associados à importantes depósitos de ETR e Nb, e comparando-se os teores deste grupo com os do carbonatito Passo Feio, nota-se um empobrecimento em Nb e teores não muito expressivos de ETR. Quanto à gênese, este carbonatito provavelmente foi originado por uma reativação de fontes mantélicas, dentro de um contexto magmático pós-colisional.

6 BIBLIOGRAFIA

ALMEIDA, F.F.M. de, HASUI, Y., BRITO NEVES, B.B. **The upper precambrian of South America**, Boletim IG-USP, v. 7, p. 45-80. 1976.

ALMEIDA, R. P. **Tectônica e sedimentação do Ediacarano ao Ordoviciano: exemplos do Supergrupo Camaquã (RS) e do Grupo Caacupé (Paraguai oriental)**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2005.

BABINSKI, M., CHEMALE, F., VAN SCHMUS, W. R., HARTMANN, L. A., & DA SILVA, L. C. **U-Pb and Sm-Nd geochronology of the neoproterozoic granitic-gneissic Dom Feliciano Belt, southern Brazil**. Journal of South American Earth Sciences, 10(3), 263-274. 1997.

BALLIRANO, P., ANDREOZZI, G. B., & BELARDI, G. **Crystal chemical and structural characterization of fibrous tremolite from Susa Valley, Italy, with comments on potential harmful effects on human health**. American Mineralogist, 93(8-9), 1349-1355. 2008.

BARSHICK, C., DUCKWORTH, D., & SMITH, D. **Inorganic mass spectrometry: fundamentals and applications**. CRC Press. 2000.

BITENCOURT, M.F. **Geologia, Petrologia e Estrutura dos Metamorfitos da Região de Caçapava do Sul, RS**. Unpublished M.Sc. Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 161 p. 1983.

BITENCOURT, M. D. F., & NARDI, L. S. **Late-to post-collisional Brasiliano magmatism in southernmost Brazil**. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 65(1), 3-6. 1993.

CERVA-ALVES, T. **Geologia dos carbonatitos ediacaranos de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil**. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2017.

CHAKHMOURADIAN, A. **The geochemistry of carbonatites revisited: two major types of continental carbonatites and their trace-element signatures**. European Geosciences Union General Assembly, 2009, Vienna. Geophysical Research

Abstracts, Vienna, EGU, Vol. 11, 2 p., Online Publication. 2009.

CHAKHMOURADIAN, A. R., & MITCHELL, R. H. **Lueshite, pyrochlore and monazite-(Ce) from apatite-dolomite carbonatite, Lesnaya Varaka complex, Kola Peninsula, Russia.** Mineralogical Magazine, 62(6), 769-782. 1998.

CHAKHMOURADIAN, A. R., REGUIR, E. P., & ZAITSEV, A. N. **Calcite and dolomite in intrusive carbonatites. I. Textural variations.** Mineralogy and Petrology, 110(2-3), 333-360. 2016.

CHEMALE JR, F. **Evolução geológica do Escudo Sul-rio-grandense.** Geologia do Rio Grande do Sul, 13-52. 2000.

CHEPCANOFF, V. **Desenvolvimento de uma metodologia para a separação de samário e európio a partir de mistura de óxidos de Terras Raras por redução eletroquímica/precipitação.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2006.

COPLEN, T. B., KENDALL, C., & HOPPLE, J. **Comparison of Stable Isotope Reference Samples.** NATURE, 302(5905), 236-238. 1983.

CPRM. **Projeto Aerogeofísico Escudo do Rio Grande do Sul.** 2010.

DALTON, J. A., & PRESNALL, D. C. **The continuum of primary carbonatitic–kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: data from the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–CO₂ at 6 GPa.** Journal of Petrology, 39(11-12), 1953-1964. 1998.

DARDENNE, M. A., & SCHOBENHAUS, C. **Metalogênese do Brasil.** Editora UnB. 2001.

DAWSON, J. B., STEELE, I. M., SMITH, J. V., & RIVERS, M. L. **Minor and trace element chemistry of carbonates, apatites and magnetites in some African carbonatites.** 1996.

DEMANGE, M. **Mineralogy for petrologists.** CRC Press. 2012.

DEMÉNY, A., SITNIKOVA, M. A., & KARCHEVSKY, P. I. **Stable C and O isotope compositions of carbonatite complexes of the Kola Alkaline Province:**

phoscorite-carbonatite relationships and source compositions. MINERALOGICAL SOCIETY SERIES, 10, 407. 2006.

DONOHUE, P. H., SIMONETTI, A., & NEAL, C. R. **Chemical characterisation of natural ilmenite: A possible new reference material.** Geostandards and Geoanalytical Research, 36(1), 61-73. 2012.

DUARTE, L. D. C., JUCHEM, P. L., PULZ, G. M., BRUM, T. M. M. D., CHODUR, N. L., LICCARDO, A., ... & ACAUAN, R. B. **Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros.** Pesquisas em Geociências. Porto Alegre, RS. Vol. 30, n. 2 (2003), p. 3-15. 2003.

ERNST, R. E., & BELL, K. **Large igneous provinces (LIPs) and carbonatites.** Mineralogy and Petrology, 98(1-4), 55-76. 2010.

FERNANDES, L. A. D., MENEGAT, R., COSTA, A. F. U., KOESTER, E., PORCHER, C. C., TOMMASI, A., KRAEMER, G. & CAMOZZATO, E. **Evolução Tectônica do Cinturão Dom Feliciano no Escudo Sul-Rio-Grandense: Parte I-Uma contribuição a partir do registro geológico.** Revista Brasileira de Geociências, 25(4), 375-384. 1995.

FOURNIER, A. **Magmatic and Hydrothermal Controls of LREE Mineralization of the St-Honoré Carbonatite.** Québec McGill University, Montreal, Canada, 8. 1993.

GITTINS J, HARMER R.E. **Myths and reality in the carbonatite–silicate rock ‘association’**, Periodicals of Mineralogy ,vol. 72 (pg. 19-24). 2003.

GOONAN, T.G. **Rare earth elements—End use and recyclability.** U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011–5094, 15 p. 2011.

HARTMANN, L.A., PORCHER, C.C., AND REMUS, M.V.D. **Evolução das rochas metamórficas do Rio Grande do Sul**, in Holz, M., and DeRos, L.F., eds., Geologia do Rio Grande do Sul: Porto Alegre, Brazil, CIGO/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 79–118. 2000.

HARTMANN, L. A., CHEMALE JR, F. & PHILIPP, R. P. **Evolução Geotectônica do**

Rio Grande do Sul no Pré-Cambriano. In: Frantz, J. C. & Iannuzzi, R. 2007. 50 Anos de Geologia: Instituto de Geociências. Contribuições, Porto Alegre, Editora Comunicação e Identidade, p. 97-123. 2007.

HASUI, Y. **Sistema orogênico Mantiqueira.** Hasui, Y., Carneiro, CDR, Almeida, FFM, Bartorelli, A., Geologia do Brasil, primeira edição. São Paulo, Beca Editora, 331-374. 2012.

HOUK, R. S., FASSEL, V. A., FLESCHE, G. D., SVEC, H. J., GRAY, A. L., & TAYLOR, C. E. **Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements.** Analytical Chemistry, 52(14), 2283-2289. 1980.

INGRID, H. K. **Rare earth elements in sövitic carbonatites and their mineral phases.** Journal of Petrology, 39(11-12), 2105-2121. 1998.

KELLER, J., & HOEFS, J. **Stable isotope characteristics of recent natrocarbonatites from Oldoinyo Lengai.** In Carbonatite Volcanism (pp. 113-123). Springer Berlin Heidelberg. 1995.

KENDALL, C. AND CALDWELL, E. A. **Fundamentals of Isotope Geochemistry,** In: C. Kendall and J.J. McDonnell (Eds.), Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier Science, Amsterdam, pp. 51-86. 1998.

KRAVCHENKO, S. M., BAGDASAROV, Y. A., & LAPIN, A. V. **New data on the geology and minerageny of carbonatite associations.** International Geology Review, 30(11), 1208-1216. 1988.

LAPIN, A. V., & PLOSHKO, V. V. **Rock-association and morphological types of carbonatite and their geotectonic environments.** International Geology Review, 30(4), 390-396. 1988.

LE BAS, M. J. **Nephelinites and carbonatites.** Geological Society, London, Special Publications, 30(1), 53-83. 1987.

LE BAS, M.J., **Diversification of carbonatite.** In: Bell, K. (Ed.), Carbonatites: Genesis and Evolution. Unwin Hyman, London, pp. 428–447. 1989.

- LE BAS, M. J. **Fenites associated with carbonatites.** The Canadian Mineralogist, 46(4), 915-932. 2008.
- LE MAITRE, R. W. **Igneous rocks: a classification and glossary of terms.** Cambridge University Press, pp 236. 2002.
- LIÉGEOIS, J. P. **Some words on the post-collisional magmatism.** Lithos, 45, 15-18. 1998.
- LIMA, P. C. R. **Terras Raras: Elementos Estratégicos Para O Brasil.** Brasília- DF: Consultoria Legislativa. 2012.
- MACKENZIE, W. S., & ADAMS, A. E. **Atlas en color de rocas y minerales en lámina delgada.** Masson. 1996.
- MINTY B.R.S. **A review of airborne gamma-ray spectrometric data-processing techniques.** Canberra: Australian Gov. Publ. Service. 48 p. 1988.
- MITCHELL, R. H. **Carbonatites and carbonatites and carbonatites.** The Canadian Mineralogist, 43(6), 2049-2068. 2005.
- MÖLLER, P. **Rare Earth Mineral Deposits and their Industrial Importance.** In: Lanthanides, Tantalum and Niobium, (ed) P. Möller, P. Cerny and F. Saupe. Society for Geology Applied to Mineral Deposits, Special Publication No 7, p. 171-188. 1989.
- MOROGAN, V. **Ijolite versus carbonatite as sources of fenitization.** Terra Nova, 6(2), 166-176. 1994.
- NAKAMURA, N. **Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites.** Geochimica et Cosmochimica Acta, 38(5), 757-775. 1974.
- NARDI, L. V. S., BITENCOURT, M. F. A. S. **Geologia, petrologia e geoquímica do Complexo Granítico de Caçapava do Sul, RS.** Revista Brasileira de Geociências, v. 19, n. 2, p. 153-169, 1989.
- NASIR, S., THEYE, T., & MASSONNE, H. J. **REE-Rich Aeschynite in Apatite-Dolomite Carbonatite, Eastern Oman Mountains.** Open Mineralogy Journal, 3, 17-27. 2009.

- PASSCHIER, C. W., & TROUW, R. A. **Microtectonics**. Berlin: Springer. 1996.
- PETRELLI, M., POLI, G., PERUGINI, D., & PECCERILLO, A. **PetroGraph: A new software to visualize, model, and present geochemical data in igneous petrology**. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(7). 2005.
- RAITH, M. M., RAASE, P. R., & REINHARDT, J. R. **Guide to thin section microscopy**. University of Bonn. 2011.
- REED, S. J. B. **Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology**. Cambridge University Press. 2005.
- REMUS, M. V. D., HARTMANN, L, A. **The link between hydrothermal epigenetic copper mineralization and the Caçapava Granite of the Brasiliano Cycle in southern Brazil**. *Journal of South America Earth Science*, 2000.
- RIBEIRO, M. **Geologia da quadrícula de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul--Brasil** (No. 127). Divisão de Fomento da Produção Mineral. 1966.
- RIBEIRO, M. **Geologia da Folha de Bom Jardim, Rio Grande do Sul, Brasil**. Rio de Janeiro, DNPM/DGM 127, p. 1-142. 1970.
- RICHARDSON, D. G., & BIRKETT, T. C. **Carbonatite-associated deposits. Geology of Canadian Mineral Deposit Types**. Eckstrand OR, Sinclair WD, Thorpe RI (eds) Geological Survey of Canada, Ottawa, 541-558. 1996.
- ROCHA, A.M.R. , DORNELES, N. T. , GINDRI, M. D. , VARGAS, J. M. , ALVES, T.C. , BENETTI, F. A. . **Descoberta Dos Carbonatitos Picada Dos Tocos E Passo Feio E O Potencial Para Fosfato e ETR, Caçapava Do Sul, Rio Grande Do Sul**. In: VIII Simposio Sul-Brasileiro de Geologia, 2013, Porto Alegre. VIII Simposio Sul-Brasileiro de Geologia, 2013.
- SAMOILOV, V. S. **The main geochemical features of carbonatites**. *Journal of Geochemical Exploration*, 40(1-3), 251-262. 1991.
- SANTOS, R. V., & CLAYTON, R. N. **Variations of oxygen and carbon isotopes in carbonatites: A study of Brazilian alkaline complexes**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 7(59), 1339-1352. 1995.

SCHANDL, E. S., & GORTON, M. P. **A textural and geochemical guide to the identification of hydrothermal monazite: criteria for selection of samples for dating epigenetic hydrothermal ore deposits.** *Economic Geology*, 99(5), 1027-1035. 2004.

SHAND, S. J. **The present status of Daly's hypothesis of the alkaline rocks.** *American Journal of Science*, 23, 495-507. 1945.

SHARP, Z. **Principles of stable isotope geochemistry.** 2007.

SIMANDL, G. J. **Carbonatites and related exploration targets.** In: Simandl, G.J. and Neetz, M., (Eds.), *Symposium on Strategic and Critical Materials Proceedings*, November 13-14, 2015, Victoria, British Columbia. British Columbia Ministry of Energy and Mines, British Columbia Geological Survey Paper 2015-3, pp. 31-37. 2015.

SOLIANI JR, E. **Os dados geocronológicos do Escudo Sul-rio-grandense e suas implicações de ordem geotectônica** (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo). 1986.

STOCKES, D. **Principles and practice of variable pressure: environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM).** John Wiley & Sons. 2008.

TAYLOR, H. E. **Inductively coupled plasma-mass spectrometry: practices and techniques.** Academic Press. 2001.

TONIOLO, J. A., GRAZIA, A. C., PARISI, G., & PINTO, L. G. **Carbonatitos do Rio Grande do Sul, Brasil.** In: V Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados. Goiás, Brasil. 2011.

VEIZER, J., BELL, K., AND JANSEN, S.L., **Temporal distribution of carbonatites,** *Geology*, v. 20, p. 1147-1149. 1992.

VERPLANCK, P. L., & VAN GOSEN, B. S. **Carbonatite and alkaline intrusion-related rare earth element deposits—a deposit model.** US Geological Survey. 2011.

WALL, F., & MARIANO, A. N. **Rare earth minerals in carbonatites: a discussion**

centred on the Kangankunde Carbonatite, Malawi. Mineralogical Society Series, 7, 193-226. 1995.

WOODARD, J., & HETHERINGTON, C. J. **Carbonatite in a post-collisional tectonic setting: Geochronology and emplacement conditions at Naantali, SW Finland.** Precambrian Research, 240, 94-107. 2014.

WOOLLEY, A. R., KJARSGAARD, B. A. **Paragenetic types of carbonatite as indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks: evidence from a global database.** The Canadian Mineralogist, v.46, p.741-752. 2008.

ANEXO A

Análises Realizadas			Análises Bibliografia		
Carbonatos			Composições		
(%)	Amplitude	Média	(%)	Calcita ¹	Dolomita ²
SiO ₂	n.d. - 5.00	3.576248	MgO	0.35	22.2
MgO	n.d. - 39.666	10.92985	CaO	55.2	29.9
CaO	56.466 - 100	88.09152	FeO	0.05	1.21
FeO	n.d. - 4.390	2.422394	MnO	0.08	0.09
MnO	n.d. - 0.880	0.834961	SrO	0.65	0.43
SrO	n.d. - 6.999	1.730398	^{1,2} Dawson et al, 1996.		
ZrO ₂	n.d. - 7.583	5.84421			
n = 33					

Análises Realizadas			Análise Bibliografia	
Flogopitas			Composição Flogopita ¹ (%)	
(%)	Amplitude	Média		
MgO	25.610 - 37.002	30.579	SiO ₂	39.84
Al ₂ O ₃	11.198 - 18.429	13.901	TiO ₂	0.49
SiO ₂	42.740 - 47.227	45.599	Al ₂ O ₃	10.83
K ₂ O	n.d. - 1.276	1.276	FeO	11.34
CaO	n.d - 6.270	3.990	MnO	0.13
TiO ₂	n.d. - 1.036	1.004	MgO	21.04
FeO	2.792 - 7.455	5.279	Na ₂ O	0.23
ZrO ₂	n.d. - 5.850	5.850	K ₂ O	10.22
n = 14			CaO	0.66
			F	1.77

¹Fournier, 1993

Análises Realizadas			Análise Bibliografia	
Apatitas			Composição Apatita ¹ (%)	
(%)	Amplitude	Média		
P ₂ O ₅	37.272 - 49.890	39.839	P ₂ O ₅	42.1
CaO	50.110 - 62.728	60.065	CaO	51.6
Na ₂ O	n.d. - 1.409	1.045	SrO	2.25
FeO	n.d. - 1.171	0.928	MnO	0.06
n = 41			FeO	0.05
			Ce ₂ O ₃	0.85
			La ₂ O ₃	0.39
			Nd ₂ O ₃	0.36
			F	2.12

¹ Dawson et al, 1996.

Análises Realizadas			Análise Bibliografia	
Tremolitas			Composição Tremolita ¹ (%)	
(%)	Amplitude	Média		
Na ₂ O	1.226 - 3.494	2.972	SiO ₂	58.51
MgO	19.788 - 25.302	23.606	TiO ₂	0.02
Al ₂ O ₃	n.d. - 4.009	3.225	Al ₂ O ₃	0.05
SiO ₂	52.235 - 58.048	55.649	FeO	1.17
CaO	9.306 - 18.255	11.415	MgO	23.74
FeO	2.172 - 4.939	3.503	CaO	13.29
ZrO ₂	n.d. - 5.089	3.988	Na ₂ O	0.2
n = 22			K ₂ O	0.04
			F	0.07
			Cl	0.03
			H ₂ O	2.15

¹Ballirano *et al.*, 2008.

Análises Realizadas			Análise Bibliografia	
Monazitas - (Ce)			Composição Monazita - (Ce) ¹ (%)	
(%)	Amplitude	Média		
Al ₂ O ₃	n.d. - 1.528	1.289	CaO	0.920
SiO ₂	n.d. - 3.169	3.011	SrO	5.170
P ₂ O ₅	21.096 - 33.241	29.155	La ₂ O ₃	15.140
CaO	n.d. - 44.031	3.526	Ce ₂ O ₃	29.180
TiO ₂	n.d. - 11.6	11.600	Pr ₂ O ₃	3.850
FeO	n.d. - 2.756	2.756	Th ₂ O	9.740
La ₂ O ₃	23.253 - 32.805	29.056	P ₂ O ₅	29.000
Ce ₂ O ₃	8.217 - 37.769	34.314	¹ Chakhmouradian <i>et al.</i> , 1998	
Nd ₂ O ₃	n.d. - 8.193	6.410		
Gd ₂ O ₃	n.d. - 1.038	1.038		
n = 35				

Análises Realizadas			Análise Bibliografia	
Ilmenitas			Composição Ilmenita ¹ (%)	
(%)	Amplitude	Média		
CaO	n.d. - 3.24	3.240	TiO ₂	50.2
MgO	n.d. - 8.341	3.857	Al ₂ O ₃	0.43
TiO ₂	43.354 - 51.165	46.722	FeO	41.8
MnO	n.d. - 42.32	17.040	MgO	6.1
FeO	10.5 - 49.289	34.375	MnO	0.31
BaO	n.d. - 12.161	7.677	V ₂ O ₃	0.13
Mo	n.d. - 1.23	1.230	¹ Donohue <i>et al.</i> , 2012	
ZrO ₂	n.d. - 4.320	4.320		
n = 5				

Análises Realizadas			Análise Bibliografia	
Aeschynita - (Ce)			Composição Aeschynita - (Ce) ¹ (%)	
(%)	Amplitude	Média		
Al ₂ O ₃	n.d. - 7.601	3.467	SiO ₂	0.07
SiO ₂	n.d. - 20.617	6.420	CaO	0.76
CaO	2.994 - 39.344	9.321	TiO ₂	43.16
TiO ₂	16.127 - 34.461	24.631	FeO	3.13
FeO	2.777 - 16.687	7.341	ZrO ₂	0.25
ZrO ₂	n.d. - 24.158	18.770	Ce ₂ O ₃	21.31
Mo	n.d. - 17.238	11.221	Nd ₂ O ₃	4.42
BaO	n.d. - 13.243	9.771	MnO	1.25
Ce ₂ O ₃	8.765 - 18.792	13.329	Nb ₂ O ₃	0.27
Nd ₂ O ₃	6.394 - 26.565	10.613	Y ₂ O ₃	0.09
Ta	n.d. - 7.894	5.086	La ₂ O ₃	13.62
ThO ₂	n.d. - 34.012	7.871	Pr ₂ O ₃	1.47
n = 20			Sm ₂ O ₃	0.48
			Eu ₂ O ₃	0.11
			Dy ₂ O ₃	0.21
			Yb ₂ O ₃	<0.11
			Er ₂ O ₃	<0.13
			H ₂ O ₃	2.97
			F	0.46

¹Nasir *et al.*, 2009.

ANEXO B

Abaixo, resultados geoquímicos das análises de solo da área de estudo (óxidos em % e elementos traços em ppm).

	PGS-6 (2X)	PGS-30B (2X)	PGS-31B (2X)	PGS-21B (2X)	PGS-27B (2X)	PGS-16B (2X)	PGS-36B (2X)	PGS-10A (2X)	PGS-2B (2X)	PGS-26B (2X)	PGS-35B (2X)	PGS-37B (2X)
SiO2	58.26	33.31	51.58	41.58	72.73	74.83	75.8	65.96	50.25	71.25	56.22	24.51
Al2O3	11.41	11.16	8.28	13.32	11.34	12.92	10.62	11.18	14.74	11.25	17.42	6.45
Fe2O3(T)	10.3	18.04	13.17	18.23	3.05	1.33	4.66	7.26	13.87	1.49	11.41	27.56
MnO	0.142	0.254	0.282	0.433	0.041	0.036	0.04	0.254	0.253	0.056	0.274	0.531
MgO	1.3	4.56	11.67	1.76	1	0.17	0.15	0.66	1.32	0.23	0.99	5.78
CaO	1.37	12.4	3.98	3.35	1.4	0.39	0.11	0.32	1.28	0.49	0.29	15.09
Na2O	1.56	1.47	0.1	1.49	1.4	1.64	0.43	0.19	0.91	0.98	0.2	1.04
K2O	1.14	0.91	0.09	0.35	2.51	5.37	3.14	0.64	0.98	3.91	1.34	0.38
TiO2	1.922	6.246	0.811	4.844	0.389	0.182	0.259	1.702	3.415	0.282	1.618	4.019
P2O5	0.19	1.51	0.07	1.51	0.04	0.03	0.04	0.13	0.21	0.08	0.2	5.64
LOI	12.64	8.87	9.01	13.57	4.9	2.89	5.58	10.63	12.62	9.27	9.08	7.94
Total	100.3	98.72	99.06	100.4	98.8	99.8	100.8	98.92	99.86	99.3	99.05	98.93
Sc	24	21	27	32	8	2	5	20	25	4	25	33
Be	4	5	1	7	1	< 1	1	2	4	1	3	3
V	225	509	169	517	54	16	61	141	361	21	193	666
Ba	717	727	88	470	1429	6402	441	465	637	956	524	305
Sr	170	551	26	372	199	408	54	34	182	122	45	918
Y	26	48	21	75	16	7	14	31	34	27	31	118
Zr	313	485	72	301	136	70	116	254	348	129	236	625
Cr	140	20	1840	180	60	< 20	30	190	180	< 20	160	190
Co	43	50	97	53	12	4	6	37	45	5	42	43
Ni	70	90	760	130	20	< 20	< 20	70	90	< 20	70	80
Cu	110	190	60	40	< 10	50	20	50	60	< 10	50	70
Zn	120	140	90	160	40	60	< 30	140	140	30	250	280
Ga	17	26	11	30	14	11	14	18	24	16	27	27
Ge	2	2	3	2	< 1	< 1	1	2	2	1	2	3
As	17	6	< 5	11	< 5	< 5	< 5	< 5	8	< 5	< 5	11
Rb	48	25	6	32	45	62	77	54	84	118	135	17
Nb	42	206	23	387	24	8	12	26	122	19	26	522
Mo	< 2	4	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	6	< 2	< 2	2
Ag	3.4	1.5	< 0.5	1.5	0.9	0.6	0.8	1	1.6	0.8	1.1	2.1
In	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0.3
Sn	2	4	2	3	1	< 1	< 1	2	3	2	3	8
Sb	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Cs	1.9	0.9	1.1	3.8	1.2	0.7	1.9	4.2	5.2	2.4	6.1	1

Continuação...

	PGS-6 (2X)	PGS-30B (2X)	PGS-31B (2X)	PGS-21B (2X)	PGS-27B (2X)	PGS-16B (2X)	PGS-36B (2X)	PGS-10A (2X)	PGS-2B (2X)	PGS-26B (2X)	PGS-35B (2X)	PGS-37B (2X)
La	46.7	150	16.6	281	27.5	10.9	15.5	53.8	88.9	31	69	420
Ce	78.6	340	33.4	576	52.4	27	28.2	127	236	59.4	157	1050
Pr	10.7	38.5	4.14	60.2	5.33	2.09	3.36	13.4	19.9	5.74	15.7	111
Nd	41	150	16.4	225	18.9	7.8	12.7	51.4	76	20	58.8	427
Sm	7.6	26.4	3.7	38.5	3.3	1.2	2.7	10.4	14	4.2	11.2	70.7
Eu	2.22	7.93	0.89	11	0.86	0.51	0.62	2.04	3.71	0.49	2.33	20.3
Gd	6.4	16.6	2.8	28.2	2.7	0.9	2.2	7.1	10.8	3.8	8.8	40.6
Tb	1	2.3	0.6	3.6	0.4	0.2	0.4	1.1	1.5	0.7	1.3	5.9
Dy	5.6	12.2	3.8	17.9	2.7	1	2.3	6.7	8.1	4.2	7.3	28.7
Ho	1.1	2	0.8	2.9	0.5	0.2	0.5	1.3	1.4	0.8	1.3	4.6
Er	2.9	4.8	2.3	7.6	1.7	0.6	1.5	3.5	3.8	2.7	3.6	11.4
Tm	0.42	0.59	0.36	0.97	0.28	0.1	0.24	0.53	0.49	0.44	0.52	1.32
Yb	2.6	3.5	2.4	5.5	2	0.7	1.8	3.5	3.1	3.2	3.4	7.5
Lu	0.4	0.49	0.39	0.78	0.35	0.13	0.31	0.52	0.46	0.47	0.52	1.04
Hf	7.7	12.6	2.2	5.9	3.9	1.8	3.4	8.5	8.8	4.4	7.5	12.8
Ta	2.2	13.7	2.8	9.5	4.3	1.4	2.4	1.9	6	2.5	1.7	18.5
W	2	< 1	37	11	2	< 1	< 1	3	3	< 1	< 1	1
Tl	0.3	< 0.1	0.1	0.4	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.1
Pb	80	15	28	49	20	18	32	72	104	25	34	30
Bi	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4
Th	20.6	21.5	8	49.4	11.2	4.2	7.3	15.2	21.9	15	16	43.8
U	2	5.5	2.4	4.6	4.4	1.4	3.2	3.1	4	4.8	2.9	6.9

Fonte: Autora

ANEXO C

PONTO	SIRGAS 2000		TIPO DE SOLO	COLORAÇÃO	AMOSTRAS RECOLHIDAS
	mE	mN			
PGS-1	266984	6605400	Argiloso	Marrom escuro	PGS-1
PGS-2	267500	6605400	Argiloso	Topo marrom escuro, base avermelhada	PGS-2A e PGS-2B
PGS-3	267800	6605400	Topo argilo-arenoso, base argilosa	Marrom escuro	PGS-3A e PGS-3B
PGS-4	268100	6605400	Argiloso	Marrom escuro	PGS-4A e PGS-4B
PGS-5	267944	6605718	Argiloso	Marrom escuro	PGS-5A
PGS-6	267591	6605747	Argiloso com regolito	Marrom escuro	PGS-6
PGS-7	267493	6605700	Argiloso	Marrom escuro	PGS-7A e PGS-7B
PGS-8	267200	6605700	Argiloso	Marrom escuro	PGS-8A e PGS-8B
PGS-9	266896	6605704	Argilo-arenoso	Marrom-avermelhada	PGS-9A e PGS-9B
PGS-10	266600	6605700	Argilo-arenoso	Marrom-escuro	PGS-10A
PGS-12	266437	6606027	Areno-argiloso	Marrom-claro-avermelhado	PGS-12A e PGS-12B
PGS-13	266718	6606031	Argiloso	Marrom escuro	PGS-13A e PGS-13B
PGS-14	266972	6606044	Argiloso	Marrom-avermelhada	PGS-14A e PGS-14B
PGS-15	267284	6606048	Argiloso	Marrom-avermelhada	PGS-15A E PGS-15B
PGS-16	267800	6606000	Argiloso	Marrom escuro	PGS-16A e PGS-16B
PGS-17	267812	6606300	Areno-argiloso, mais arenoso e úmido para a base	Marrom escuro	PGS-17A
PGS-18	267513	6606300	Argiloso	Marrom escuro	PGS-18A e PGS-18B
PGS-19	267200	6606300	Argiloso	Marrom escuro	PGS-19A e PGS-19B
PGS-20	266900	6606300	Argiloso	Marrom escuro	PGS-20A e PGS-20B
PGS-21	266590	6606300	Argiloso	Marrom-avermelhada	PGS-21A e PGS-21B
PGS-22	266275	6606338	Argiloso	Marrom escuro	PGS-22A e PGS-22B
PGS-23	266604	6606600	Argiloso	Marrom escuro	PGS-23A e PGS-23B

Continuação...					
PONTO	SIRGAS 2000		TIPO DE SOLO	COLORAÇÃO	AMOSTRAS RECOLHIDAS
	mE	mN			
PGS-24	266860	6606600	Argiloso	Marrom escuro	PGS-24A e PGS-24B
PGS-25	267188	6606609	Argiloso	Marrom escuro	PGS-25A e PGS-25B
PGS-26	267500	6606590	Argilo-arenoso	Marrom escuro	PGS-26A e PGS-26B
PGS-27	267800	6606600	Argiloso no topo, mais cascalhoso e úmido na base	Marrom escuro	PGS-27A e PGS-27B
PGS-28	267800	6606895	Arenoso	Marrom escuro	PGS-28A
PGS-29	267500	6606900	Arenoso	Marrom escuro	PGS-29A
PGS-30	267200	6606900	Areno-argiloso	Topo marrom escuro, base mais amarelada	PGS-30A e PGS-30B
PGS-31	266898	6606900	Areno-argiloso	Topo marrom escuro, base mais amarelada	PGS-31A e PGS-31B
PGS-32	267200	6607200	Areno-argiloso	Marrom escuro	PGS-32A e PGS-32B
PGS-33	267500	6607200	Areno-argiloso	Marrom escuro	PGS-33A e PGS-33B
PGS-34	267800	6607200	Argiloso	Marrom escuro	PGS-34A e PGS-34B
PGS-35	267500	6607500	Areno-argiloso	Marrom-avermelhada	PGS-35A e PGS-35B
PGS-36	267800	6607500	Areno-argiloso	Marrom escuro no topo e alaranjado na base	PGS-36A e PGS-36B
PGS-37	267487	6607106	Areno-argiloso	Marrom escuro	PGS-37A e PGS-37B

ANEXO D

Outliers e extremos do Domínio Granito Santo Ferreira (DGSF) (óxidos em % e elementos traços em ppm).

Amostras	PGS-27B (2X)	PGS-16B (2X)	PGS-36B (2X)	PGS-26B (2X)	Média	Desvio Padrão	IQR	Outlier	Valor Extremo
SiO ₂	72.73	74.83	75.8	71.25	73.6525	2.05112	2.7125	79.14125	83.21
Al ₂ O ₃	11.34	12.92	10.62	11.25	11.5325	0.97889	0.6425	12.69875	13.6625
Fe ₂ O ₃ (T)	3.05	1.33	4.66	1.49	2.493333	1.878093	1.665	5.5725	8.07
MnO	0.041	0.036	0.04	0.056	0.04325	0.00877	0.00575	0.053375	0.062
MgO	1	0.17	0.15	0.23	0.3875	0.409746	0.2575	0.80875	1.195
CaO	1.4	0.39	0.11	0.49	0.5975	0.558652	0.3975	1.31375	1.91
Na ₂ O	1.4	1.64	0.43	0.98	1.1125	0.530495	0.6175	2.38625	3.3125
K ₂ O	2.51	5.37	3.14	3.91	3.7325	1.232677	1.2925	6.21375	8.1525
TiO ₂	0.389	0.182	0.259	0.282	0.278	0.085467	0.069	0.41225	0.51575
P ₂ O ₅	0.04	0.03	0.04	0.08	0.0475	0.022174	0.0125	0.06875	0.0875
Sc	8	2	5	4	4.75	2.5	2.25	9.125	12.5
V	54	16	61	21	38	22.78889	36	109.75	163.75
Ba	1429	6402	441	956	2307	2759.654	1845	5439.75	8207.25
Sr	199	408	54	122	195.75	153.3979	146.25	470.625	690
Y	16	7	14	27	16	8.286535	6.5	28.5	38.25
Zr	136	70	116	129	112.75	29.68024	26.25	170.125	209.5
Cr	60	< 20	30	< 20	45	21.2132	15	75	97.5
Co	12	4	6	5	6.75	3.593976	2.75	11.625	15.75
Cu	< 10	50	20	< 10	35	21.2132	15	65	87.5
Zn	40	60	< 30	30	43.33333	15.27525	15	72.5	95
Ga	14	11	14	16	13.75	2.061553	1.25	16.375	18.25
Rb	45	62	77	118	75.5	31.20363	29.5	131.5	175.75
Nb	24	8	12	19	15.75	7.135592	9.25	34.125	48
Ag	0.9	0.6	0.8	0.8	0.775	0.125831	0.075	0.9375	1.05
Sn	1	< 1	< 1	2	1.5	0.707107	0.5	2.5	3.25
Cs	1.2	0.7	1.9	2.4	1.55	0.750555	0.95	3.45	4.875
La	27.5	10.9	15.5	31	21.225	9.562209	14.025	49.4125	70.45
Ce	52.4	27	28.2	59.4	41.75	16.59428	26.25	93.525	132.9
Pr	5.33	2.09	3.36	5.74	4.13	1.711393	2.39	9.0175	12.6025
Nd	18.9	7.8	12.7	20	14.85	5.693564	7.7	30.725	42.275
Sm	3.3	1.2	2.7	4.2	2.85	1.260952	1.2	5.325	7.125
Eu	0.86	0.51	0.62	0.49	0.62	0.169902	0.175	0.9425	1.205
Gd	2.7	0.9	2.2	3.8	2.4	1.202775	1.1	4.625	6.275
Tb	0.4	0.2	0.4	0.7	0.425	0.206155	0.125	0.6625	0.85
Dy	2.7	1	2.3	4.2	2.55	1.317826	1.1	4.725	6.375
Ho	0.5	0.2	0.5	0.8	0.5	0.244949	0.15	0.8	1.025
Er	1.7	0.6	1.5	2.7	1.625	0.861684	0.675	2.9625	3.975
Tm	0.28	0.1	0.24	0.44	0.265	0.139881	0.115	0.4925	0.665

Continuação...

Amostras	PGS-27B (2X)	PGS-16B (2X)	PGS-36B (2X)	PGS-26B (2X)	Média	Desvio Padrão	IQR	Outlier	Valor Extremo
Yb	2	0.7	1.8	3.2	1.925	1.024288	0.775	3.4625	4.625
Lu	0.35	0.13	0.31	0.47	0.315	0.140831	0.115	0.5525	0.725
Hf	3.9	1.8	3.4	4.4	3.375	1.126573	1.025	5.5625	7.1
Ta	4.3	1.4	2.4	2.5	2.65	1.206924	0.8	4.15	5.35
Tl	0.2	0.2	0.3	0.4	0.275	0.095743	0.125	0.5125	0.7
Pb	20	18	32	25	23.75	6.238322	7.25	37.625	48.5
Th	11.2	4.2	7.3	15	9.425	4.692103	5.625	20.5875	29.025
U	4.4	1.4	3.2	4.8	3.45	1.526434	1.75	7.125	9.75

Fonte: Autora.

Outliers e extremos do Domínio Formação Passo Feio (DFPF) (óxidos em % e elementos traços em ppm).

Amostras	PGS-6 (2X)	PGS-31B (2X)	PGS-10A (2X)	PGS-2B (2X)	PGS-35B (2X)	PGS-30B (2X)	PGS-21B (2X)	Média	Desvio Padrão	IQR	Outlier	Valor Extremo
SiO ₂	58.26	51.58	65.96	50.25	56.22	33.31	41.58	51.02	10.85	11.33	74.23	91.22
Al ₂ O ₃	11.41	8.28	11.18	14.74	17.42	11.16	13.32	12.50	2.96	2.86	18.32	22.61
Fe ₂ O ₃ (T)	10.30	13.17	7.26	13.87	11.41	18.04	18.23	13.18	4.00	5.10	23.61	31.26
MnO	0.14	0.28	0.25	0.25	0.27	0.25	0.43	0.27	0.09	0.02	0.31	0.35
MgO	1.30	11.67	0.66	1.32	0.99	4.56	1.76	3.18	3.96	2.02	6.18	9.21
CaO	1.37	3.98	0.32	1.28	0.29	12.40	3.35	3.28	4.26	2.87	7.96	12.26
Na ₂ O	1.56	0.10	0.19	0.91	0.20	1.47	1.49	0.85	0.67	1.29	3.41	5.34
K ₂ O	1.14	0.09	0.64	0.98	1.34	0.91	0.35	0.78	0.44	0.57	1.91	2.76
TiO ₂	1.92	0.81	1.70	3.42	1.62	6.25	4.84	2.94	1.98	2.47	7.83	11.54
P ₂ O ₅	0.19	0.07	0.13	0.21	0.20	1.51	1.51	0.55	0.66	0.70	1.91	2.96
Sc	24.00	27.00	20.00	25.00	25.00	21.00	32.00	24.86	3.98	3.50	31.25	36.50
Be	4.00	1.00	2.00	4.00	3.00	5.00	7.00	3.71	1.98	2.00	7.50	10.50
V	225.00	169.00	141.00	361.00	193.00	509.00	517.00	302.14	160.20	254.00	816.00	1197.00
Ba	717.00	88.00	465.00	637.00	524.00	727.00	470.00	518.29	218.90	209.50	991.25	1305.50
Sr	170.00	26.00	34.00	182.00	45.00	551.00	372.00	197.14	198.25	237.50	633.25	989.50
Y	26.00	21.00	31.00	34.00	31.00	48.00	75.00	38.00	18.33	12.50	59.75	78.50
Zr	313.00	72.00	254.00	348.00	236.00	485.00	301.00	287.00	124.97	85.50	458.75	587.00
Cr	140.00	1840.00	190.00	180.00	160.00	20.00	180.00	387.14	643.29	35.00	237.50	290.00
Co	43.00	97.00	37.00	45.00	42.00	50.00	53.00	52.43	20.35	9.00	65.00	78.50
Ni	70.00	760.00	70.00	90.00	70.00	90.00	130.00	182.86	255.39	40.00	170.00	230.00
Cu	110.00	60.00	50.00	60.00	50.00	190.00	40.00	80.00	53.54	35.00	137.50	190.00

Continuação...												
Amostras	PGS-6 (2X)	PGS-31B (2X)	PGS-10A (2X)	PGS-2B (2X)	PGS-35B (2X)	PGS-30B (2X)	PGS-21B (2X)	Média	Desvio Padrão	IQR	Outlier	Valor Extremo
Zn	120.0 0	90.00	140.0 0	140.0 0	250.0 0	140.0 0	160.0 0	148.5 7	49.81	20.00	180.0 0	210.00
Ga	17.00	11.00	18.00	24.00	27.00	26.00	30.00	21.86	6.72	9.00	40.00	53.50
Ge	2.00	3.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.14	0.38	0.00	2.00	2.00
As	17.00	< 5	< 5	8.00	< 5	6.00	11.00	10.50	4.80	5.00	20.00	27.50
Rb	48.00	6.00	54.00	84.00	135.0 0	25.00	32.00	54.86	43.05	40.50	129.7 5	190.50
Nb	42.00	23.00	26.00	122.0 0	26.00	206.0 0	387.0 0	118.8 6	136.5 3	138.0 0	371.0 0	578.00
Ag	3.40	< 0.5	1.00	1.60	1.10	1.50	1.50	1.68	0.88	0.38	2.14	2.70
Sn	2.00	2.00	2.00	3.00	3.00	4.00	3.00	2.71	0.76	1.00	4.50	6.00
Cs	1.90	1.10	4.20	5.20	6.10	0.90	3.80	3.31	2.04	3.20	9.50	14.30
La	46.70	16.60	53.80	88.90	69.00	150.0 0	281.0 0	100.8 6	89.69	69.20	223.2 5	327.05
Ce	78.60	33.40	127.0 0	236.0 0	157.0 0	340.0 0	576.0 0	221.1 4	186.5 5	185.2 0	565.8 0	843.60
Pr	10.70	4.14	13.40	19.90	15.70	38.50	60.20	23.22	19.52	17.15	54.93	80.65
Nd	41.00	16.40	51.40	76.00	58.80	150.0 0	225.0 0	88.37	73.35	66.80	213.2 0	313.40
Sm	7.60	3.70	10.40	14.00	11.20	26.40	38.50	15.97	12.21	11.20	37.00	53.80
Eu	2.22	0.89	2.04	3.71	2.33	7.93	11.00	4.30	3.73	3.69	11.36	16.89
Gd	6.40	2.80	7.10	10.80	8.80	16.60	28.20	11.53	8.50	6.95	24.13	34.55
Tb	1.00	0.60	1.10	1.50	1.30	2.30	3.60	1.63	1.02	0.85	3.18	4.45
Dy	5.60	3.80	6.70	8.10	7.30	12.20	17.90	8.80	4.77	4.00	16.15	22.15
Ho	1.10	0.80	1.30	1.40	1.30	2.00	2.90	1.54	0.70	0.50	2.45	3.20
Er	2.90	2.30	3.50	3.80	3.60	4.80	7.60	4.07	1.74	1.10	5.95	7.60
Tm	0.42	0.36	0.53	0.49	0.52	0.59	0.97	0.55	0.20	0.11	0.72	0.88
Yb	2.60	2.40	3.50	3.10	3.40	3.50	5.50	3.43	1.01	0.65	4.48	5.45
Lu	0.40	0.39	0.52	0.46	0.52	0.49	0.78	0.51	0.13	0.09	0.66	0.79
Hf	7.70	2.20	8.50	8.80	7.50	12.60	5.90	7.60	3.14	1.95	11.58	14.50
Ta	2.20	2.80	1.90	6.00	1.70	13.70	9.50	5.40	4.64	5.70	16.30	24.85
W	2.00	37.00	3.00	3.00	< 1	< 1	11.00	11.20	14.87	8.00	23.00	35.00
Pb	80.00	28.00	72.00	104.0 0	34.00	15.00	49.00	54.57	31.94	45.00	143.5 0	211.00
Th	20.60	8.00	15.20	21.90	16.00	21.50	49.40	21.80	13.11	6.10	30.85	40.00
U	2.00	2.40	3.10	4.00	2.90	5.50	4.60	3.50	1.25	1.65	6.78	9.25

Fonte: Autora

Outliers e extremos do Domínio Carbonatito Passo Feio (DCPF) (óxidos em % e elementos traços em ppm).

Amostras	PGS-30B (2X)	PGS-21B (2X)	PGS-37B (2X)	Média	Desvio Padrão	IQR	Outlier	Valor Extremo
SiO ₂	33.31	41.58	24.51	33.13	8.536371	8.535	50.2475	63.05
Al ₂ O ₃	11.16	13.32	6.45	10.31	3.51299	3.435	17.3925	22.545

Continuação...

Amostras	PGS-30B (2X)	PGS-21B (2X)	PGS-37B (2X)	Média	Desvio Padrão	IQR	Outlier	Valor Extremo
Fe2O3(T)	18.04	18.23	27.56	21.28	5.442355	4.76	30.035	37.175
MnO	0.25	0.43	0.53	0.41	0.14046	0.1385	0.68975	0.8975
MgO	4.56	1.76	5.78	4.03	2.0611	2.01	8.185	11.2
CaO	12.40	3.35	15.09	10.28	6.150423	5.87	22.55	31.355
Na2O	1.47	1.49	1.04	1.33	0.254231	0.225	1.8175	2.155
K2O	0.91	0.35	0.38	0.55	0.315013	0.28	1.065	1.485
TiO2	6.25	4.84	4.02	5.04	1.125889	1.1135	7.21525	8.8855
P2O5	1.51	1.51	5.64	2.89	2.384457	2.065	6.6725	9.77
Sc	21.00	32.00	33.00	28.67	6.658328	6	41.5	50.5
Be	5.00	7.00	3.00	5.00	2	2	9	12
V	509.00	517.00	666.00	564.00	88.42511	78.5	709.25	827
Ba	727.00	470.00	305.00	500.67	212.6648	211	915	1231.5
Sr	551.00	372.00	918.00	613.67	278.3421	273	1144	1553.5
Y	48.00	75.00	118.00	80.33	35.30345	35	149	201.5
Zr	485.00	301.00	625.00	470.33	162.4972	162	798	1041
Cr	20.00	180.00	190.00	130.00	95.39392	85	312.5	440
Co	50.00	53.00	43.00	48.67	5.131601	5	59	66.5
Ni	90.00	130.00	80.00	100.00	26.45751	25	147.5	185
Cu	190.00	40.00	70.00	100.00	79.37254	75	242.5	355
Zn	140.00	160.00	280.00	193.33	75.71878	70	325	430
Ga	26.00	30.00	27.00	27.67	2.081666	2	31.5	34.5
Ge	2.00	2.00	3.00	2.33	0.57735	0.5	3.25	4
As	6.00	11.00	11.00	9.33	2.886751	2.5	14.75	18.5
Rb	25.00	32.00	17.00	24.67	7.505553	7.5	39.75	51
Nb	206.00	387.00	522.00	371.67	158.557	158	691.5	928.5
Mo	4.00	< 2	2.00	3.00	1.414214	1	5	6.5
Ag	1.50	1.50	2.10	1.70	0.34641	0.3	2.25	2.7
In	< 0.2	< 0.2	0.30	-	-	0	0.3	0.3
Sn	4.00	3.00	8.00	5.00	2.645751	2.5	9.75	13.5
Cs	0.90	3.80	1.00	1.90	1.646208	1.45	4.575	6.75
La	150.00	281.00	420.00	283.67	135.0198	135	553	755.5
Ce	340.00	576.00	1050.00	655.33	361.5872	355	1345.5	1878
Pr	38.50	60.20	111.00	69.90	37.21062	36.25	139.975	194.35
Nd	150.00	225.00	427.00	267.33	143.2701	138.5	533.75	741.5
Sm	26.40	38.50	70.70	45.20	22.89738	22.15	87.825	121.05
Eu	7.93	11.00	20.30	13.08	6.441167	6.185	24.9275	34.205
Gd	16.60	28.20	40.60	28.47	12.00222	12	52.4	70.4
Tb	2.30	3.60	5.90	3.93	1.823001	1.8	7.45	10.15
Dy	12.20	17.90	28.70	19.60	8.380334	8.25	35.675	48.05
Ho	2.00	2.90	4.60	3.17	1.320353	1.3	5.7	7.65
Er	4.80	7.60	11.40	7.93	3.312602	3.3	14.45	19.4
Tm	0.59	0.97	1.32	0.96	0.365103	0.365	1.6925	2.24
Yb	3.50	5.50	7.50	5.50	2	2	9.5	12.5
Lu	0.49	0.78	1.04	0.77	0.275136	0.275	1.3225	1.735
Hf	12.60	5.90	12.80	10.43	3.927255	3.45	17.875	23.05
Ta	13.70	9.50	18.50	13.90	4.503332	4.5	22.85	29.6
W	< 1	11.00	1.00	6.00	7.071068	5	16	23.5

Continuação...

Amostras	PGS-30B (2X)	PGS-21B (2X)	PGS-37B (2X)	Média	Desvio Padrão	IQR	Outlier	Valor Extremo
Tl	< 0.1	0.40	0.10	0.25	0.212132	0.15	0.55	0.775
Pb	15.00	49.00	30.00	31.33	17.03917	17	65	90.5
Th	21.50	49.40	43.80	38.23	14.75952	13.95	67.525	88.45
U	5.50	4.60	6.90	5.67	1.159023	1.15	7.925	9.65

Fonte: Autora

ANEXO E

Matrizes de correlação para o Domínio Granito Santo Ferreira (DGSF).

	SiO2	Al2O3	Fe2O3(T)	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5
SiO2	1.00									
Al2O3	0.09	1.00								
Fe2O3(T)	0.54	-0.75	1.00							
MnO	-0.82	-0.40	-0.31	1.00						
MgO	-0.38	-0.13	0.12	-0.10	1.00					
CaO	-0.52	0.02	-0.10	-0.01	0.97	1.00				
Na2O	-0.24	0.86	-0.73	-0.28	0.37	0.53	1.00			
K2O	0.18	0.83	-0.70	-0.15	-0.65	-0.51	0.46	1.00		
TiO2	-0.51	-0.55	0.32	0.25	0.88	0.82	-0.05	-0.89	1.00	
P2O5	-0.79	-0.39	-0.32	1.00	-0.15	-0.06	-0.30	-0.11	0.20	1.00

Fonte: Autora

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.00													
Ce	0.99	1.00												
Pr	0.99	0.96	1.00											
Nd	0.98	0.94	1.00	1.00										
Sm	0.94	0.88	0.96	0.96	1.00									
Eu	0.28	0.22	0.35	0.37	0.18	1.00								
Gd	0.93	0.88	0.94	0.95	1.00	0.09	1.00							
Tb	0.85	0.80	0.84	0.84	0.94	-0.16	0.97	1.00						
Dy	0.91	0.87	0.92	0.91	0.98	-0.01	0.99	0.99	1.00					
Ho	0.86	0.80	0.87	0.87	0.97	-0.05	0.98	0.99	0.99	1.00				
Er	0.90	0.85	0.91	0.91	0.98	-0.02	0.99	0.99	1.00	0.99	1.00			
Tm	0.91	0.86	0.91	0.91	0.98	-0.01	0.99	0.99	1.00	0.99	1.00	1.00		
Yb	0.89	0.84	0.90	0.90	0.98	-0.02	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
Lu	0.91	0.84	0.93	0.94	1.00	0.12	1.00	0.96	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00

Fonte: Autora

Matrizes de correlação para o Domínio Formação Passo Feio (DFPF).

	SiO2	Al2O3	Fe2O3(T)	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5
SiO2	1.00									
Al2O3	0.05	1.00								
Fe2O3(T)	-0.97	0.02	1.00							
MnO	-0.43	0.16	0.58	1.00						
MgO	-0.26	-0.69	0.24	0.07	1.00					
CaO	-0.84	-0.37	0.70	0.09	0.39	1.00				
Na2O	-0.58	-0.01	0.58	0.00	-0.30	0.44	1.00			
K2O	0.16	0.68	-0.24	-0.55	-0.66	-0.15	0.18	1.00		
TiO2	-0.86	0.10	0.81	0.36	-0.19	0.74	0.73	0.05	1.00	
P2O5	-0.86	0.00	0.85	0.57	-0.06	0.72	0.67	-0.17	0.92	1.00

Fonte: Autora

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.00													
Ce	0.99	1.00												
Pr	0.99	0.99	1.00											
Nd	0.99	0.99	1.00	1.00										
Sm	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00									
Eu	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99	1.00								
Gd	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	0.98	1.00							
Tb	1.00	0.99	1.00	1.00	0.99	0.98	1.00	1.00						
Dy	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	0.98	1.00	1.00	1.00					
Ho	0.99	0.99	1.00	0.99	0.99	0.98	1.00	1.00	1.00	1.00				
Er	0.99	0.99	0.98	0.98	0.98	0.96	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00			
Tm	0.97	0.95	0.95	0.94	0.94	0.91	0.96	0.96	0.96	0.97	0.99	1.00		
Yb	0.94	0.92	0.91	0.90	0.91	0.86	0.93	0.93	0.93	0.94	0.97	0.99	1.00	
Lu	0.90	0.88	0.87	0.86	0.86	0.81	0.90	0.89	0.89	0.91	0.94	0.98	0.99	1.00

Fonte: Autora

Matrizes de correlação para o Domínio Carbonatito Passo Feio (DCPF).

	SiO2	Al2O3	Fe2O3(T)	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5
SiO2	1.00									
Al2O3	0.98	1.00								
Fe2O3(T)	-0.87	-0.95	1.00							
MnO	-0.37	-0.54	0.78	1.00						
MgO	-0.97	-0.91	0.72	0.13	1.00					
CaO	-0.95	-0.87	0.66	0.05	1.00	1.00				
Na2O	0.89	0.96	-1.00	-0.75	-0.76	-0.71	1.00			
K2O	-0.03	0.16	-0.47	-0.92	0.27	0.34	0.42	1.00		
TiO2	0.38	0.55	-0.79	-1.00	-0.15	-0.07	0.76	0.91	1.00	
P2O5	-0.87	-0.95	1.00	0.77	0.73	0.68	-1.00	-0.46	-0.78	1.00

Fonte: Autora

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.00													
Ce	0.98	1.00												
Pr	0.98	1.00	1.00											
Nd	0.97	1.00	1.00	1.00										
Sm	0.97	1.00	1.00	1.00	1.00									
Eu	0.96	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00								
Gd	1.00	0.99	0.98	0.97	0.97	0.97	1.00							
Tb	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	1.00						
Dy	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	1.00	1.00					
Ho	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00				
Er	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00			
Tm	1.00	0.98	0.97	0.96	0.96	0.95	1.00	0.98	0.98	0.98	0.99	1.00		
Yb	1.00	0.98	0.97	0.97	0.97	0.96	1.00	0.99	0.98	0.98	1.00	1.00	1.00	
Lu	1.00	0.98	0.97	0.96	0.96	0.95	1.00	0.98	0.98	0.98	0.99	1.00	1.00	1.00

Fonte: Autora